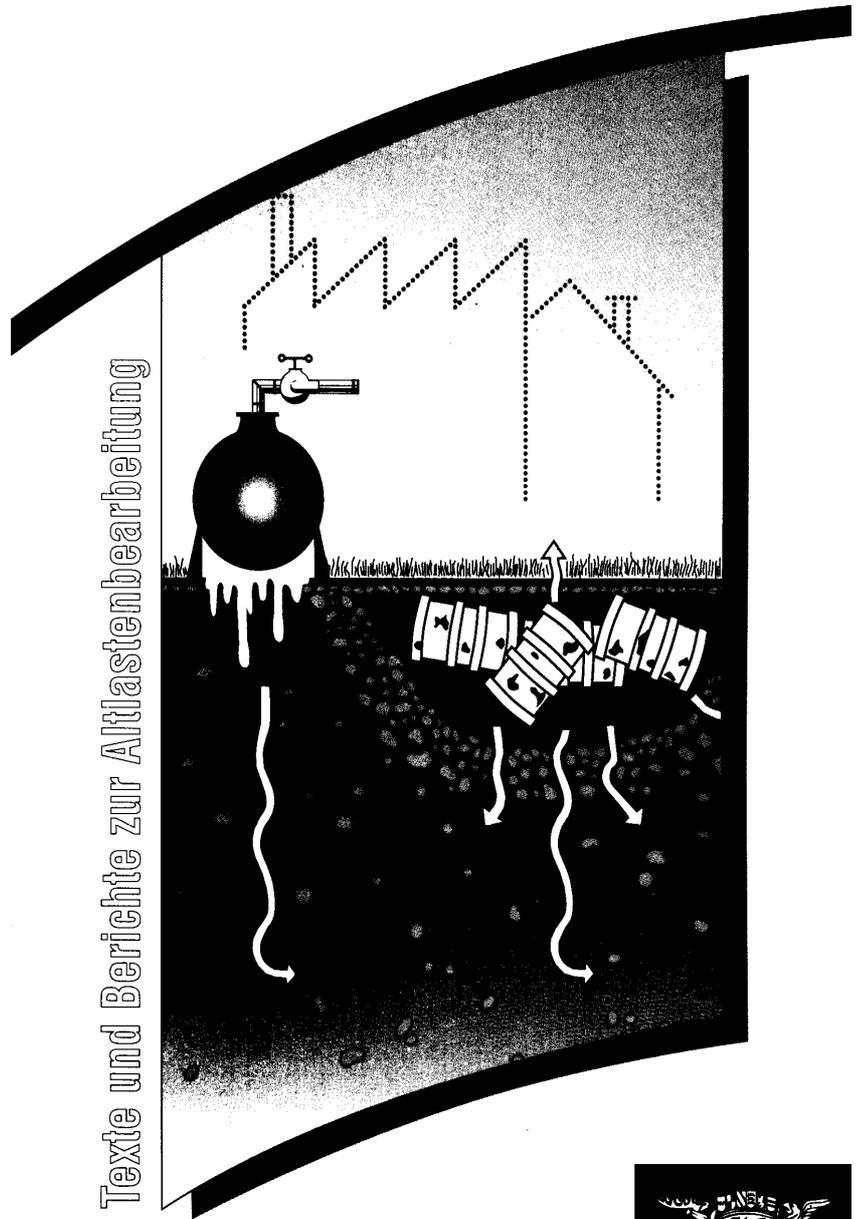


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

**Stoffbericht
Hexachlorcyclohexan (HCH)**

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

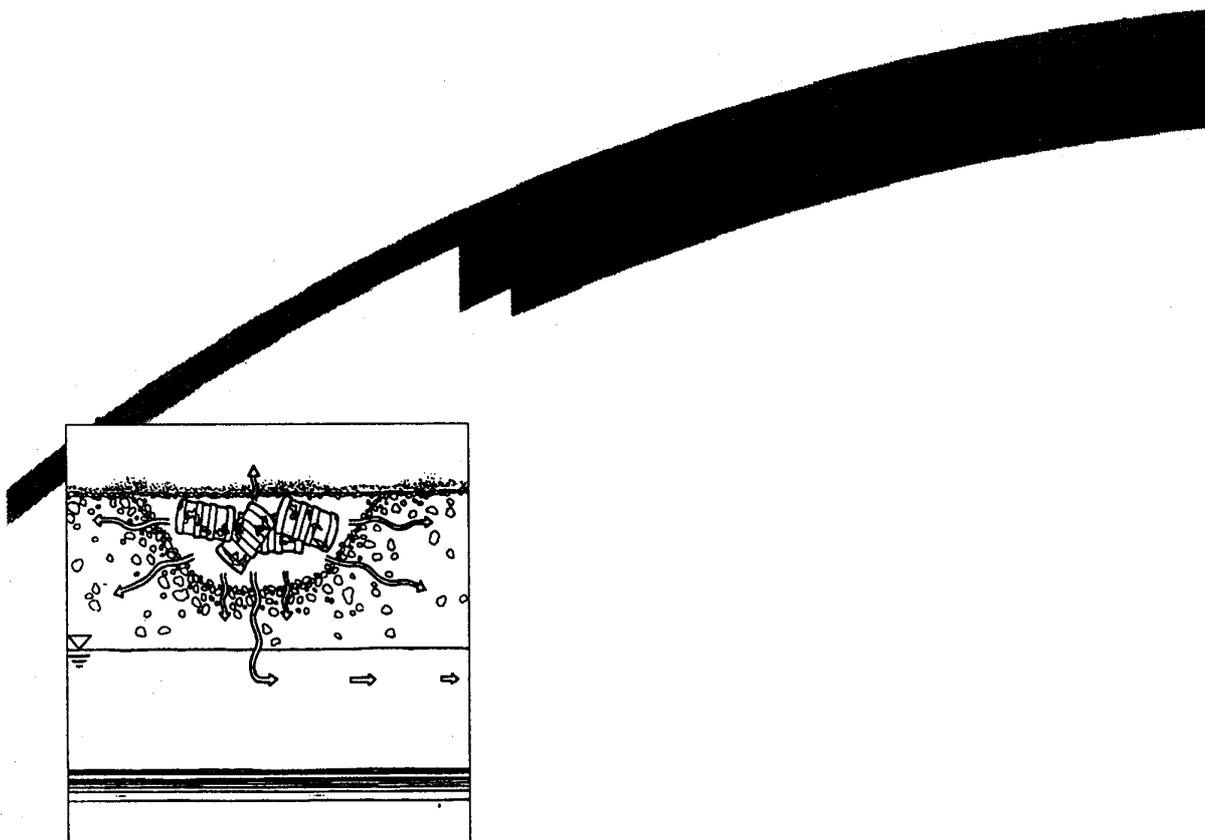


**BODEN
ABFALL
ALLASTEN**



**MINISTERIUM
FÜR UMWELT
UND VERKEHR**

Stoffbericht Hexachlorcyclohexan (HCH)



Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage

Karlsruhe 1993



Altlastenfachinformation im WWW

Impressum

Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe

Redaktion: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten
Referat 53 – Altlastenbewertung
Dr. Rolf Hahn

Verfasser: Dr. Heide Lore Fiedler
Michael Hub
Prof. Dr. Otto Hutzinger
Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie
Universität Bayreuth
95440 Bayreuth

Karlsruhe, Oktober 1993

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGEN	1
VORBEMERKUNG	3
1. STOFFIDENTIFIKATION	4
1.1 CHEMISCHE IDENTITÄT.....	4
1.2 PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN	8
1.3 BEGLEITSTOFFE IN DEN SYNTHESPRODUKTEN	11
2. PRODUKTION UND VERWENDUNG	13
2.1 HERSTELLER.....	13
2.2 PRODUKTIONSPROZESSE.....	14
2.3 PRODUKTIONSMENGEN	18
2.4 ANWENDUNGSGEBIETE.....	20
2.5 VERBRAUCHSMENGEN.....	21
2.6 ANWENDUNGSFORMEN.....	24
3. UMWELTKONTAMINATION	25
3.1 PUNKTFÖRMIGE QUELLEN	25
3.1.1 <i>Produktion von technischem HCH und Lindan</i>	25
3.1.2 <i>Formulierungsbetriebe</i>	26
3.1.3 <i>Holzbehandlungswerke</i>	27
3.1.4 <i>Kabelhersteller</i>	27
3.2 FLÄCHIGE QUELLEN.....	27
3.2.1 <i>Land- und Forstwirtschaft</i>	27
3.2.2 <i>Veterinärsektor</i>	28
3.2.3 <i>Haushaltsgebrauch</i>	29
3.2.4 <i>Holzschutz</i>	29
3.3 ZUSAMMENSCHAU.....	30
3.4 ISOMERISIERUNG	30
4. VORKOMMEN IN DER UMWELT	31
5. WIRKUNGEN AUF VERSCHIEDENE ORGANISMEN	38
5.1 AUFNAHME, METABOLISMEN UND WIRKUNGSMECHANISMEN	38
5.2 BIOAKKUMULATION.....	44
5.3 TOXIZITÄT	45
5.3.1 <i>Akute Toxizität</i>	45
5.3.2 <i>Chronische Toxizität</i>	50
5.3.3 <i>Kanzerogenität</i>	50
5.3.4 <i>Teratogenität und Embryotoxizität</i>	51
5.3.5 <i>Mutagenität</i>	51
5.3.6 <i>Wirkungen auf das Immunsystem</i>	52
6. ANALYTIK	53
6.1 PROBENVORBEREITUNG.....	53
6.2 NACHWEIS	55
7. ABIOTISCHER ABBAU	58
7.1 ABIOTISCHE ISOMERISIERUNG	58
7.2 HYDROLYSE	60
7.3 OXIDATION UND REDUKTION.....	61
7.4 PHOTOABBAU	62
7.5 THERMISCHE ZERSETZUNG.....	65

8. BIOABBAU	66
8.1 BIOLOGISCHE ISOMERISIERUNG	66
8.2 MIKROBIELLER ABBAU.....	71
8.2.1 <i>Abbau in Wasser und Sediment</i>	73
8.2.2 <i>Abbau im Boden</i>	74
8.3 ABBAU IN PFLANZEN	86
9. VERHALTEN IN DER UNGESÄTTIGTEN ZONE	89
9.1 VORKOMMEN IM BODEN	89
9.2 MOBILITÄT	95
9.2.1 <i>Volatilität</i>	95
9.2.2 <i>Sorption</i>	101
9.2.3 <i>Auswaschverhalten</i>	120
9.2.4 <i>Diffusion</i>	133
9.2.5 <i>Gebundene Rückstände</i>	135
9.3 PERSISTENZ	135
10. VERHALTEN IN DER GESÄTTIGTEN ZONE	139
10.1 VORKOMMEN IM GRUNDWASSER	139
10.2 SORPTION	141
10.3 VERLAGERUNG IM GRUNDWASSER.....	146
11. VERHALTEN IN MÜLLDEPONIEN	157
11.1 VORKOMMEN IN MÜLLDEPONIEN	157
11.2 ABFALLZUSAMMENSETZUNG, BEGLEITSUBSTANZEN, ABFALLMENGEN.....	159
11.3 MOBILITÄT	171
12. REINIGUNGS- UND SANIERUNGSMETHODEN	182
12.1 BODENDEKONTAMINATION.....	182
12.1.1 <i>Biologische Methoden</i>	182
12.1.2 <i>Nichtbiologische Verfahren</i>	191
12.2 ABWASSER- UND SICKERWASSERBEHANDLUNG	196
12.3 ABFALLBEHANDLUNG.....	204
12.3.1 <i>Deponierung</i>	204
12.3.2 <i>Biologische Verfahren</i>	205
12.3.3 <i>Physikalische und chemische Behandlung</i>	206
13. GRENZWERTE, GESETZE, REGELUNGEN UND EMPFEHLUNGEN	208
13.1 REGELUNGEN IN DER BUNDESREPUBLIK.....	208
13.2 REGELUNGEN IM AUSLAND.....	210
13.3 SCHUTZ- UND BEKÄMPFUNGSMAßNAHMEN, ERSTE HILFE (ECDIN, 1989).....	211
13.4 EMPFEHLUNGEN	213
14. ZUSAMMENFASSUNG	215
15. LITERATUR	216
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	233
TABELLENVERZEICHNIS	237
INDEXVERZEICHNIS	240

Abkürzungen

ADI	Acceptable Daily Intake
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DCB	Dichlorbenzol
DOC	Dissolved Organic Carbon
EC	Effektive Konzentration
ECD	Elektroneneinfangdetektor
ECDIN	European Communities Databank for Environmental Chemicals
ED	Effektive Dosis
ϵ	Extinktion
FG	Frischgewicht
FID	Flammenionisationsdetektor
foc	Organischer Kohlenstoffgehalt
GC	Gaschromatograph
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
k.A.	Keine Angaben
K _d	Freundlich-Adsorptionskoeffizient
K _{ow}	Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser
K _{oc}	Verteilungskoeffizient bezüglich organischem Kohlenstoffs
K _p	Verteilungskoeffizient Sorbent/Lösung
L	Lehm
LC	Letale Konzentration
LD	Letale Dosis
λ	Wellenlänge
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MCB	Monochlorbenzol
MS	Massenspektrometer
N	Freundlich-Konstante
n.b.	Nicht bestimmt
n.d.	Nicht detektierbar
NEL	No Effect Level
n.n.	nicht nachweisbar
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCCH	Pentachlorcyclohexen
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine/polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PCP-Na	Pentachlorphenol-Natrium
r	Regressionskoeffizient
R _d	Retardationsfaktor
R _f	Retentionsfaktor
S	Sand
SBR	Sequencing Batch Reactor
T	Torr
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure

t _{1/2}	Halbwertszeit
TCB	Trichlorbenzol
TCCH	Tetrachlorcyclohexen
TG	Trockengewicht
TOC	Total Organic Carbon
U	Schluff

Vorbemerkung

Das Verhalten von Hexachlorcyclohexan (HCH) in der Umwelt wird durch zahlreiche Parameter beeinflusst, die regional sehr unterschiedlicher Ausprägung sein können. Insbesondere auf dem Gebiet der Altlastensanierung und bei der damit verbundenen Frage nach der Mobilität von HCH in Boden und Grundwasser müssen viele Steuergrößen berücksichtigt werden.

Ziel dieser Studie kann es daher nicht sein, Szenarien in Bezug auf unterschiedliche Standorte durchzuspielen. Vielmehr wird das Verhalten der HCH-Isomere in seiner gesamten Breite, d.h. sowohl in der belebten als auch in der un belebten Umwelt, dargelegt. Die Studie soll eine Grundlage für standortgemäße Beurteilungen bilden.

Technisches HCH, das alle fünf HCH-Isomere (α , β , γ , δ , ϵ) enthält und Lindan, das überwiegend aus dem insektiziden γ -Isomer besteht, wurden und werden z.T. heute noch großflächig in der Land- und Forstwirtschaft eingesetzt.

Zusätzlich kommt es durch Produktionsrückstände aus der Lindanherstellung zu einer Kontamination der Umwelt. Dabei entstehen pro Tonne hergestellten Lindans etwa neun Tonnen nicht insektizid wirksame Abfallisomere, die früher oft unbedacht auf Kippen abgelagert wurden.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, das Gefährdungspotential der HCH-Isomere besser abschätzen und geeignete Schutzmaßnahmen ergreifen zu können.

1. Stoffidentifikation

1.1 Chemische Identität

1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (HCH) ist ein monocyclischer chlorierter Kohlenwasserstoff. Der Cyclohexanring liegt nicht planar, sondern in Sessel- oder Wannenform vor. Die Sesselform ist energieärmer und daher stabiler. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß statt der Wannenform die sogenannte Twistform wahrscheinlicher, weil energieärmer, ist. Hier soll zur Unterscheidung der Isomere jedoch nur auf die Sesselform (auch trans-Form genannt) eingegangen werden. Die Substituenten können entweder eine axiale (a) oder eine äquatoriale (e) Lage zur Ringebene einnehmen (Abbildung 1).

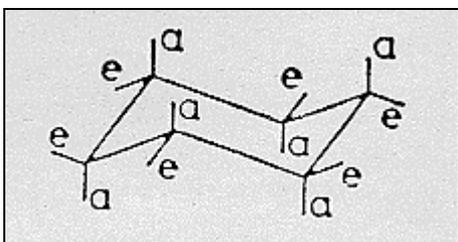


Abbildung 1: Darstellung des HCH in der Sesselform (Römpp, 1983)

Da es bei der Konfigurationsbezeichnung der HCH-Isomere üblich ist, nur die Chloratome zu nennen, werden unter der Annahme, daß immer die Sesselform vorliegt je nach Stellung dieser Atome acht Stereoisomere unterschieden (Abbildung 2).

Die griechischen Buchstaben unter den einzelnen Abbildungen geben die Notierung nach den Chemical Abstracts wieder. Zur Vereinfachung wird bei dieser Methode von einem planaren Ring ausgegangen. Die Substituenten liegen dann entweder oberhalb (α) oder unterhalb (β) des Rings (De Bruin, 1979; Römpp, 1983).

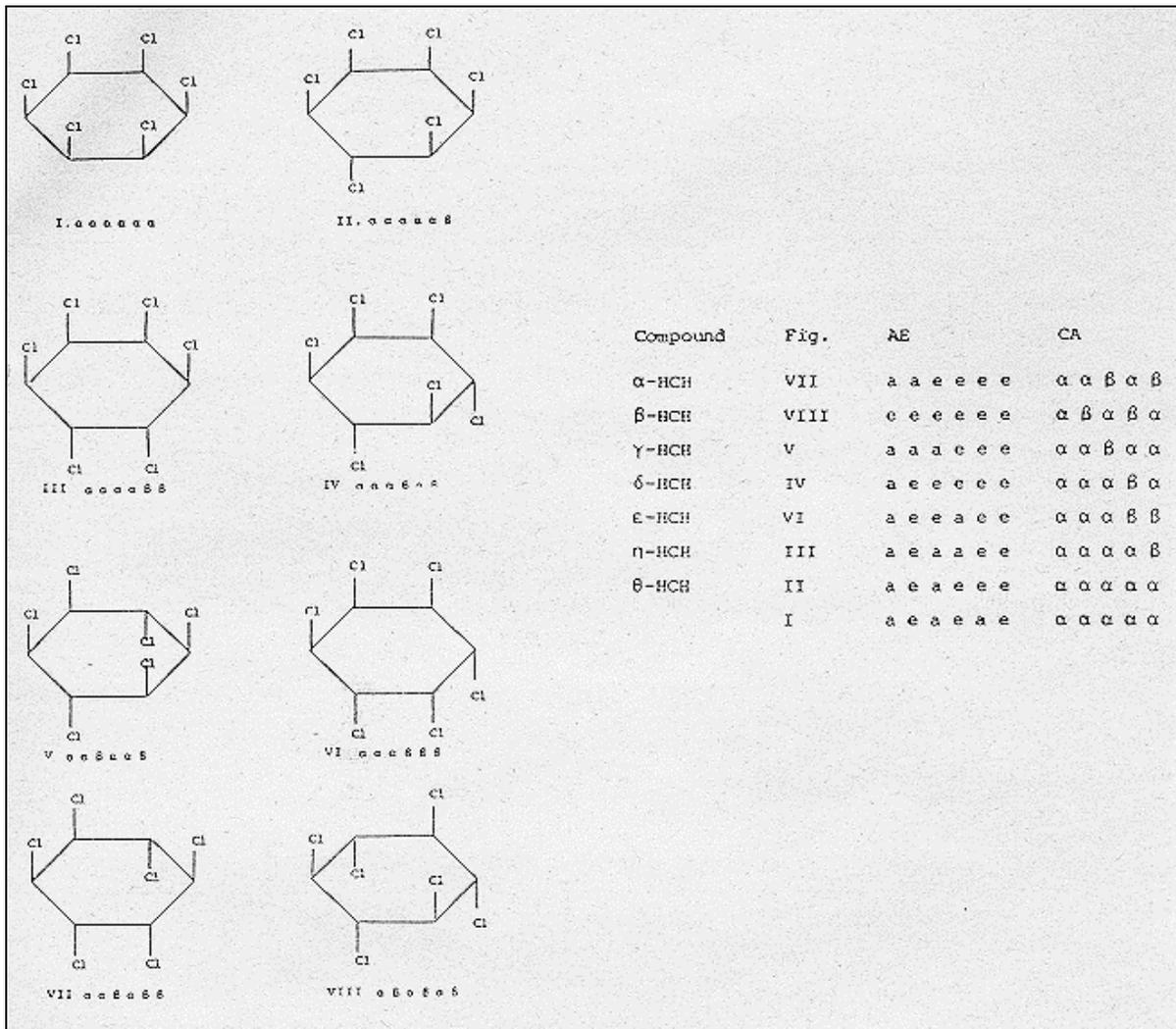


Abbildung 2: Stereoisomere des HCH (De Bruin, 1979)

Von den theoretisch möglichen Stereoisomeren sind lediglich fünf in nennenswerten - jedoch sehr unterschiedlichen - Mengen im technischen HCH enthalten (Tabelle 1).

Tabelle 1: Zusammensetzung von technischem HCH (DFG, 1982; Römpp, 1983; Schulze und Weiser, 1983)

α -HCH	65-70 %
β -HCH	7-20 %
γ -HCH	14-15 %
δ -HCH	6-10 %
ϵ -HCH	1-2 %
Heptachlorcyclohexan und Octachlorcyclohexan	bis 5 %

Die η - und θ -Isomere wurden nur im Labor synthetisiert. Als **Lindan** bezeichnet man das Produkt, in welchem γ -HCH (entspricht aaaaae) zu mindestens 99 % enthalten ist. Der Anteil des γ -HCH am technischen HCH beträgt lediglich 14-15 % (Demozay und Marechal, 1973a,b; De Bruin, 1979; DFG, 1982; Leber, 1983).

Daneben gibt es auch das sogenannte angereicherte HCH, das weder in Europa noch in den USA weiter produziert wird (Tabelle 2).

Tabelle 2: Zusammensetzung des angereicherten HCH (De Bruin, 1979)

α -HCH	22-23 %
β -HCH	2-4 %
γ -HCH	42-44 %
δ -HCH	19 %
ϵ -HCH	1 %
Heptachlorcyclohexan	9 %

Im folgenden wird lediglich auf die, für die Umwelt relevanten, Isomere α -, β -, γ -, δ - und ϵ -HCH eingegangen. Diese Isomere sind in Tabelle 3 identifiziert.

Tabelle 3: Chemische Identität des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan

Synonyme:	HCH, BCH, Benzolhexachlorid, HKhTsH (Rußland), HCCH, TBH, 666 (Dänemark)				
CAS-Nr. ¹ :	608-73-1				
EG-Nr. ¹ :	602-042-00-0				
ECDIN-Nr. ¹ :	0018400				
Summenformel:	$C_6H_6Cl_6$				
Molekulargewicht:	290,85				
Isomer:	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	ϵ-HCH
Anordnung der Chloratome:	aaaaee	eeeeee	aaaaee	aeeeee	aeaeae
CAS-Nr. ¹ :	319-84-6	319-85-7	58-89-9	319-86-8	6108-10-7
EG-Nr. ¹ :			602-043-00-6		
RTECS-Nr. ¹ :	GV3500000	GV4375000	GV4900000	GV4550000	
ECDIN-Nr. ¹ :	0006678	0006683	0006531	0006699	0362214

1: Die Erklärungen zu diesen Nummern sind Fiedler et al. (1990a), Kapitel 1.1, zu entnehmen.

Die Handelsnamen des Lindan sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Handelsnamen des Lindan (CAS, 1989; Witte et al., 1988; Quellmalz, 1988; Anonymus, 1987; IRPTC, 1983; EPA, 1979; Demozay, 1976a; IPS, 1982)

AAIindan	Exagama	Inexit	Nicochloran
Abavit	Forlin	Insektil	Novigam
Aficide	Gallogama	Isotox	Oktagam
Agrisert N	Gamacid	Jacutin	Paral
Agrocide	Gamaphex	Kokotine	Para-Weiß
Agronexa	Gamaterr	Kombi-Fusariol	Pedraczak
Aparasin	Gammalin	Kornitol-Amex	Perfektan
Aphtiria	Gamma-Betoxin	Kwell	Pfeico
Aplidal	Gamma-Streunex	Lendine	Pirox
Arbitex	Gammex	Lentox	Prodactic
Basiment	Gammexane	Lidenal	Quellada
BBH	Gammoxo	Lindafor	Rinal
Ben-Hex	Gaptox	Lindagam	Sang- γ
Bentox	Gartenstar	Lindagranox	SAREA
Benzagex	GEO	Lindamul	Schloß-Frisia
Bexol	Germisan	Lindan	Silvanol
Biltex	Gexane	Lindaterra	Streunex
C-B-Ho-Neu	Globol	Lindatox	Styx
Ceresan	Granotox	Lintox	Supra
Cortilan	Hexachloran	Lorexane	TAP
Cuprogam	Hexadow	Mux	Terrasan
Detia-Pflanzolt	Hexadrin	Mszycol	Tri-6
Detmol	Hexon	Nexa-Lotte	Verindal
Egesa	HGI	Nexit	
Eruzin	Hortex	Nexol	

1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der HCH-Isomere sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Technisches HCH ist eine weiße bis bräunlich gefärbte, kristalline Substanz. Es besitzt einen eigenartigen muffigen Geruch für den die höherchlorierten Komponenten (Hepta- und Octachlorcyclohexan) verantwortlich sein sollen (Demozay und Marechal, 1973b; DFG, 1982; Römpf, 1983). Das γ -Isomer ist für die insektizide Wirkung verantwortlich. Lindan stellt eine weiße Substanz dar, die aus monoklinen Kristallen besteht. Es ist praktisch geruchlos (DFG, 1982).

Die HCH-Isomere unterscheiden sich durch ihre räumliche und kristalline Struktur. Generell besitzen alle Isomere eine geringe Wasserlöslichkeit, wobei jedoch auffällt, daß γ -HCH und δ -HCH um ein Vielfaches besser löslich sind als α - und β -HCH. Letzteres ist wegen seiner symmetrischen Struktur völlig unpolar, wodurch auch seine stärkere Anreicherung in Fett im Vergleich zu den anderen Isomeren erklärt werden kann. α -, γ - und δ -HCH weisen dagegen höhere Werte für das Dipolmoment auf. Auch im Hinblick auf Dampfdruck und Schmelzpunkt verhält sich β -HCH sehr abweichend, so daß damit seine Sonderstellung unter den HCH-Isomeren noch stärker zur Geltung kommt (DFG, 1982; Eichler, 1983a).

HCH-Isomere sind ziemlich stabil gegenüber oxidativen und hydrolytischen Einflüssen sowie gegenüber Säuren. Unter dem Einfluß von Alkalien erfolgt Dehydrohalogenierung. β -HCH reagiert am langsamsten. Die thermodynamisch besonders begünstigte äquatoriale Stellung der 6 Cl-Atome verleiht ihm eine größere Stabilität (Eichler, 1983a).

γ -HCH ist die reaktivste Verbindung unter den vier genannten HCH-Isomeren. Die thermodynamische Stabilität nimmt in der Reihenfolge



zu (Eichler, 1983a). Lindan ist korrosiv gegenüber Aluminium und anderen Metallen (WHO, 1975; Anonymus, 1987). Im Wasser löst sich Lindan nur schlecht, in aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln dagegen gut.

Der Verteilungskoeffizient für Lindan zwischen Octanol und Wasser ($\log K_{OW}$) beträgt bei 22°C 3,2. Liegt das Octanol in Form einer Linse auf dem Wasser, so wurde ein $\log K_{OW}$ von 3,9 gemessen. Für einen Octanolfilm (1 nm) lag er gar bei 4,5 (Platford, 1981).

Die photochemischen, oxidativen und hydrolytischen Abbaureaktionen sowie das Verhalten unter Hitzeeinwirkung werden in Kapitel 7. ausführlich behandelt.

Tabelle 5: Physikalische und chemische Eigenschaften der HCH-Isomere

HCH					
Molekulargewicht	290,85 ^c				
Aggregatzustand	fest (kristallin) ^b				
Farbe	technisch: weiß bis bräunlich ^b				
Geruch	technisch: eigenartig muffig ^b				
Dichte (g/cm ³)	1,87 ^h				
	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH	ε-HCH
Konfiguration Chlor ^b	aaeeee	eeeeee	aaaeee	aeeeee	aeeeee
% in techn. HCH ^b	65-70	7-10	14-15	6-10	1-2
Kristallform ^w	monokline Prismen	kubisch (oktaedrisch)	monokline Kristalle	kristallin oder feine Blättchen	monokline Nadeln oder hexagon. Krist.
Farbe	weiß ^q		weiß ^{bnw}		
Schmelzpunkt (°C)	157,5-158,5 ^w	309 ^w ; 297 ^h	112,8 ^w	138-139 ^w ; 120 ^u	218,8 ^w
Siedepunkt (°C)	288 ^h (Zersetz.)	Sublimation ^h	323,85 ^d		
Dipolmoment (Debye) ^{abw}	2,22	0	2,8-3,6	2,17-2,32	0
Refraktionsindex n _D 20 ^w	1,60-1,626	1,630	1,60-1,635	1,576-1,674	1,00-1,635
Löslichkeit *in Wasser (mg/l)					
20°C	1,5 ^a	0,2 ^a	6 ^a ; 10 ^{efg}	9 ^a	
24°C			17,0 ⁱ		
25°C	2 ^k	0,24 ^k	7,8 ^k	31,4 ^k	
35°C			12 ^{nw}		
45°C			14 ^w		
*in org. Lösungsmitteln (g/100g) (20°C)					
Aceton ^w	13,9	10,3	43,5	71,1	33,2
Butanol ^w	1,6	0,7	4,4	19,4	2,4
Dieselöl ^w	1,5	0,3	4,1	9,2	

Diethylether ^W	6,2	1,8	20,8	35,4	3
Essigsäure ^W	4,2	1	12,8	25,6	
Essigsäureethyl- ester ^W	12,7	6,9	35,7	58,5	
Ethanol ^W	1,8	1,1	6,4	24,2	4,2
Benzol ^W	9,9	1,9	28,9	41,1	
Chloroform ^W	6,3	0,3	24	13,7	2
Cyclohexanon ^W	17,3	12,1	36,7	49,4	
Dioxan ^W	33,6	7,8	31,4	58,9	
Methanol ^W	2,3	1,6	7,4	27,3	3,7
i-Oktan ^a	12,7	6,9	35,7	58,5	
Petrolether (80- 100°C) ^W	1	0,2	2,9	3,2	0,3
Tetrachlorkohlen- stoff ^W	1,8	0,3	6,7	3,6	0,5
Toluol ^W	9	2,1	27,6	41,6	
Trichlorethylen ^W	3,7	0,3	14,7	7,6	
Xylol ^W	8,5	3,3	24,7	42,1	
Fettlöslichkeit (OECD), (g/kg), 37°C			186,01 °		
O/W- Verteilungskoeff. (log K _{ow})					
22°C			3,29		
- Oktanollinse auf H ₂ O			3,99		
- Oktanolmono- schicht			4,59		
25°C	3,81 ^P	3,80 ^P	3,72 ^P ; 3,3 ^{do}	4,14 ^P	
Dampfdruck (hPa)					
20°C	7,3 10 ⁻⁵ a	4,9 10 ⁻⁷ a	1,9 10 ⁻⁵ a		
	1,9 10 ⁻⁵ p	2,1 10 ⁻⁷ p	1,2 10 ⁻⁵ c	1,3 10 ⁻⁵ p	
			6,2 10 ⁻⁴ d		
			8,63 10 ⁻⁵ l		
			6,62 10 ⁻³ r		
30°C			9,6 10 ⁻⁵ m		

Dampfdichte ($\mu\text{g/l}$)	1,0 ^l		
Geruch	praktisch geruchlos ^{bw}		
Geruchsschwellenkonzentration (mg/l Wasser)	0,088 ⁱ	0,00032 ⁱ	12,0 ⁱ
Oberflächenspannung (mN/m), 20°C	71,3 ^d		
UV-Absorption			
λ_{max} (nm)	255 ^s		
ϵ_{max} ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	1 000 ^s		

Quellen

a) Eichler, 1983a; b) DFG, 1982; c) Römpp, 1983; d) Schmidt-Bleek et al., 1982; e) Friesel et al., 1987; f) WHO, 1975; g) Platford, 1981; h) Verschueren, 1977; i) Verschueren, 1983; j) IRPTC, 1983; k) Weil et al., 1974; l) Jury et al., 1983; m) Spencer und Farmer, 1980; n) Anonymus, 1987; o) Rippen, 1988; p) EPA, 1979; q) De Bruin, 1979; r) Sewekow, 1983; s) Beard, 1987; t) Block und Newland, 1975; u) Anonymus, 1970; v) IPS, 1982; w) Demozay und Marechal, 1973 b

1.3 Begleitstoffe in den Syntheseprodukten

Technisches und angereichertes HCH bestehen zu unterschiedlichen Anteilen aus den fünf HCH-Isomeren (vgl. Tabellen 1 und 2).

Daneben enthalten beide Produkte auch höher chlorierte Verbindungen wie Hepta- und Octachlorcyclohexan. Obwohl die Reaktionsbedingungen so gewählt sind, daß eine Substitution weitgehend unterdrückt wird, entstehen bei der Synthese von technischem HCH zu etwa 1 % chlorierte Benzole (De Bruin, 1979).

Im HCH des Werkes Hamburg-Moorfleet konnten die in Tabelle 6 aufgelisteten Tetrachlordibenzo-p-dioxin (Cl_4DD)-Konzentrationen gefunden werden (Fiedler und Hutzinger, 1988).

Tabelle 6: Cl_4DD in HCH-Proben (1984) des Werkes Hamburg-Moorfleet (Fiedler und Hutzinger, 1988)

	2,3,7,8- Cl_4DD ($\mu\text{g/kg}$)	gesamt Cl_4DD ($\mu\text{g/kg}$)
Technisches HCH	13	67
δ -HCH ¹	5	56
α -HCH ²	1,1	67

¹ aus der Lindanproduktion

² aus der Schmelzapparatur (2,4,5-T-Produktion)

Obwohl Lindan von der FAO als das Produkt mit einem γ -HCH-Gehalt von wenigstens 99 % definiert wurde, weist das heutige Lindan einen höheren Reinheitsgrad auf (De Bruin, 1979):

γ -HCH 99,5-99,8 %

α -HCH 0,5-0,2 %

In dem an der Universität Bayreuth untersuchten Lindan konnten keine PCDD/PCDF nachgewiesen werden (NATO, 1988a).

2. Produktion und Verwendung

2.1 Hersteller

Unmittelbar nach dem 2. Weltkrieg begann man in Deutschland mit der Herstellung des technischen HCH zur Schädlingsbekämpfung bei den Firmen E. Merck in Darmstadt, C.H. Boehringer Sohn in Ingelheim und anderen (Leber, 1983).

Das Werk Hamburg-Moorfleet gehört seit 1923 zum Boehringer-Konzern. Im Jahre 1951 begann dort die Produktion von Schädlingsbekämpfungsmitteln mit der Herstellung von HCH. Wenig später wurde auch Lindan aus dem technischen HCH isoliert (vgl. Kap 2.2) (Bürgerschaft Hamburg, 1985; Jürgens et al., 1988; Sievers und Friesel, 1988). Die Firma Merck hat Lindan im Werk Gernsheim hergestellt (Hess. Minister AUS, 1985; Hess. Minister UE, 1986; Fiedler und Hutzinger, 1988). Nachdem im Jahre 1972 das Werk Gernsheim geschlossen wurde, gab es in der Bundesrepublik nur noch einen Lindanproduzenten (Boehringer-Ingelheim im Werk Hamburg) (De Bruin, 1979; DFG, 1982). Im Juni 1984 mußte das Werk Moorfleet aufgrund von Überschreitungen der Emissionsgrenzwerte für 2,3,7,8-Cl₄DD geschlossen werden (Jürgens et al., 1988).

Einer **ECDIN-Datenbank**abfrage zufolge (ECDIN, 1989) gibt es in der EG folgende Lindan-Produzenten:

- Protex (Belgien)
- Rhône Poulenc (Frankreich)
- Sarpap (Frankreich)
- BASF Ludwigshafen (Bundesrepublik)
- Celamerck Ingelheim (Bundesrepublik)

(Anmerkung: Celamerck ist die Kurzbezeichnung für die 1972 von Boehringer-Ingelheim (50 %) und Merck (50 %) gegründete Celamerck GmbH & Co.KG (Römpp, 1983)).

Die Diskrepanz dieser Angaben, was die bundesdeutschen Hersteller betrifft, gegenüber den eingangs gemachten, bedürfte weiterer Klärung.

Weitere Hersteller für Lindan sind ICI, Drexel, Inquinosa, Chevron und die Chemie Linz (Anonymus, 1987). Als Bezugsquellen (d.h. Hersteller und/oder Lieferfirmen) für Lindan und Lindanpräparate gibt Römpp (1983) folgende Firmen an:

BASF, Bayer, Boehringer-Ingelheim, Celamerck, Chemie Linz, Fluka, Helm, Merck, Rhône-Poulenc und Serva

Der französische Produzent Rhône-Poulenc unterhält zwei Werke. Das eine, in St. Auban (100 km von Marseille) gelegen, synthetisiert das technische HCH, welches in dem zweiten Werk (Pont-de Claix, südlich von Grenoble) zu Lindan, Trichlorbenzol und Salzsäure weiterverarbeitet wird. In Spanien gibt es zwei Lindanfabriken, eine in Amorebieta bei Bilbao, die

andere in Sabinanigo in den südlichen Pyrenäen. Auf dem Gebiet der DDR wurde Lindan in Bitterfeld und einem weiteren Werk nahe Magdeburg hergestellt (De Bruin, 1979).

Weitere Lindanproduktionsstätten liegen in (De Bruin, 1979):

- Südpolen (Jaworzno)
- Jugoslawien (Skopje)
- Rumänien (Rimnicu Vâlcea)
- UdSSR (vermutet)
- Ungarn (Budapest)

Bereits geschlossene Produktionsanlagen für technisches oder angereichertes HCH sowie für Lindan sind folgende (De Bruin, 1979):

- BRD (Ludwigshafen, schon längere Zeit geschlossen)
- Niederlande (nahe Amsterdam)
- Niederlande (nahe Hengelo)
- Frankreich (Huningue (Hünigen) bei Basel)
- Frankreich (Bergerac)
- Großbritannien

Während es in den USA im Jahre 1959 noch 16 HCH-Produzenten gab, waren es im Jahre 1962 nunmehr drei (Schulze und Weiser, 1983).

2.2 Produktionsprozesse

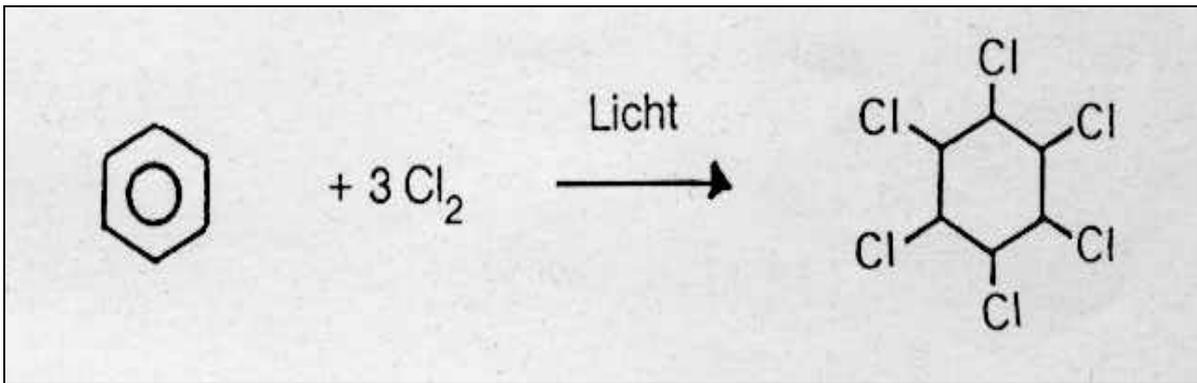
Bereits im Jahre 1825 hat Faraday in den Philosophical Transactions berichtet, daß HCH aus Benzol und Chlor gebildet wird. Fast ein Jahrhundert später, im Jahre 1912, gelang van der Linden die Isolierung von α -, β -, γ - und δ -HCH aus dem Isomerengemisch des technischen HCH. Ihm zu Ehren wurde später das allein insektizid wirksame γ -Isomer "Lindan" genannt (Demozay und Marechal, 1973a; Leber, 1983; Römpp, 1983; Schulze und Weiser, 1983).

In den Jahren 1947 und 1948 wurde die Technologie zur Anreicherung von γ -HCH zur Herstellung von Lindan entwickelt. Mit der breiten Einführung des Lindan war allerdings ein großes Problem verbunden. Da das technische HCH nur maximal 15 % γ -HCH enthält und letzteres nicht quantitativ isoliert werden kann, fielen bei der Herstellung jeder Tonne Lindan rund neun Tonnen nicht insektizid wirksame Abfallisomere an. Daher begann man im Jahre 1950 mit der Entwicklung einer Technologie zur Verwertung dieser Abfälle. Die Methode besteht darin, die Abfallprodukte durch Thermolyse in ein Gemisch von Trichlorbenzolen umzuwandeln, die ihrerseits wieder als Ausgangsstoffe für viele andere Chemikalien (insbesondere Pflanzenschutzmittel) dienen (Leber, 1983).

Bei der Herstellung von HCH und Lindan sind also drei Prozesse zu berücksichtigen:

- Darstellung von technischem HCH
- Isolierung von Lindan
- Aufarbeitung der HCH-Produktionsrückstände.

Technisches HCH wird über additive Chlorierung von Benzol dargestellt:



Dazu wird Chlor in einem Überschuß von Benzol gelöst und diese Lösung in einem Photoreaktor einer intensiven Lichtquelle mit hohem UV-Anteil ausgesetzt. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen und Fernhalten katalytisch wirkender Verunreinigungen, wie z.B. Eisen, wird eine Substitution praktisch ausgeschlossen. Die so erhaltene Substanz wird gewaschen und getrocknet und wurde früher als technisches HCH vertrieben oder zu einem höherprozentigen Produkt umgearbeitet (Demozay und Marechal, 1973a; DFG, 1982; Leber, 1983; Schulze und Weiser, 1983).

In Abbildung 3 ist die Materialbilanz einer Anlage zur Herstellung von HCH wiedergegeben.

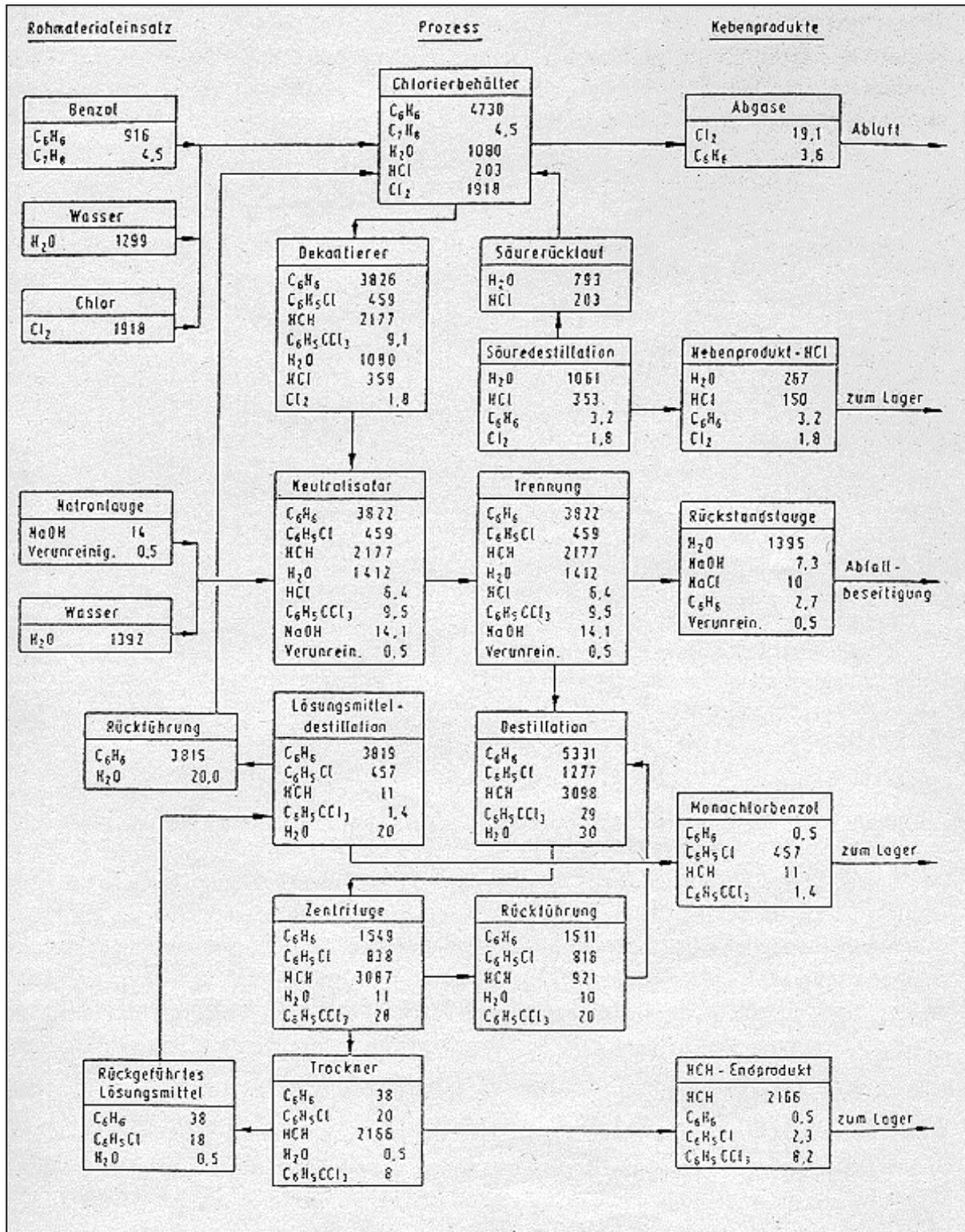


Abbildung 3: Materialbilanz einer Anlage zur Herstellung von HCH im kontinuierlichen Betrieb (Vilbrandt und Dryden, 1959, entnommen aus Schulze und Weiser, 1983)

Zur Isolierung des Lindan wird das technische HCH mit Methanol extrahiert, in dem sich das γ -Isomer fast vollständig löst. Aus der Lösung wird Lindan auskristallisiert und über weitere Kristallisationsprozesse der gewünschte Reinheitsgrad von >99,5 % γ -HCH erzielt. Mit Salpetersäure kann der Wirkstoff in noch höherem Maße geruchlos gemacht werden (Demozay und Marechal, 1973a; DFG, 1982) (Abbildung 4).

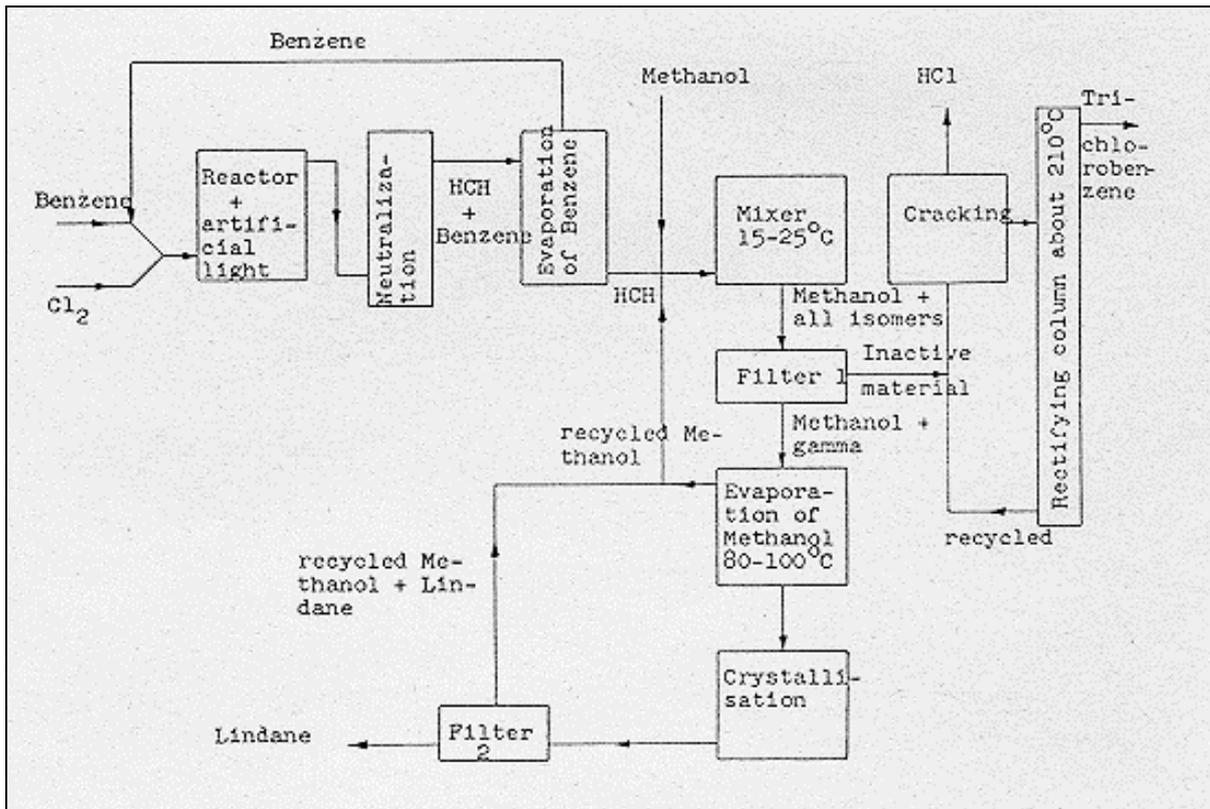


Abbildung 4: Synthese und Isolierung von Lindan (Demozay und Marechal, 1976b)

Wie bereits angesprochen, wird das bei der Lindanproduktion anfallende Isomerengemisch (vornehmlich α -, β - und δ -HCH) nicht mehr einfach auf Halden gekippt, sondern seit etwa 1973 in einem pyrolytischen Prozeß aufgearbeitet. Dabei werden die HCH-Isomere unter Dehydrohalogenierung zu Trichlorbenzolen, hauptsächlich 1,2,4-Trichlorbenzol (60-75 %), und Salzsäure umgewandelt. Das Trichlorbenzol wird durch Destillation gereinigt und dient als Lösungsmittel oder Ausgangsprodukt für verschiedene chemische Reaktionen (De Bruin, 1979; DFG, 1982).

Probleme bei der Thermolyse bereitet das β -HCH aufgrund seiner Molekülstruktur; alle Chlor-Substituenten nehmen äquatoriale Lage zur Ringebene ein. Daher reagiert es etwa 7 000mal langsamer als die anderen Isomere und es ist besondere Vorsicht geboten, damit das β -HCH vollständig dehydrohalogeniert wird (De Bruin, 1979).

Den Produktionsprozeß der Firma Boehringer im Werk Hamburg-Moorfleet stellt Abbildung 5 dar.

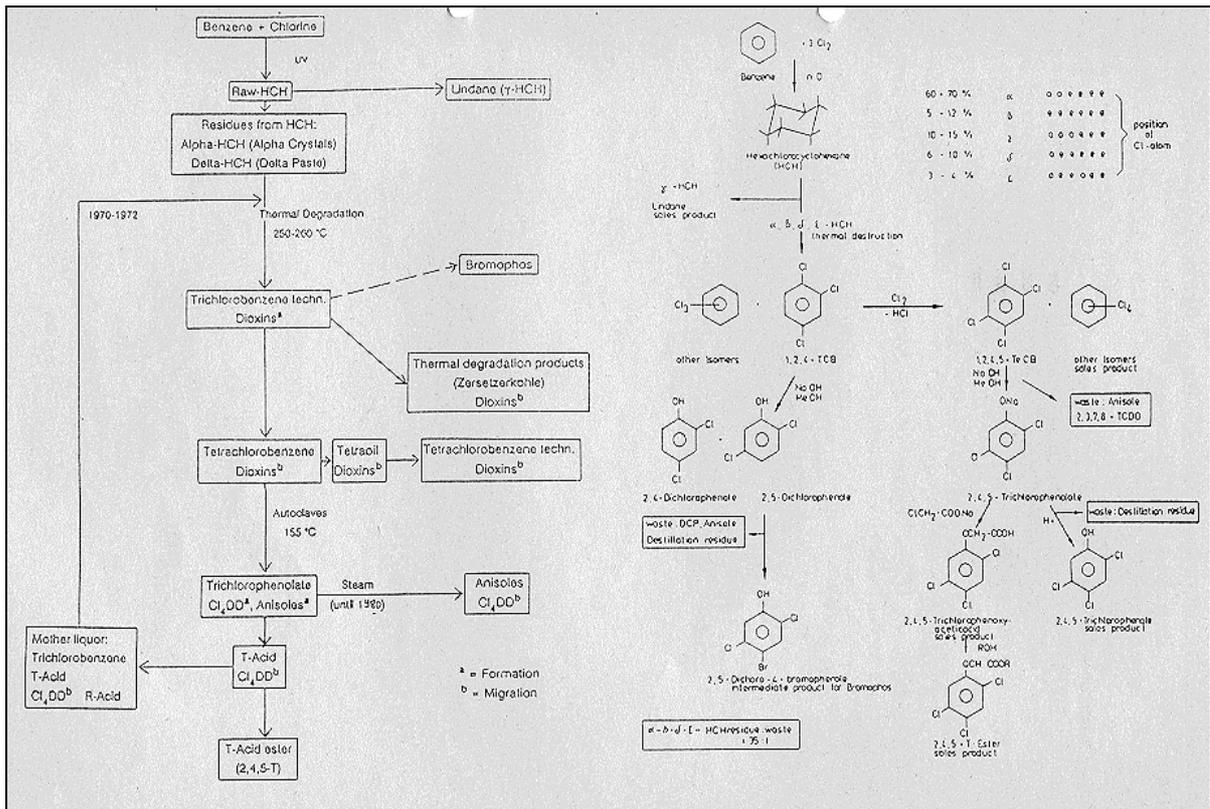


Abbildung 5: Produktionsprozess im Werk Hamburg-Moorfleet (Bürgerschaft Hamburg, 1985; Jürgens und Roth, 1987; NATO, 1988b)

Zunächst (1951) wurde in diesem Werk technisches HCH produziert, wenig später auch Lindan, welches durch weitere Trennschnitte aus dem technischen HCH isoliert werden konnte. Die dabei zu ca. 85 % anfallenden Abfallisomere wurden auf dem Betriebsgelände gelagert. 1953 begann man sich um das Recycling der α -Kristalle und δ -Paste, wie diese Produktionsrückstände auch genannt werden, zu bemühen. Die thermische Zersetzung der HCH-Isomere führte zu 75 %igem 1,2,4-Trichlorbenzol, das ab 1954 die Grundlage für die Produktion von 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) und ab 1969 zusätzlich für die Herstellung von 2,5-Dichlor-4-bromphenol bildete (Grüneberg, 1984; Grüneberg et al., 1984; Bürgerschaft Hamburg, 1985; Jürgens und Roth, 1987; Jürgens et al., 1988; Sievers und Friesel, 1988; NATO, 1988b).

Im Werk Gernsheim arbeitete die Firma Merck die Rückstände aus der Lindanproduktion zeitweilig über ein ähnliches Verfahren wie in Hamburg zu Trichlorbenzol auf (Hess. Minister AUS, 1985; Hess. Minister UE, 1986; Fiedler und Hutzinger, 1988).

2.3 Produktionsmengen

In Frankreich, der Bundesrepublik Deutschland, Spanien und Japan werden insgesamt ca. 5 500 t Lindan pro Jahr hergestellt (Stand 1980). Dazu muß ungefähr die 10fache Menge an technischem HCH produziert werden (vgl. Kapitel 2.2). Allein in Frankreich und in der Bundesrepublik wurden im Jahre 1979 etwa 42 300 t HCH synthetisiert woraus 3 700 t Lindan isoliert wurden (De Bruin, 1979).

Technisches HCH wird in zahlreichen Ländern produziert und als solches oder nach Anreicherung des γ -HCH-Gehaltes in den Handel gebracht. Zu diesen Ländern gehören Rumänien, die UdSSR, Polen, Mexiko, Brasilien, die Republik Südafrika, die Türkei, Pakistan, Indien und die Volksrepublik China. Die in diesen Ländern produzierten HCH-Mengen dürften insgesamt in der Größenordnung von 200 000 t/a liegen (Leber, 1983).

Für die **Bundesrepublik** ergibt sich für das Jahr 1979 folgende Aufstellung (in Tonnen) (De Bruin, 1979):

Technisches HCH:	Produktion	15 300
	Industrieverbrauch	15 300
Lindan:	Produktion	1 700
	Import	70
	Export	1 220
	Saldo	550
	Industrieverbrauch	115
	Formulierung	435
	davon für Export und für Verwendung im In- land	255 180

Die im Inland und Ausland produzierten HCH- und Lindanmengen sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7: Produktion von HCH und Lindan

Land	Jahr	HCH Menge (t/Jahr)	Lindan Menge (t/Jahr)	Zitat
BRD	1974		600	ECDIN, 1989
BRD	1979	15 300	1 700	De Bruin, 1979
BRD	1983	12 000	1 500	Schulze und Weiser, 1983
EG	1979		2 500	ECDIN, 1989
EG (ohne Spanien)	1979	42 300	3 700	De Bruin, 1979
EG	1984		1 000	ECDIN, 1989
Großbritannien	1974		1 200	ECDIN, 1989
Spanien	1979		1 000	De Bruin, 1979
Frankreich	1979	27 000	3 000	De Bruin, 1979
USA	1963	3 100		Schulze und Weiser, 1983
USA	1976	500-2 000		Schulze und Weiser, 1983
Japan	1960	15 400		Schulze und Weiser, 1983
Japan	1968	46 000		Schulze und Weiser, 1983
Indien	1983	41 000		Sundaresan et al., 1983

2.4 Anwendungsgebiete

Die insektiziden Eigenschaften des technischen HCH wurden erstmals 1935 von Bender in einer Patentschrift erwähnt. Eingehender untersuchte dann Dupire im Jahre 1940 die insektizide Wirksamkeit des technischen HCH. Der Wirkstoff wurde das erste Mal zur Bekämpfung des Kartoffelkäfers eingesetzt (Leber, 1983). Im Jahre 1942 wies Stade das γ -HCH als das einzige insektizid wirksame Isomer des technischen HCH aus (Leber, 1983).

Nach dem 2. Weltkrieg wurde technisches HCH zunächst vorwiegend zur Bekämpfung von Kartoffelkäfern, Borkenkäfern im Forst und Ektoparasiten eingesetzt. In den folgenden Jahren wurden die Anwendungsgebiete auf die Kontrolle von Bodeninsekten, des Rapsglanzkäfers sowie von Obst- und Gemüseschädlingen erweitert (Leber, 1983).

Nachdem die großtechnische Isolierung des γ -HCH gelungen war, begann bereits 1950 die breite Einführung von Lindan in der Landwirtschaft, wobei das technische HCH und angereicherte Produkte mehr und mehr verdrängt wurden (Leber, 1983).

Technisches HCH fand jedoch weiterhin Verwendung im Forst und Holzschutz sowie in der Veterinärmedizin. In den Jahren 1974 bis 1978 wurde in der Bundesrepublik die Anwendung von technischem HCH im Forst, in der Landwirtschaft und im veterinärmedizinischen Bereich verboten. In der Bundesrepublik wurde HCH nun ausschließlich zur Produktion von Lindan hergestellt (DFG, 1982).

γ -HCH wirkt als Fraß-, Atem- und Berührungsgift gegen Insekten. Schon die winzige Menge von 10^{-12} g wirkt auf eine Fliege tödlich und ca. 3 g können eine Tonne Heuschrecken töten. Von den vielen Anwendungsmöglichkeiten haben sich einige als besonders bedeutend herauskristallisiert (DFG, 1982; Römpp, 1983):

Wegen seiner guten Wirkung gegen Käfer ist die Bekämpfung des Kartoffelkäfers und auch des Rapsglanzkäfers ein wichtiges Einsatzgebiet für Lindan. Das gleiche gilt für die Kontrolle von Borken- und Rüsselkäfern im Forst. Während Lindan von behandelten Pflanzen im allgemeinen schneller verschwindet, bleibt es in der Rinde von Bäumen längere Zeit wirksam. Auch im Holzschutz, wo dem Befall durch holzerstörende Käferlarven vorgebeugt werden soll, findet Lindan Verwendung.

Ein weiteres Hauptanwendungsgebiet ist die Bekämpfung von Bodenschädlingen wie Drahtwürmern, Engerlingen, Moosknopfkäfern, u.a.. Während die beiden erstgenannten in vielen Kulturen auftreten, ist der Moosknopfkäfer ein Schädling im Rübenanbau.

Bedeutung hat auch die Bekämpfung von Ektoparasiten an nicht laktierenden Haustieren, insbesondere Rüdemilben an Schafen sowie Flöhe und Läuse an Schafen, Rindern und Schweinen. Am Menschen wird Lindan gegen parasitäre Hautkrankheiten angewendet.

In anderen europäischen Ländern wird Lindan in den genannten Einsatzgebieten verwendet, wobei der Schwerpunkt auf der Bekämpfung von Bodeninsekten liegt.

Als wichtige zusätzliche Anwendungen sind im außereuropäischen Ländern die Bekämpfung von Wanzen im Kakao, Käfern im Kaffee, Vorrats- und Hygieneschädlingen, stengelbohrenden Raupen im Reis sowie Termiten, Ameisen und Heuschrecken zu nennen (DFG, 1982; Leber, 1983). Auch technisches HCH wird beispielsweise in Indien noch in großen Mengen eingesetzt, da es billig herzustellen ist (De Bruin, 1979; Sundaresan et al., 1983).

Ursprünglich wurde Lindan weitverbreitet zur Behandlung von Obst, Gemüse und anderen Kulturpflanzen vor der Ernte eingesetzt. Auf Stein-, Kern-, Citrus- und Beerenfrüchten wird Lindan kaum noch eingesetzt und auch die Behandlung anderer Pflanzen wurde in Europa und Nordamerika weitgehend eingestellt, in anderen Ländern aber beibehalten (WHO, 1975).

Lindan fand daneben noch Verwendung in Lagerhäusern, in insektiziden Sprays und anderen Mitteln im Haushalt und zur Bekämpfung von Mückenlarven (Moskitos) in stehenden Gewässern. Auch elektrische Leitungen werden mit Lindan behandelt, um sie vor Termitenfraß zu schützen. Solche Kabel werden allerdings in der Bundesrepublik nur für den Export hergestellt (Demosay, 1974a; De Bruin, 1979; Anonymus, 1987).

Eine detaillierte Übersicht über die Verwendung von Lindan gegen Schädlinge auf den Gebieten:

Ackerbau	Saatgutbehandlung
Gemüsebau	Heuschreckenbekämpfung
Obstbau	Holzschutz, Termiten- und
Weinbau	Ameisenbekämpfung
Genußmittelpflanzen	Vorrats- und Materialschutz
Gartenbau (Zierpflanzen)	Raumentwesung (Lager- und Arbeitsräume)
Grünland und Futterpflanzen	Allgemeine Hygiene
Forstwirtschaft	Tierhygiene
Bodenbehandlung	

geben Demozay und Marechal (1973c) und Demozay (1974a).

2.5 Verbrauchsmengen

In der Bundesrepublik werden jährlich (1979/80) etwa 290 t Lindan angewendet. Davon entfallen rund:

150 t	auf die Landwirtschaft
26 t	auf den Forst
4 t	auf die Veterinärmedizin
110 t	auf den Holzschutz

Der Lindan-Verbrauch in der EG beläuft sich auf etwa 1 500 t pro Jahr. Es gibt jedoch auch andere Angaben (vgl. Tabelle 8). Hiervon werden über 80 % in der Landwirtschaft, 10 % im Holzschutz und etwa 5 % im veterinärmedizinischen Bereich verwendet (Leber, 1983).

Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die verbrauchten HCH- und Lindanmengen. Die Lindan-Aufwandmengen für verschiedene Anwendungsgebiete zeigt Tabelle 9.

Tabelle 8: Lindan- und HCH-Verbrauch

Land	Jahr	Bemerkung	HCH Menge (t/a)	Lindan Menge (t/a)	Zitat
BRD	1979/80	Gesamt		290	Leber, 1983
		Landwirtschaft		150	Leber, 1983
		Forst		26	Leber, 1983
		Veterinärmedizin		4	Leber, 1983
		Holzschutz		110	Leber, 1983
	1982			250	Römpp, 1983
Bayern	1978-82			0,05	Haberer et al., 1988a
EG	1974			900	ECDIN, 1989
	1977	Landwirtschaft		2 008	De Bruin, 1979
	1977	Veterinärmedizin		10	De Bruin, 1979
	1977	Haushalt		2	De Bruin, 1979
	1979	Holzschutz		204	De Bruin, 1979
	1979	Elektrokabel		4	De Bruin, 1979
	1979/80			1 500	Leber, 1983
	1984			500	ECDIN, 1989
Niederlande	1977	Landwirtschaft		24	De Bruin, 1979
Dänemark	1979	Landwirtschaft		5	De Bruin, 1979
DDR	1977	Landwirtschaft		175	De Bruin, 1979
Frankreich	1977	Landwirtschaft		1 125	De Bruin, 1979
Italien	1975	Landwirtschaft		425	De Bruin, 1979
Großbritannien	1977	Landwirtschaft		240	De Bruin, 1979
USA	1980			363	ECDIN, 1989
	1982			181	ECDIN, 1989
	1984			272	ECDIN, 1989
	1986			317	ECDIN, 1989
Tschechoslow.	1969/70			163	Agthe, 1983
	1975			107	Agthe, 1983
	1976			91	Agthe, 1983
	1977			44	Agthe, 1983
Ungarn	1969/70		11 395		Agthe, 1983
	1975		1 863		Agthe, 1983

	1976	1 987		Agthe, 1983
	1977	1 323		Agthe, 1983
Polen	1969/71	252		Agthe, 1983
	1975	178	306	Agthe, 1983
	1976	2	277	Agthe, 1983
	1977		198	Agthe, 1983
Türkei		1 093	62	Agthe, 1983
		2 578	17	Agthe, 1983
		181	109	Agthe, 1983
Indien	1969/71	29 608		Agthe, 1983
	1975	24 298		Agthe, 1983
	1976	23 950		Agthe, 1983
	1977	28 880		Agthe, 1983
	1983	41 000		Sundaesan et al.,1983

Tabelle 9: Lindanaufwandmengen für verschiedene Anwendungen (IRPTC, 1983)

Formulierung (% Lindan)	Menge	Zweck
Saatgutpuder (90 %)	0,2-0,4 kg/Zentner	Saatbeize
Öl-Lösung (0,7 %)	15-20 l/ha	Obstbäume, Mais
Granulat (4 %)	50 kg/ha	Bodenbehandlung bei Klee, Luzerne und Baumwolle
Öl-Lösung (16 %)	keine Angaben 1,5 kg/ha (0,8-1,0 kg bei Wiederholung)	Heuschreckenbekämpfung Käfer- und Larvenbekämpfung bei Zuckerrüben, Kartoffeln, Sonnen- blumen, Getreide, Weinreben und Erbsen

2.6 Anwendungsformen

Der Einsatz von HCH oder Lindan in Land- und Forstwirtschaft erfolgt entweder in Form von Saatgutpudern, mit denen das Saatgut kurz vor der Aussaat behandelt wird, oder durch Ausbringung entsprechender Spritzmittel und Granulate mit anschließender Einarbeitung in den Boden (DFG, 1982).

Zur externen Anwendung beim Menschen gegen den Befall mit tierischen Parasiten wird γ -HCH in Gelen, Pudern oder Emulsionen angeboten (Römpp, 1983). Lindanformulierungen umfassen in Wasser dispergierbare Zubereitungen in unterschiedlichen Konzentrationen, emulgierbare Konzentrate bis 20 %, Suspensionen und organische Lösungen bis 50 %, Stäube zwischen 0,5 und 3 %, Granulate zwischen 3 und 4 %, Köder, Räucher-, Nebel- und Aerosolpräparate. Auch 100 %ige Kristalle sind erhältlich (vgl. Tabelle 4) (Demozay und Marechal, 1973c; WHO, 1975)

Vielfach wird Lindan mit anderen Insektiziden kombiniert, aber auch mit Fungiziden in Saatbeizmitteln. Zu nennen wären hier Carboxin, Tecnazen, Captan, Organoquecksilberverbindungen, Diazinon, Malathion, Thiram, Dimethoat und Methoxychlor. Lindan ist nicht kompatibel mit alkalischen Substanzen (Demozay und Marechal, 1973c; WHO, 1975; Anonymus, 1987).

3. Umweltkontamination

Als punktförmige Quellen für HCH kommen folgende fünf in Frage (De Bruin, 1979):

- Chemische Produktion von HCH und Lindan
- Formulierungsbetriebe
- Stillgelegte chemische Fabriken und Deponien
- Holzbehandlungswerke
- Kabelhersteller

Auf das Kontaminationspotential von Altlasten (Deponien und ehemalige Betriebsgelände) wird in Kapitel 11 eingegangen.

Flächig wird die Umwelt durch Verwendung HCH- oder Lindan-haltiger Präparate in der Land- und Forstwirtschaft sowie in der Veterinärmedizin und in Haushalten kontaminiert (vgl. Kapitel 2.4, 2.5).

HCH ist nicht als Verunreinigung anderer Stoffe bekannt (De Bruin, 1979).

3.1 Punktförmige Quellen

3.1.1 Produktion von technischem HCH und Lindan

Bei der Lindanproduktion fallen pro Tonne Lindan rund neun Tonnen Abfallisomere an. Diese wurden in der Bundesrepublik bis etwa 1972 zeitweise auf offenen Abfallhalden, oftmals innerhalb des Betriebsgeländes, abgelagert (DFG, 1982). Von hier aus konnte das HCH (hauptsächlich α - und β -HCH) über Verwehung und Verdampfung in die Umwelt gelangen. Die verlagerten Mengen sind nicht quantifizierbar (Brüne, 1979; Leber, 1983; Kampe, 1983a).

Aber auch bei den Herstellungsprozessen für technisches HCH und Lindan gelangt HCH in die Umwelt. Über Abluftemissionen liegen gegenwärtig keine Informationen vor. Deshalb soll jetzt auf die Belastung des Abwassers eingegangen werden.

In der französischen Anlage zur Produktion von technischem HCH fällt Prozeßwasser in zwei Bereichen an, zum einen als Waschwasser und zum anderen bei der Naßreinigung von Gasen. Die HCH-Fracht des Abwassers beträgt bei einer Produktion von 90 t/d HCH durchschnittlich 125 kg/d bzw. ca. 1,4 kg pro produzierter Tonne HCH. Der überwiegende Teil des HCH liegt in suspensierter Form vor. Nach mehreren Reinigungsschritten enthalten die Ausflüsse dieses Werkes nur noch 0,5 kg/d HCH, was einer Menge von 0,006 kg pro Tonne technischen HCHs entspricht. Die HCH-Konzentration im Abfluß beträgt 2 mg/l. Da aber das gesamte Prozeßwasser des Anlagenkomplexes zusammengeleitet wird, wird ein Verdünnungsfaktor von mindestens 10 angenommen, womit die endgültigen Abflußkonzentrationen bei 0,2 mg/l HCH liegen. Jährlich wird das Abwasser dieses Werkes bei einer Produktion von ca. 27 000 t/Jahr HCH mit 162 kg HCH belastet.

Für den nächsten Schritt, die Extraktion und Reinigung des γ -Isomers in einer weiteren Fabrik, ist die Situation schon schwieriger. Da hier Methanol als Lösungsmittel dient, ist es unvermeidbar, daß etwas davon in das Prozeßwasser gelangt. Die Folge ist, daß die Löslichkeit der HCH-Isomere steigt und die Reinigung des Abwassers erschwert wird. Bei dieser Anlage beträgt die endgültige HCH-Fracht der Abwässer 0,04 kg pro Tonne umgesetzten HCHs und die Konzentration im Abfluß liegt in der Größenordnung von 350 mg/l. Auch dieses Werk ist in einen großen Industriekomplex eingegliedert, dessen Abwässer zentral entsorgt werden. Damit wird das Prozeßwasser der Lindanfabrik um schätzungsweise das 50fache verdünnt und die HCH-Endkonzentration auf 7 mg/l gesenkt. Die umgesetzte HCH-Menge beläuft sich auf 270 000 t/Jahr, was zu einer Abwasserbelastung von jährlich 1 080 kg HCH führt.

Im Werk Hamburg-Moorfleet, das technisches HCH und Lindan zugleich herstellte, wurde das Abwasser mit etwa 0,130 kg HCH pro hergestellter Tonne HCH belastet. Die HCH-Konzentration im Prozeßwasser betrug ca. 170 mg/l; der Verdünnungsfaktor lag bei 10; die Konzentration im Abfluß belief sich damit auf 17 mg/l HCH. Bei einer Produktion von 15 300 t/Jahr HCH wurde das Abwasser jährlich mit ungefähr 2 000 kg HCH belastet.

Für alle drei Anlagen fehlen Informationen über die Isomerenzusammensetzung im Abwasser (De Bruin, 1979).

3.1.2 Formulierungsbetriebe

De Bruin (1979) geht davon aus, daß das Prozeßwasser in Anlagen zur Formulierung von Lindan mit 0,1 % der umgesetzten Lindanmenge beladen wird. Die jährlichen Abwasserfrachten an γ -HCH beliefen sich damit auf folgende Mengen (Stand 1977):

Land	kg γ -HCH pro Jahr
Belgien	20
Dänemark	35
BRD	453
Frankreich	2 845
Irland	5
Italien	70
Niederlande	70
Großbritannien	320

Lindan und HCH sind als branchentypische Bodenkontamination bei folgenden Betriebszweigen zu vermuten (Altlastenhandbuch, 1988):

- Holzschutzmittelproduktion
- Herstellung von Saaten-, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
- Weichmacherproduktion
- Holzimprägnierwerke

3.1.3 Holzbehandlungswerke

Diese Anlagen produzieren im Normalfall nur wenig Abwasser. Auch hier schätzt De Bruin (1979) die in die Abflüsse gelangende Lindanmenge auf 0,1 % des verwendeten Lindans. Dies würde folgende Abwasserbelastungen bedeuten:

Land	kg γ -HCH pro Jahr
BRD	110
Italien	22
Großbritannien	60

3.1.4 Kabelhersteller

Wie bereits beschrieben, werden elektrische Kabel mit Lindan versehen, um sie gegen Termitenfraß zu schützen (in der Bundesrepublik nur für den Export). Da das verwendete γ -HCH in den Kunststoff eingearbeitet wird, geht De Bruin (1979) davon aus, daß dies keine wesentliche Quelle für die Kontamination der Umwelt mit Lindan ist. Die umgesetzten Lindanmengen in dieser Branche belaufen sich EG-weit auf 3 600 kg/Jahr (BRD ca. 3 t, Belgien ca. 0,6 t). Die geschätzte Umweltbelastung beläuft sich auf etwa 0,1 % dieser Menge, also vier kg/a.

3.2 Flächige Quellen

Durch den Einsatz HCH- und Lindan-haltiger Formulierungen in ausschließlich offenen Systemen (Holzbehandlung, Landwirtschaft etc.) kann davon ausgegangen werden, daß die gesamten Verbrauchsmengen (vgl. Kapitel 2.4, 2.5) in die Umwelt gelangen.

3.2.1 Land- und Forstwirtschaft

Bei der Anwendung im Forst wurden mit speziell für den Forst bestimmten Präparaten die folgende Mengen an α - und β -HCH in der Bundesrepublik ausgebracht (DFG, 1982):

Jahr	α -HCH (t)	β -HCH (t)
1972	0,37	0,015
1973	0,12	0,005
1974	0,15	0,006
1975	0,17	0,007

Die EG verbraucht in der Landwirtschaft jährlich etwa folgende Lindanmengen (De Bruin, 1979):

Land	γ-HCH (t/a)
Belgien	12
Dänemark	5
BRD	175
Frankreich	1 125
Irland	2
Italien	425
Niederlande	24
Großbritannien	240
EG	2 008

Bei Ausbringung von Lindan über Sprühflugzeuge, aber auch beim Verspritzen vom Boden aus, konnte Lindan in Umweltproben in einer Entfernung bis zu 5 km nachgewiesen werden (IRPTC, 1983).

3.2.2 Veterinärsektor

Für die Anwendung im Veterinärbereich dienten speziell für diesen Zweck hergestellte, mit γ -HCH angereicherte Präparate. Die in der Bundesrepublik verbrauchten α - und β -HCH-Mengen auf diesem Gebiet in den Jahren zwischen 1972 und 1975 sind folgende (DFG, 1982):

Jahr	α-HCH (t)	β-HCH (t)
1972	0,4	0,02
1973	0,7	0,03
1974	0,43	0,02
1975	0,46	0,02

Diese Präparate wurden ab 1975 zunehmend von Lindanformulierungen verdrängt. EG-weit werden im Bereich der Veterinärmedizin jährlich folgende Mengen an Lindan angewendet (De Bruin, 1979):

Land	γ -HCH (t/a)
Belgien	8
Dänemark	10
BRD	4
Frankreich	1
Irland	3
Italien	18
Niederlande	12
Großbritannien	45
EG	101

3.2.3 Haushaltsgebrauch

Die HCH-Anwendung und damit die Umweltbelastung in diesem Bereich ist nur schwer abzuschätzen. Die einzige Zahl für diesen Sektor nennt De Bruin (1979), der für Frankreich einen γ -HCH-Verbrauch von 1 t/a angibt.

3.2.4 Holzschutz

Bei der Verwendung von speziell für den Holzschutz bestimmten Präparaten in der Bundesrepublik wurden folgende α - und β -HCH-Mengen ausgebracht (DFG, 1982):

Jahr	α -HCH (t)	β -HCH (t)
1972	15	2
1973	19	2
1974	99	11
1975	15	2
1976	30	3

Der Lindanverbrauch auf dem Holzschutzsektor wird auf 5 % der produzierten Menge geschätzt. EG-weit belief sich der γ -HCH Einsatz damit auf 235 t/a bei einer Produktion von 4 700 t/a (De Bruin, 1979).

3.3 Zusammenschau

Nach De Bruin (1979) gelangten EG-weit die in Tabelle 10 dargestellten HCH-Mengen in die Umwelt.

Tabelle 10: Umweltkontamination mit HCH in der EG (De Bruin, 1979)

Quelle	Bemerkung	HCH-Menge (kg/a)	
HCH-Lindan-Produktion	nur Abwasser	3 242	
Formulieringsbetriebe	nur Abwasser	3 800	a
Holzbehandlungswerke	nur Abwasser	200	a
Kabelherstellung	nur Abwasser	4	a
Landwirtschaft		2 008 000	
Veterinärsektor		100 000	
Haushalte		1 000	
Holzschutz		235 000	a

^a geschätzte Werte, nur γ -HCH

3.4 Isomerisierung

Als mögliche Quelle vornehmlich von α -HCH wird eine Isomerisierung von γ -HCH diskutiert. Die Mechanismen hierzu werden in den Kapiteln 7.1 und 8.1 behandelt. Wird eine Umwandlung im Bereich von 0,1-1,0 % postuliert, so würden aus den jährlich (1982) ausgebrachten 250 t Lindan in der Bundesrepublik ca. 0,25-2,5 t α -HCH entstehen (DFG, 1982).

Im allgemeinen werden in Umweltproben sowohl das γ - als auch das α -Isomer gefunden; das Verhältnis der Isomere zueinander verändert sich mit zunehmendem Abstand von der Quelle zugunsten des α -HCH (Portmann, 1986).

4. Vorkommen in der Umwelt

Luftmessungen in einem unbelasteten bzw. nicht erkennbar belasteten Gebiet der Bundesrepublik (Ruhrgebiet) in den Jahren 1976 und 1977 ergaben im Mittel α -HCH-Gehalte von $2,15 \text{ ng/m}^3$ und γ -HCH-Gehalte von $0,80 \text{ ng/m}^3$. Der überwiegende Teil, nämlich 99,1 bzw. 96,4 % lag in der Gasphase vor. Allgemein werden in der Luft unbelasteter Gebiete ungefähr doppelt so hohe α -HCH-Konzentrationen gefunden wie γ -HCH-Konzentrationen. Am Bodensee wurde bei Einzelmessungen das Doppelte, in Karlsruhe das Dreifache und in einigen Wohngebieten von Gernsheim und Darmstadt das Achtfache der obigen Durchschnittswerte ermittelt. Im unmittelbaren Deponiebereich wurden 100fache und höhere Werte gemessen. In der Regel liegen in der Luft nur die α - und γ -Isomere vor, die übrigen finden sich in der direkten Umgebung von Deponien oder Produktionsstätten. Wie bereits angedeutet überwiegt in den meisten Fällen bei α - und γ -HCH der Anteil des in der Gasphase befindlichen HCH gegenüber dem partikulär gebundenen. Bei β - und δ -HCH liegen die Verhältnisse umgekehrt, d.h. der an Aerosolen gebundene Anteil überwiegt (DFG, 1982; Selenka und Eckrich, 1983).

Die Konzentrationen von α -HCH im Regenwasser lagen 1976/77 im Ruhrgebiet im Durchschnitt bei 25 ng/l , von γ -HCH bei 35 ng/l . Pro m^2 fielen dabei mit dem Regen von Juli 1976 bis September 1977 $21 \text{ } \mu\text{g } \alpha$ -HCH und $30 \text{ } \mu\text{g } \gamma$ -HCH. Die HCH-Konzentrationen in den Niederschlägen im Bereich einer HCH-Deponie (Hessisches Ried) sind dagegen 2 bis 3fach erhöht. Da in der Luft praktisch nur die α - und γ -Isomere angetroffen werden, finden sich auch nur diese in den Niederschlägen. Wo β -, δ - und ϵ -HCH im Niederschlag erscheinen, liegt in der Regel eine Aufwirbelung von Staub aus kontaminierten Gebieten oder eine Beeinflussung durch HCH-haltigen Staub aus Produktionsstätten vor (DFG, 1982; Selenka und Eckrich, 1983). Regenwasseruntersuchungen aus dem Gebiet von Rottenburg (am Neckar), welches überwiegend landwirtschaftlich genutzt wird, sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Gehalte ($\mu\text{g/l}$) an Lindan und α -HCH in Regenwasser; Hailfingen, 1985 (Hurle et al., 1987)

Tag der Probenahme	Lindan	α -HCH
24.04.1985	0,09	0,01
01.05.	0,10	n.n.
08.05.	0,12	0,05
11.05.	0,10	0,03
19.05.	0,06	0,02
21.05.	0,05	0,01
07.06.	0,03	n.n.
08.06.	0,05	n.n.
02.07.	0,02	n.n.
07.07.	0,02	n.n.

28.07.	0,01	n.n.
29.07.	0,01	n.n.
25.08.	n.n.	n.n.
26.08.	n.n.	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar

Die übliche Applikationszeit für Lindan in Ackerkulturen liegt im Frühjahr bis Sommer. Wie die Meßwerte zeigen, waren die Kontaminationen am Anfang der Untersuchungsperiode am größten und nahmen dann kontinuierlich ab, bis schließlich im August keines der beiden Isomere mehr nachzuweisen war (Hurle et al., 1987). Für die α -HCH-Gehalte liegt keine Erklärung vor. Möglicherweise hat eine Isomerisierung in der Atmosphäre stattgefunden (vgl. Kapitel 7.1).

Schnee enthält in unbelasteten Gebieten deutlich weniger HCH als Regen (DFG, 1982).

In Oberflächengewässern kommt HCH auch ohne produktions- bzw. anwendungsbedingte Einleitungen vor. Im Zürichsee fanden sich in den Jahren 1973 bis 1979 im Mittel 0,1 ng/l α -HCH, β -HCH nur in Spuren und 0,3 ng/l γ -HCH. In den weitaus meisten Oberflächengewässern aber liegen die Konzentrationen um ein bis drei Größenordnungen höher. Meist sind nur α - und γ -HCH nachzuweisen (DFG, 1982).

Im Jahre 1974 konnten als Hauptbelastungsquellen im Gebiet des Oberrheins HCH-Ablagerungen bei Hüningen ausgemacht werden. Dort fand man im Rheinwasser Maxima für das α -HCH von 2 700 ng/l, für das γ -HCH von 1 100 ng/l und für das β -HCH von 300 ng/l. Seit 1974 ist im Rhein eine Abnahme der α - und γ -HCH-Konzentrationen festzustellen. Gleichzeitig hat sich auch das Verhältnis von α - zu γ -HCH geändert. Während über den ganzen Rhein gemittelt vor 1974 etwa doppelt so viel α - wie γ -HCH nachgewiesen wurde, ist es seit 1976 eher umgekehrt. Bei sechs Rheinbefahrungen (1976-77) wurden Konzentrationen von 1-9 ng/l α -HCH und 2-25 ng/l γ -HCH bestimmt. Nur an einer Stelle (Altrip, westlich von Heidelberg) betrug der α -HCH-Gehalt 71 ng/l und war damit fast 19mal größer als der γ -HCH-Wert (DFG, 1982; Kussmaul und Borneff, 1983).

Die Isomere des HCH konnten sowohl im Meerwasser als auch in Sedimenten und Meerestieren nachgewiesen werden. Der Eintrag von HCH in das marine Milieu ist über die Atmosphäre, durch Flüsse und direkte Einleitungen oder durch das Versenken von Abfällen möglich. Im Bereich der Ästuar- und küstennaher Gewässer liegen α - und γ -HCH im Wasser zwischen 5 und 7 ng/l vor. Unmittelbar im Ästuarbereich werden Konzentrationen von 20 und 30 ng/l gemessen. Sedimente besitzen offenbar nur eine geringe Sorptionskapazität für α - und γ -HCH. Im Bereich der Ästuar- werden Gehalte von <1 000 ng/kg Trockensediment gemessen. Seston (zusammenfassende Bezeichnung für alle im oder auf dem Wasser treibenden Organismen und Partikel tierischer, pflanzlicher und anorganischer Herkunft) reichert HCH dagegen stärker an. Ebenso wird HCH von Meerestieren aus dem umgebenden Wasser angereichert (DFG, 1982; Ernst, 1983).

Futter- und Nahrungsmittel aus dem Kontaminationsgebiet um Gernsheim zeigen erhöhte HCH-Werte. Beanstandete Milch enthielt im wesentlichen überhöhte Gehalte des besonders

persistenten β -Isomers. Auch in weltweit erhobenen menschlichen Proben (Fett, Humanmilch, Blut) findet sich das β -HCH im allgemeinen in den höchsten Konzentrationen im Vergleich zu den anderen Isomeren (Brüne, 1979; Kampe, 1979, 1983a; Jensen, 1983).

Tabelle 12 zeigt zusammenfassend die in Umweltproben gefundenen HCH-Konzentrationen, z.T. mit Bezug zu Kontaminationsquellen.

Das Auftreten der HCH-Isomere in Böden, Grundwässern und Deponien ist den Kapiteln 9.1, 10.1 und 11 zu entnehmen.

Tabelle 12: HCH-Konzentrationen in Umweltproben

Medium Ort	Jahr	α -HCH ¹	β -HCH ¹	γ -HCH ¹	δ - HCH ¹	ϵ - HCH ¹	Einheit	Bemerkung	Zi- tat
Luft									
Berlin	1970/ 71	0,02-1,8 (0,282)		0,01-1,35 (0,144)			ng/m ³	überwiegend partikel- gebunden	a,b
Ruhrge- biet	1976/ 77	0,002- 0,20 (0,019)		0,004- 0,16 (0,028)			ng/m ³	partikelge- bunden Gasphase	a,b
HCH- Deponie Gerns- heim 1,5 km von Deponie Bayreuth (Flußaue)	Januar 1979	0,7 1,8	0,2 0,02	0,4 2	2 0,1		ng/m ³	partikelge- bunden Gasphase	a,b
		0,04	-	1,0	-			partikelge- bunden Gasphase	
		0,4 0,1-0,2 42	-	3,0 0,1-0,25 67	-		ng/m ³ %	gesamt partikelge- bunden Gasphase	c
Missis- sippidelta		58		33 9,3			% µg/m ³	Maximal- wert	d
Regen									
BRD	1970/ 71			46-404			ng/l		f
	1970- 72			ca. 10			ng/l		a
	1973			20-50			ng/l		a
Ruhrge- biet	1976/ 77	3,4-71,2 (25) (440)		9,8-133 (35) (180)			ng/l ng/l		b
Berlin	1970/ 71						ng/l		e
London	1965	10-30	25-90	20-155			ng/l		g
HCH- Deponie	1979	20-140	9,2-450	49-200	0,2-130	0,2-10	ng/l	1 600 m vom Kontamina-	b

							tionszentrum
Gernsheim		(64)	(75)	(100)	(23)	(2,7)	
		15-95	0,7-200	38-250	0,4-46	0,2-7,1	800 m vom Konta.z.
		(52)	(36)	(100)	(10)	(2,3)	
		17-42	0,5-83	39-116	-	-	Katastermessung (25 km ²)
		(26)	(7,7)	(57)	-	-	
Schnee							
Oberfranken	1978	(4)		(6)		ng/l	a
Ruhrgebiet	1979	1		3		ng/l	a
Hess. Ried	1979	9		7		ng/l	a
HCH-Deponie	1979	500	700	1 200	400	ng/l	bei Deponie b
Gernsheim		5	1	400	1		1 500 m von Deponie
Süßwasser							
Rhein	1969-74			5-7 100		ng/l	f
Rhein (Karlsruhe)	1970/71	155-2 400		50-535		ng/l	a
Oberrhein	1974	2 700		1 100		ng/l	Maximalwerte a
Rhein	1976/77	1-9		2-71		ng/l	a
Rhein	1976-82			30-<10		ng/l	f
Rhein	1984			bis 10		ng/l	f
Elbe (Hamburg)	1970/71	690-1 500		125-430		ng/l	a
Elbe	1980-82			1-370		ng/l	f
Ruhr	1978/79	(1,4)	(1,0)	(9,6)	(0,17)	ng/l	a
Weser	1980			40-300		ng/l	f
Talsperren (BRD)	1970-72			0,1-1,2		ng/l	a,e
Meerwasser							
Nordsee (dt. Bucht)	1975	2,0-20 (6,5)		1,9-16,5 (5,6)		ng/l	i
Westliche	1975	4,7-8,7		3,4-7,0		ng/l	i

Ostsee									
		(6,8)		(5,0)					
Nordsee, Ostsee	1977- 81	0,9-16	0,04-3	1-75		ng/l	Ästuare, Küstenge- wässer u. freies Was- ser	h	
Hawaii	1971			0,9		ng/l		i	
Sediment									
See (BRD)				0,03-156		µg/kg		f	
Rhein				1,7-3,8		µg/ kgTG		f	
Ems- Ästuar				0,05-0,27		µg/ kgFG		f	
Watten- meer				0,008- 0,06		µg/ kgFG		f	
Nordsee- Ästuare	1979	<1		<1		µg/ kgTG		h	
Seston (Rhein- mündung)	1979	4-50	5-135	17-80		µg/ kgTG		h	
Rhein, Neckar	1981	0,78-5,5		1,7-3,8		µg/ kgTG		d	
Klär- schlamm									
BRD	1988			5-120 (38,1)		µg/kg		k	
UK	1978			100-500		µg/ kgTG		l	
Flora									
Sommer- gerste	1979								
Stroh			229			µg/ kgFG	bei Deponie	m	
Korn			3				Sprendlingen		
Wiesen- heu	1979	6-26	4-248	16-36	4-21	n.n.-4	µg/ kgFG	Hamm (bei Gernsheim)	m
Futter- rüben	1979	n.n.	n.n.	1-4	n.n.	n.n.	µg/ kgFG	Hamm (bei Gernsheim)	m
Mais- silage	1979	n.n.-24	n.n.-50	4-10	<1-6	n.n.-2	µg/ kgFG	Hamm (bei Gernsheim)	m
Fichten- nadeln	1987	5,1-11,7		7,1-22,2			µg/ kgTG	BRD	n
Fauna									
Schnek- ken	1976			5			µg/kg		f
Muscheln				1,0-5,3			µg/ kgFG	Wattenmeer	f
Garnelen	1975	1-3 (2)		<1-2 (<2)			µg/ kgFG	Südosteng-	o

(Nordsee)		<5-7 (<5)		(<5)			kgFG	land Niederlande	
Brasse	1980- 82			6-15 (10)			µg/kg	BRD Elbe (Maxi- malwerte)	f
Muskel				81					
Fett				13300					
Seehund	1974- 76								
Fett				40-980			µg/ kgFG	Nordsee	h
Leber				5-6					
Star, Muskel- fett	1981- 83			242-334			µg/kg		f
Waldohr- eule,Fett	1971	100	200-700	400- 1 300			µg/kg		p
Sperber, Fett	1971	100	700	700			µg/kg		p
Lebens- mittel									
Obst	1968/ 69			0,13-0,15			mg/kg	UdSSR	s
Gemüse	1968/ 69			0,27-0,29			mg/kg	UdSSR	s
Spinat	1979	0,022	0,046	0,007	0,006	0,001	mg/ kgFG	Hamm (bei Gernsheim)	m
Reis	1973								
roh		0,003	0,001	0,002			mg/kg	Japan	t
gekocht		0,001	0,001	0,002					
Kuhmilch (Fett)	1974	α+ β:	(0,04)	0,07			mg/kg	BRD	q
	1975	α+ β:	(0,05)	0,09					
	1976	α+ β:	(0,04)	0,07					
	1977	α+ β:	(0,03)	0,02					
	1978	α+ β:	(0,03)	0,03					
Kuhmilch (Fett)	1979						mg/kg	BRD	a
Rohmilch pasteur.		(0,199)	(0,067)	(0,0678)					
Kuhmilch (Fett)	1979	α+ β:	(0,0433)	(0,04)			mg/kg	Hamm (bei Gernsheim)	m
Butter (Fett)	1978	(0,04)		(0,024)			mg/kg	BRD	r
Rinder- talg (Fett)	1975	0,6	1,2	0,06			mg/kg	BRD, Ma- ximalwerte	r
Eier ohne Schale	1975	(0,002- 0,003)		(0,002- 0,01)			mg/ kgFG	BRD	r
Mensch									
Mutter- milch	1973- 75	<10-850	<10-300	<10- 1 000			µg/kg	BRD	u

(Fett)	1976-77	<10-850	<10-2 420	<10-1 000			
	1979	3-960	60-4 410	1-1 380			
	1970-79	(40)	(320)	(70)	µg/kg	BRD	v
Fett	1971	12-26	100-2 200	10-240	µg/kg	BRD	x
		(19)	(450)	(30)			
	1974/75	14-31	460-1300	57-160	µg/kg	BRD	t
	1976		(151)		µg/kg	Canada	w
Fett	1988		112±93		µg/kg	London	w
Blut		0,98	1,32	1,18	µg/l	BRD, normal belastete Personen	x
	1979	69,6	190,3	36,9	µg/l	BRD, exportierte Personen (Produktion)	v

¹ = Konzentration (Mittelwerte in Klammern)

n.n. = nicht nachweisbar

TG = Trockengewicht

FG = Frischgewicht

Quellen

a) DFG, 1982; b) Selenka und Eckrich, 1983; c) Herrmann, 1987; d) Roßkamp, 1987; e) Kussmaul und Borneff, 1983; f) Rippen, 1988; g) Sieper, 1973; h) Ernst, 1983; i) Ernst, 1984; k) Hagenmaier, 1988; l) Wood, 1986; m) Kampe, 1979, 1983a; n) Reischl et al., 1987; o) Verschueren, 1977/83; p) Heinisch, 1978; q) Heeschen et al., 1979; r) Heeschen, 1983; s) IRPTC, 1983; t) Bodenstein, 1976; u) Jensen, 1983; v) Eichler, 1983c; w) Williams et al., 1988; x) Bertram et al., 1983

5. Wirkungen auf verschiedene Organismen

5.1 Aufnahme, Metabolismen und Wirkungsmechanismen

Pflanzen nehmen HCH über die Wurzeln aus dem Boden auf, sind aber auch in der Lage, HCH aus der Atmosphäre aufzunehmen. Dies wurde durch Exposition vorkultivierter Maispflanzen in HCH-belasteter Umgebung nachgewiesen (Abbildung 6).

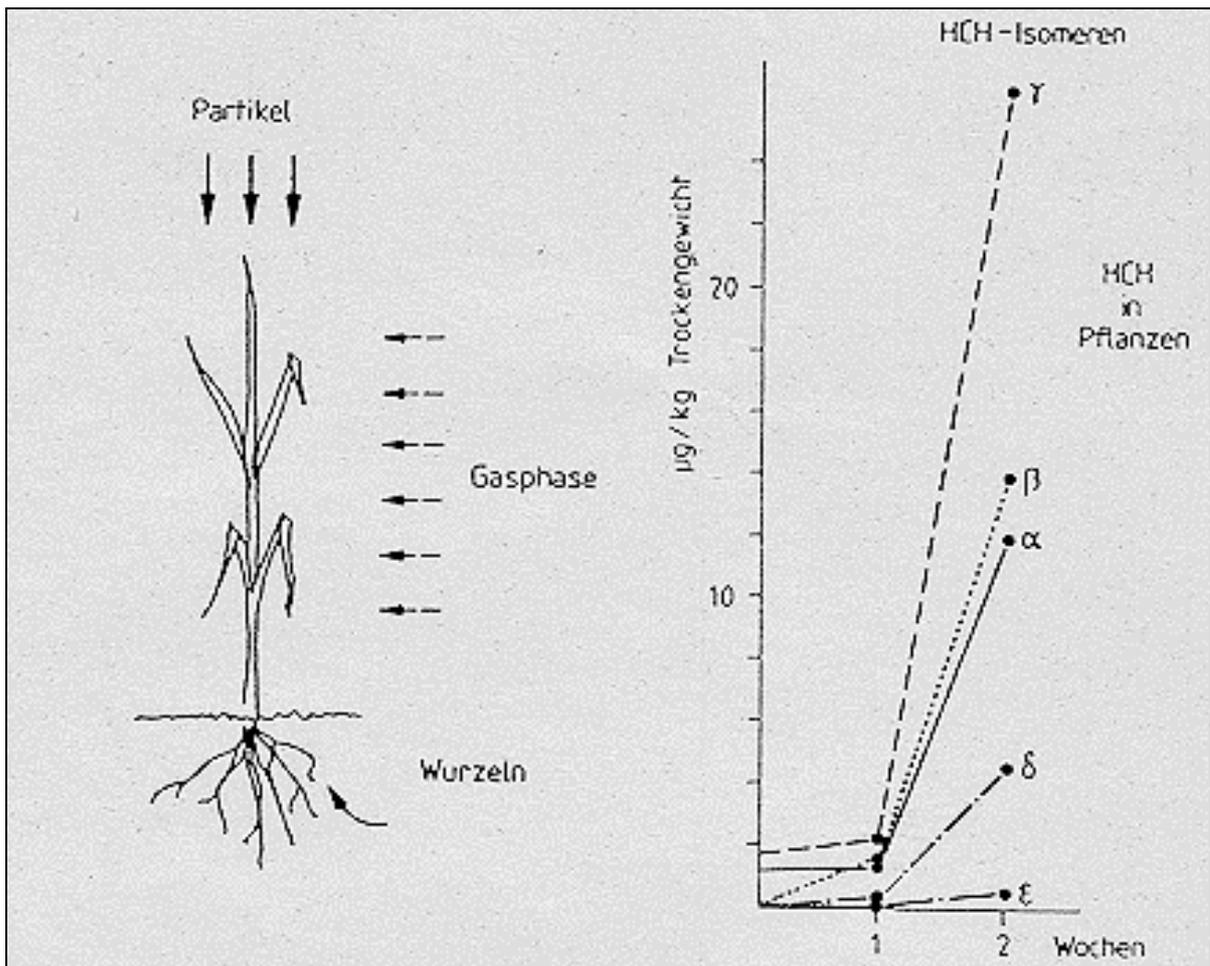


Abbildung 6: Aufnahme von HCH aus der Luft eines kontaminierten Gebietes durch vorgezuchtete Maispflanzen in HCH-freier Erde (Selenka und Eckrich, 1983)

Innerhalb von zwei Wochen verzeichneten die in unkontaminierter Erde gezüchteten Pflanzen einen Anstieg des HCH-Gehaltes auf ca. $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht. Dabei wurde die Aufnahme aus der Gasphase und durch Partikel nicht differenziert erfaßt. Weitere Versuche deuten jedoch darauf hin, daß aus der Gasphase erhebliche HCH-Mengen direkt aufgenommen werden (Selenka und Eckrich, 1983).

Im Boden enthaltene HCH-Rückstände werden von darauf wachsenden Pflanzen in unterschiedlicher Menge aufgenommen.

Vergleichende Untersuchungen mit vier HCH-Isomeren an Tabakpflanzen ergaben eine höhere Resorption über die Wurzel für α - und γ -HCH als für β - und δ -HCH (Eichler, 1983b).

Bei Grüngetreide, Futterpflanzen und einigen Gemüsearten wurden an belasteten Standorten im Freiland Transferfaktoren (Boden-Pflanze) für HCH von 0,6 bis 1,6 ermittelt. In Gefäßversuchen wurden z.T. jedoch erheblich höhere Faktoren beobachtet (Weidelgras 0,9-11,1). Die HCH-Gehalte im Getreidestroh sind ca. 500mal so hoch wie im Korn (Brüne, 1979).

Lindan wirkt insektizid bei Aufnahme über Verdauungs- und Respirationstrakt sowie bei äußerlichem Kontakt. Auch beim Menschen geht man davon aus, daß γ -HCH bei dermalen Applikation aufgenommen wird und z.B. zu erhöhten Konzentrationen in Frauenmilch führt (DFG, 1982).

In der Luft enthaltenes HCH kann von Mensch und Tier inhalativ aufgenommen werden. Beim Menschen wird die Aufnahme von HCH über die Atmung (32-112 ng α -HCH, 12-60 ng γ -HCH pro Tag) in unbelasteten Gebieten auf ca. 1 % der sonstigen Quellen geschätzt. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß von dem gasförmig vorliegenden HCH nur ein Teil resorbiert wird. Tierexperimente mit radioaktivem Lindan zeigten, daß ca. 50 % des inhalativ aufgenommenen HCH wieder ausgeatmet werden. Auf der anderen Seite wird in Belastungsgebieten die Aufnahme erheblich höher sein (Selenka und Eckrich, 1983).

Aus einer oral verabreichten Lösung in pflanzlichen Ölen werden alle vier Isomere (α - δ) von Ratten zu mehr als 90 % resorbiert. Die Resorptionsrate ist vermutlich bei Dosen bis zu 300 mg/kg gleich. Die Verteilung nach einmaliger Applikation ist offenbar nach 24 Stunden abgeschlossen, wobei die Hauptmenge der applizierten Isomere erwartungsgemäß vom Fettgewebe aufgenommen wird. Alle vier Isomere zeigen etwa folgende Konzentrationsverhältnisse:

Blut : Fettgewebe 1:100 bis 1:300
Blut : Gehirn 1: 2 bis 1: 5

Diese Relationen verschieben sich isomerenspezifisch mit der Dosis und der Zeit. Kleine α -HCH-Dosen werden in Gehirn und Fett stärker angereichert als höhere. Im Verlauf der Eliminierung nimmt die Verteilung zugunsten der lipoiden Phase zu (DFG, 1982). Die Eliminierung erfolgt über Metabolisierung und Exkretion. Die initialen Halbwertszeiten in Gehirn und Fettgewebe sind praktisch identisch. Sie betragen nach einmaliger Gabe relativ hoher Dosen während der ersten drei Wochen:

für	Weibliche Tiere	Männliche Tiere
α -HCH	6 Tage	1,6 Tage
β -HCH	~20 Tage	~14 Tage
γ -HCH	1,5 Tage	
δ -HCH	0,5 Tage	

Die Eliminierung folgt also der Reihe:

δ -HCH ~ γ -HCH > α -HCH >> β -HCH

Eine Exkretion der unveränderten Isomere erfolgt praktisch ausschließlich über den Darm. Bei α - und γ -HCH sind ca. 16 % einer einmalig verabreichten Dosis in den Fäces zu finden. Für β -HCH werden höhere Anteile erwartet (DFG, 1982).

Der Mensch nimmt in Lipiden gelöste HCH-Isomere nach oraler Verabreichung schnell und weitgehend auf. Aus wäßriger Suspension wird HCH nur mäßig resorbiert. Durch die Haut wird γ -HCH gut aufgenommen; die Resorptionsraten betragen bis zu 40 % der aufgetragenen Dosis, vermutlich liegen sie aber noch höher. Die Verteilung der einzelnen Isomere bei Unfallopfern ohne vorangehenden intensiven Kontakt zu HCH ist Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Verteilung der HCH-Isomere in Unfallopfern (DFG, 1982)

	Blut	Leber	Gehirn	Depotfett
α -HCH	1	4	5	124
β -HCH	1	15	3	363
γ -HCH	1	3	4	83
δ -HCH	1	5	3	80

Das γ -Isomer wird vom Menschen, wie von der Ratte, relativ schnell eliminiert. Während der ersten beiden Tage nach Verabreichung ergab sich eine Halbwertszeit von etwa 1,5 Tagen. Für die anderen Isomere fehlen entsprechende Zahlen. Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, daß β -HCH vom menschlichen Organismus extrem langsam eliminiert wird. Offenbar liegt selbst bei geringer Exposition die Zufuhr des β -Isomers über seiner Eliminierung, so daß bis ins hohe Lebensalter eine Akkumulation erfolgt (DFG, 1982; Baumann et al., 1983).

Studien zum Metabolismus von HCH in Pflanzen sind überwiegend mit γ -HCH durchgeführt worden. Als primäres Abbauprodukt kann 1,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen-1 auftreten (auch in Ratten, Böden und Hausfliegen nachgewiesen), das unter Chlorwasserstoffabspaltung in isomere Tri- und Tetrachlorbenzole umgewandelt werden kann. Neben Spuren verschiedener chlorierter Benzole wurden auch polare Metabolite gefunden, vornehmlich Penta-, Tetra- und Trichlorphenole, die entweder frei oder in konjugierter Form vorlagen (Abbildung 7).

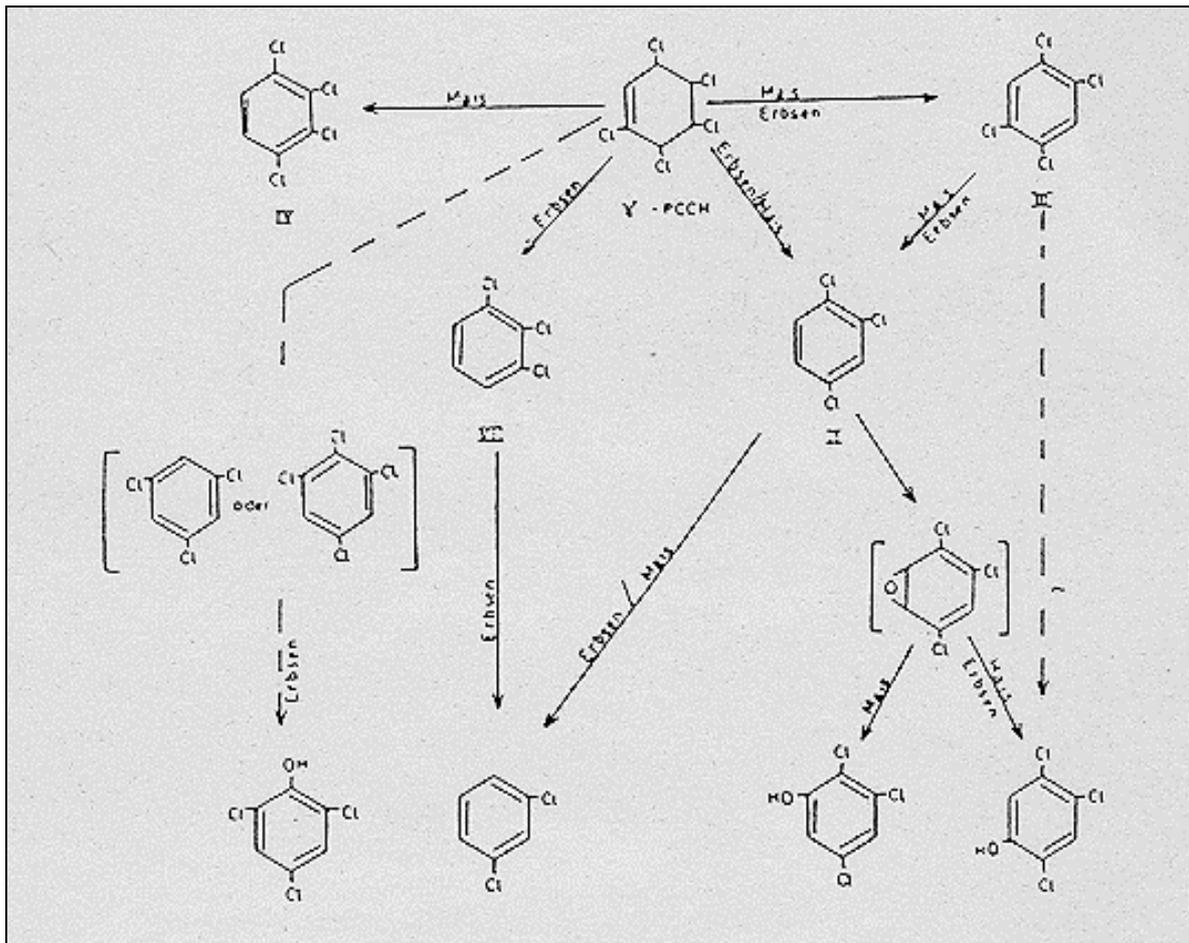


Abbildung 7: Möglicher Abbauweg von γ -Pentachlorcyclohexen-1 in höheren Pflanzen (Moza et al., 1974 entnommen aus Korte, 1983)

Keine dieser Verbindungen war in größerer Menge nachweisbar (DFG, 1982; Korte, 1983; Eichler, 1983b). In Kohl- und Salatblättern konnte auch Hexachlorbenzol als Metabolit von ^{14}C -Lindan nachgewiesen werden (Korte, 1983).

Als Reaktionsmechanismen in der Pflanze sind also folgende zu nennen (Eichler, 1983b):

- Dehydrochlorierung
- Dehydrierung
- Dechlorierung
- Hydroxylierung.

Ein generelles Abbauschema, das die von der Pflanze und vom Tier gewonnenen Kenntnisse über γ -HCH berücksichtigt, wurde von Engst et al. (1977, 1978, 1979a) aufgestellt (s. Abbildung 8).

Die Biotransformation der verschiedenen Isomere erfolgt im Labortier (meist Ratten) über vier initiale Reaktionen. Unter Mitwirkung mikrosomaler Enzyme erfolgen:

- Hydroxylierung,
- Dehydrierung und
- Dechlorierung,

während durch verschiedene subzelluläre Fraktionen eine Abspaltung von Wasserstoff- und Chlor-Ionen, die

- Dehydrochlorierung

katalysiert wird (Abbildung 9).

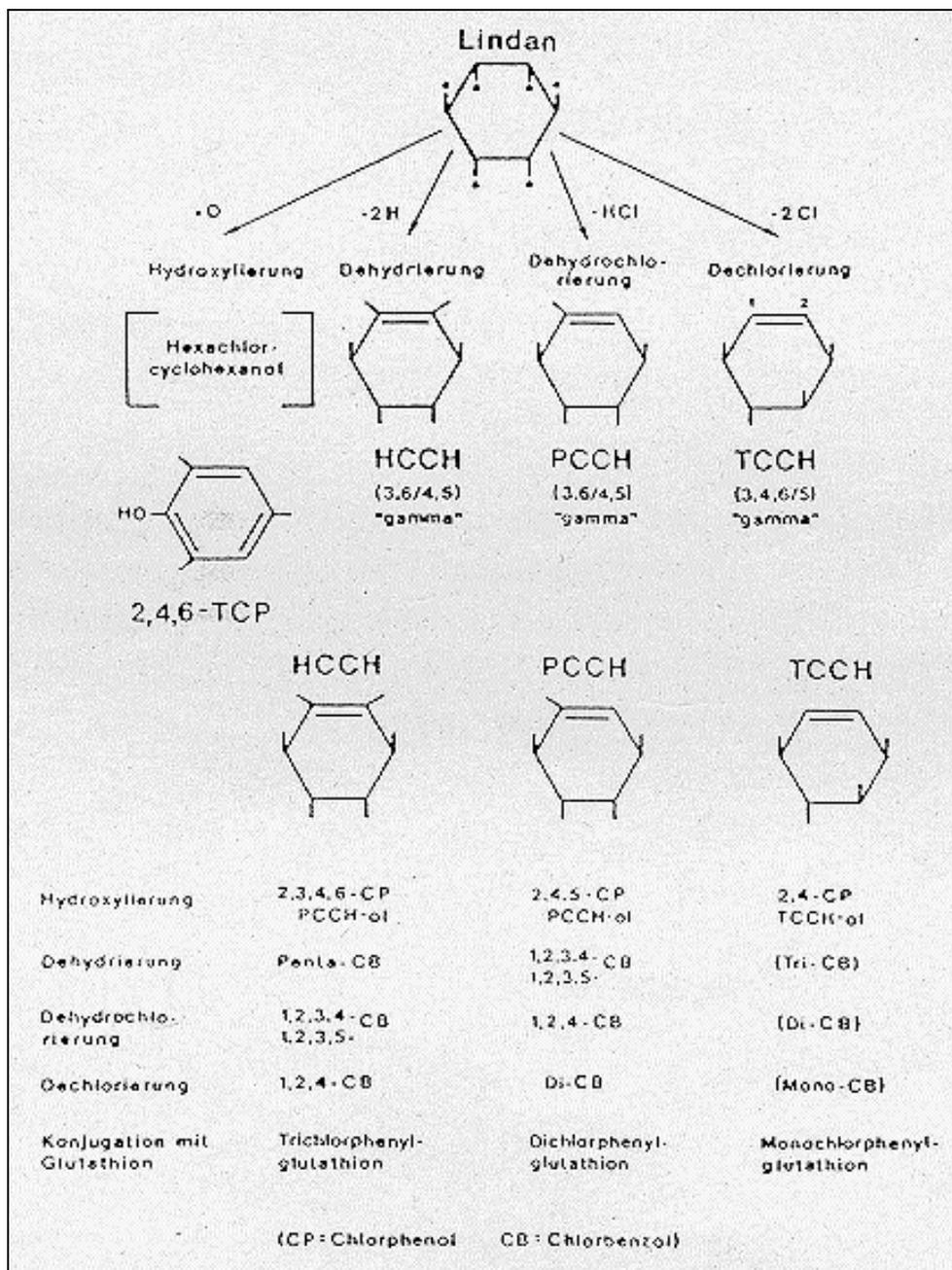


Abbildung 9: Lindanmetabolismus im Labortier (DFG, 1982)

Die mikrosomale Dehydrierung zu Hexachlorcyclohexen (HCCH) und Dechlorierung zu Tetrachlorcyclohexen (TCCH) wurde nur beim γ -HCH beobachtet. Durch anschließende Sekundärreaktionen entstehen zahlreiche isomere Chlorbenzole, Chlorphenole und Chlorphenyl-Glutathionderivate. Die Chlorphenole werden meist nach Konjugation mit Glucuronsäure oder Schwefelsäure im Harn ausgeschieden. Die Chlorbenzole werden zum kleineren Teil unverändert eliminiert, zum größeren Teil in chlorierte Phenole und deren Glutathionderivate umgewandelt. Diese Derivate werden vorwiegend nach Umwandlung in Mercaptursäuren mit dem Harn eliminiert. Alle vier Isomere werden durch Hydroxylierung in 2,4,6-Trichlorphenol transformiert. Für α - und δ -HCH ist dies der wesentlichste Eliminationsweg. Auch die Umwandlung in Dichlorphenylmercaptursäuren über vorherige Dehydrochlorierung zu den entsprechenden Pentachlorcyclohexenen wurde bei allen vier Isomeren beobachtet. Der Anteil dieser Reaktionen an der Elimination liegt für α -, γ - und δ -HCH zwischen 2 und 10 %, und auch beim β -HCH konnte sie nachgewiesen werden. Die Isomerisierung des Lindan zu α -HCH sowie eine Umwandlung von HCH zu Hexachlorbenzol spielen im Säugetierorganismus, soweit sie überhaupt stattfinden, eine untergeordnete Rolle (DFG, 1982).

Über den Metabolismus von HCH im Menschen liegen bislang nur wenige Befunde vor. Sowohl im Blut als auch im Harn exponierter Menschen wurden im wesentlichen die gleichen Metaboliten wie bei der Ratte gefunden (DFG, 1982).

Einzelheiten über den neuesten Erkenntnisstand zum Lindanmetabolismus sind Macholz und Kujawa (1985) zu entnehmen. Zum mikrobiellen Metabolismus der HCH-Isomere sei auf Kapitel 8. verwiesen.

γ -HCH wirkt als Fraß-, Kontakt- und Atemgift, das an den Nervenganglien der Insekten angreift. Es zeichnet sich durch eine sehr breite insektizide Wirkung aus (Demozay, 1974b; DFG, 1982). Der genaue Wirkungsmechanismus des Lindan ist jedoch nicht bekannt (Herbst und Bodenstein, 1973; Römpf, 1983). HCH-Isomere beeinflussen auch bei Säugetieren Funktionen des zentralen Nervensystems (Portig und Vohland, 1983).

5.2 Bioakkumulation

Die HCH-Isomere werden von aquatischen Lebewesen aus dem umgebenden Wasser angereichert.

Für Meerestiere wurden vergleichsweise geringe Biokonzentrationsfaktoren gefunden. Eine Ausnahme bilden marine Polychaeten (vgl. Tabelle 14). Eine Anreicherung in der marinen Nahrungskette (Biomagnifikation) ist für α - und γ -HCH nicht zu erwarten (Ernst, 1983) und auch im Süßwassersystem nicht eindeutig nachweisbar (Herrmann et al., 1986a).

Erfahrungen beim Menschen zeigen, daß hohe Konzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz zu einer Ansammlung von HCH-Isomeren im Organismus führen (Hapke, 1983; Baumann et al., 1983). Wie bereits beschrieben ist das Akkumulationspotential des β -Isomers aufgrund der langsamen Eliminierung am größten. β -HCH hat eine etwa 10 bis 30fach größere Neigung im Fettgewebe zu akkumulieren als γ -HCH. Daher ist das β -HCH das Isomer, welches in menschlichen Fett- und Milchproben in den höchsten Konzentrationen auftritt (Jensen, 1983). Tabelle 14 zeigt eine Zusammenstellung von Biokonzentrationsfaktoren des HCH in verschiedenen Organismen.

Tabelle 14: Biokonzentrationsfaktoren für HCH

Organismus	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	Zitat
Algen (bzgl. TG)	1 500-2 700				a
	(bzgl. Fettgeh.)	12 000-13 000			a
Belebtschlamm		1 200	820		b
marine niedere	300-5 000				d,e
	Pilze (bzgl. TG)				
Muscheln	106		60		a
Muscheln	105		139		d,e
Garnelen			25-143		a
Garnelen			63-84		d,e
Polychaeten	2 750		460-1 240		d,e
Fische (ganz)	500				a
	(bzgl. Fettgeh.)	1 700			
Fisch			600		a
Fische		70	130-250		b
Fische	482		218-490		d,e
Mensch (Fettgewebe)		208	11,4	5,5	c

Quellen:

a) Verschueren, 1977/83; b) Korte, 1983; c) Eichler, 1983c; d) Ernst, 1983; e) Ernst, 1984

5.3 Toxizität

5.3.1 Akute Toxizität

Die nicht insektizid wirksamen HCH-Isomere sind tierexperimentell nicht so intensiv geprüft wie das γ -Isomer.

HCH-Isomere wirken akut neurotoxisch an Säugetieren. Jedes der vier HCH-Isomere (α - δ) hat seine eigene Form von Neurotoxizität (Tabelle 15).

Isomer	Prominente Symptome
α	Persistierender, generalisierter grober Tremor
β	Störung der motorischen Koordination (<i>Ataxie</i>) und Verlust der groben Muskelkraft (<i>Adynamie</i>)
γ	Repetitive klonisch-tonische Krämpfe
δ	Verlust der Stell- und Haltere reflexe („Narkose“)

Tabelle 15: HCH-Vergiftung der Ratte Neurotoxische Zustandsbilder (Portig und Vohland, 1983)

Alle vier Vergiftungsbilder können bei genügend hoher Dosis tödlich enden. Der Tod tritt innerhalb von Minuten (γ -HCH), Stunden (δ -HCH) oder Tagen (α - und β -HCH) ein (Portig und Vohland, 1983).

Eine Rangordnung für die akute Toxizität, unter Zugrundelegung der Hirnkonzentration (in $\mu\text{g/g}$) bei Eintritt der aufgeführten neurotoxischen Effekte, ergibt sich wie folgt:

γ -HCH	$>\beta$ -HCH	$>\delta$ -HCH	$>\alpha$ -HCH
6-7	15-20	30-35	80-100
generalisierter klonischer Krampf	Ataxie	lokomotorische Exzitation	generalisierter Tremor

Im Tierversuch wurden nach Lindan-Verabreichung die in Tabelle 16 dargestellten Organveränderungen festgestellt (Herbst, 1983).

Organ	Befunde
ZNS	feintropfige fettige Zelldegeneration
Leber	vakuolige oder fettige Degeneration, Nekrosen
Niere	Schwellungen, hyaline oder fettige Degeneration des Tubulus-Epithels
Lunge	Oedeme, nach Inhalation entzündliche Exsudation, Bronchopneumonien
Magen-Darm-Trakt	Blutextravasate

Tabelle 16: Hauptsächlichste Organveränderungen im Labortier nach Lindanverabreichung (Herbst, 1983)

γ -HCH ist im Tierversuch akut toxischer als die α -, β - und δ -Isomere. Jungtiere sind im allgemeinen empfindlicher. Die Leitsymptome einer Lindan-Intoxikation sind Reaktionen des zentralen Nervensystems (Erregung bis zum Krampf). Lindan selbst wird als Ursache der Krampfauslösung betrachtet, d.h. eine vorherige Metabolisierung ist nicht nötig (Herbst, 1983).

β -HCH ist für Mäuse und Ratten nach einmaliger Applikation so ungiftig, daß eine LD₅₀ nicht bestimmbar ist. Ein Problem stellt hier auch die zu geringe Löslichkeit des β -Isomers dar. Die akute orale Toxizität von α -HCH ist mit einer LD₅₀ von etwa 4 500 mg/kg (in Wasser) oder ca. 1 400 mg/kg (in Öl) sehr gering (DFG, 1982; Hoffmann, 1983).

Die quantifizierende Bewertung der α -, β - und γ -Isomere anhand der LD₅₀ führt zu einem Toxizitätsunterschied zwischen γ - und α -HCH von ≥ 10 . Dieser Wert ist als real zu betrachten, wogegen der Vergleich β : γ auf dieser Basis einen irrealen Toxizitätsunterschied ergibt, da damit die potentielle Toxizität des β -Isomers unterschätzt wird. β -HCH ist zweifellos geringer akut toxisch als γ -HCH. Für eine vergleichende Bewertung der Toxizität des β -HCH müssen aber dessen besondere physikalisch-chemischen und pharmakokinetischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Damit kann die höhere Toxizität (Verkürzung der Lebensdauer bei Ratten) des β -HCH bei wiederholter Applikation gegenüber den α - und γ -Isomeren erklärt werden (Portig und Vohland, 1983).

Alle vier Isomere setzten im Tierversuch die Wirksamkeit zahlreicher Krampfgifte herab. Dieser antikonvulsive Effekt beruht zum Teil auf einer induktiven Erhöhung der Aktivität fremdstoff-metabolisierender Enzyme. Andererseits können die HCH-Isomere auch durch direkte Einwirkungen auf das zentrale Nervensystem dessen chemische und elektrische Erregbarkeit herabsetzen. α -, β - und δ -HCH zeigen den antikonvulsiven Effekt bereits in Dosierungen, die 3-5fach unter den neurotoxisch wirksamen Mengen liegen. Beim γ -HCH treten dagegen antikonvulsive und neurotoxische Wirkungen bei ungefähr gleicher Konzentration ein (Herbst und Bodenstein, 1973; DFG, 1982).

In landwirtschaftlich genutzten Böden wird bei Einsatz von 12-40 kg/ha HCH (Isomerenspezifisierung fehlt) die Hälfte der vorhandenen Würmer getötet. HCH zeigt eine außerordentlich selektive Wirkung auf Bodenorganismen. Als sehr empfindlich erwiesen sich einige Hornmilben- und Collembolenarten (Dumpert, 1988).

Nach Auswertung von Suiziden oder extremen Fällen von Unachtsamkeit beim Umgang mit Lindan kommt Herbst (1983) zu dem Schluß, daß für den Menschen in der Literatur zu findende toxische oder letale orale Bereiche für γ -HCH zum Teil falsch sind (z.B. 100-214 mg/kg als toxisch). Schon bei 15-17 mg/kg γ -HCH oral treten schwere Intoxikationen auf, so daß bereits 10-20 mg/kg lebensgefährlich wirken können. Klinische Reaktionen treten in Abhängigkeit vom Weg der Aufnahme Minuten bis Stunden nach der Exposition auf. Solche Reaktionen sind z.B. Übelkeit, Unruhe, Kopfschmerzen, Erbrechen, Muskelzuckungen, Gleichgewichtsverlust, tonisch-klonische Krämpfe. Die Todesursache ist zentrales Atemversagen oder Kreislaufkollaps.

Die starke Kontamination von Wohn- und Schlafräumen sowie der Kleidung mit technischem HCH führte bei 79 Personen zu Vergiftungserscheinungen. Bei drei Viertel der betroffenen waren die Symptome nicht schwerwiegend und umfaßten Abgeschlagenheit, Kopfschmerz, Schwindel und Myalgien. Bei gut einem Viertel traten dagegen erhebliche Störungen der Motorik (erhöhter Muskeltonus, Paresen, Ataxie, Tremor, choreatische und athetotische Bewegungsabläufe), Beeinträchtigungen des Bewußtseins (Verwirrtheit und Delirien), Zeichen einer Optikusneuropathie (Einschränkung des Sehvermögens bis hin zur Erblindung) sowie klonisch-tonische Krampfanfälle auf. Sechs dieser Personen starben (Vohland und Koransky, 1983).

Bereits 30 Minuten nach oraler Aufnahme einer toxischen Lindan-Dosis wurden beim Menschen Krämpfe beobachtet. Auch bei dermalen Applikation von 10 mg γ -HCH/kg traten diese Symptome auf (DFG, 1982).

Im Pflanzentest der Stufe 1 ChemG ergab sich als EC₅₀-Wert ein Bereich von 66,5-1 050 mg Lindan/kg Trockengewicht Substrat. Regenwurmtests nach gleicher Vorschrift lieferten einen Schwankungsbereich des LC₅₀-Wertes von 210-630 mg Lindan/kg Substrat-Trockengewicht. Fischttests (96 h) über akute Toxizität ergaben einen LC₅₀-Wert von 0,09 mg/l, Daphnientests (24 h) einen EC₅₀-Wert von 0,7 mg/l (beide Tests Grundstufe) (Rippen, 1988).

Weitere Daten zur akuten Toxizität des HCH sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17: Akute Toxizität verschiedener HCH-Isomere

Organismus	Wert	α -HCH Dosis oder Konzentr.	β -HCH Dosis oder Konzentr.	γ -HCH Dosis oder Konzentr.	Zitat
Daphnia	EC ₅₀ (24h)			0,7 mg/l	a,b
Daphnia magna	Schwimm- hemmung				d
	EC ₀			0,02 mg/l	
	EC ₅₀			0,7 mg/l	
	EC ₁₀₀			7 mg/l	
Regenwurm	LC ₅₀			210-630 mg/kg Trockensubstrat	b
Krustentiere (Artemia salina)	LC ₅₀ (48h)	>1,4 mg/l			c
	LC ₅₀ (96h)	0,5 mg/l			
Guppy	LC ₅₀ (48h)			0,16-0,3 mg/l	e,f
Süßwasserfische	LC ₅₀ (96h)			0,002-0,131 mg/l	g
Karpfen	LC ₅₀ (96h)			0,09 mg/l	c
Karpfen (oral)	LD ₅₀			1140 mg/kg	g
Karpfen (ört- lich)	LD ₅₀			24 mg/kg	g
Goldfisch	LC ₅₀ (96h)			0,131 mg/l	c
Regenbogenfo- relle	LC ₅₀ (96h)			0,027 mg/l	c
Wildvogel (oral)	LD _{L0}			100 mg/kg	e
Wildvögel (oral)	LD ₅₀			35-400 mg/kg	h

Vögel	LD ₅₀			50-200 mg/kg	i
Haushuhn (oral)	LD ₅₀			70,8 mg/kg	g
Maus (oral, in Öl)	LD ₅₀	1 350 mg/kg	>16 000 mg/kg	72-200 mg/kg	j,k
(oral, in Wasser)	LD ₅₀	4 400 mg/kg	>16 000 mg/kg	245-480 mg/kg	j,k
Maus (dermal, in Öl)	LD ₅₀			ca. 180 mg/kg	j
Ratte (oral)	LD ₅₀			125 mg/kg	l
(oral)	kumulative "LD ₅₀ " (über mehrere Tage)		500 mg/kg		l
(oral, in Öl)	LD ₅₀	1 400 mg/kg	>8 000 mg/kg	88-225 mg/kg	j,k
(oral, in Wasser)	LD ₅₀	4 600 mg/kg	>10 000 mg/kg	170-300 mg/kg	j,k
(dermal, in Öl)	LD ₅₀			50-400 mg/kg	j
(dermal, kristallin)	LD ₅₀			2 000 mg/kg	j
Meerschweinchen (oral, in Öl)	LD ₅₀			100-127 mg/kg	j
Kaninchen (oral, kristallin)	LD ₅₀			91 mg/kg	j
(dermal, kristallin)	LD ₅₀			4 000 mg/kg	j
(oral, in Öl)	LD ₅₀			40-75 mg/kg	j
(dermal, in Öl)	LD ₅₀			75 mg/kg	j
Katze (oral, in Öl)	LD ₅₀			25 mg/kg	j
Hund (oral, in Öl)	LD ₅₀			30-200 mg/kg	j
(dermal, in Öl)	LD ₅₀			300-500 mg/kg	j
Rinder (oral)	LD ₅₀			50 mg/kg	g
Rinder	LD ₅₀			5-25 mg/kg	m

Quellen:

a) Schmidt-Bleek et al., 1982; b) Rippen, 1988; c) Verschueren, 1977/83; d) Rott, 1983; e) Witte et al., 1988; f) Anonymus, 1987; g) Herbst und Bodenstein, 1974; h) Herbst und Bodenstein, 1973; i) WHO, 1975; j) Herbst, 1983; k) Hoffmann, 1983; l) DFG, 1982 m); Tomson et al., 1985

5.3.2 Chronische Toxizität

Alle HCH-Isomere induzieren mikrosomale Enzyme der Leber und führen zu Lebervergrößerung. In einem 1950 veröffentlichten Versuch, in dem Ratten lebenslang Futter mit technischem HCH sowie mit α - und β -HCH erhalten hatten, betrug die geringsten Konzentrationen, die ein Leberwachstum zur Folge hatten, für technisches HCH 100 mg/kg, für α -HCH 50 mg/kg und für β -HCH 10 mg/kg. Aus diesem Versuch wurden folgende no effect levels abgeleitet (Hoffmann, 1983):

α -HCH	10 mg/kg
β -HCH	2-5 mg/kg
technisches HCH	10 mg/kg

Fütterungsversuche mit Lindan an Hunden erbrachten einen no effect level von 50 mg/kg Futter, während ab 100 mg/kg erhöhte alkalische Serumphosphatase-Aktivitäten auffielen. Bei 200 mg/kg Futter konnte ein erhöhtes Lebergewicht festgestellt werden (Herbst, 1983).

In einem Langzeitexperiment mit kristallinem oder ölgelöstem γ -HCH im Futter von Ratten wurde ab 400 mg/kg Futter (in Öl) die Lebenszeit der Tiere verkürzt. Ab 100 mg/kg traten dosisabhängig leichte Leber- und Nierenveränderungen auf (Hepatomegalie, Leberzellhypertrophie, fettige Degeneration, Nekrosen, Nephritis). Die no effect-Dosis wurde mit 50 mg/kg ausgewiesen. 100 mg/kg Lindan im Futter von Ratten führten zu relativer Lebergewichtserhöhung und Hyperfunktion des mikrosomalen Systems. In einem 4-Wochen-Versuch wurde der no effect level für Enzyminduktion bei der Ratte mit 2 mg/kg Futter gefunden. Rechnerisch waren ab 4 mg/kg das Lebergewicht und ab 9 mg/kg Aminopyrin-N-demethylase, Anilinhydroxylase und P450 in der Leber erhöht (Herbst, 1983).

Beim Menschen können bei Blutkonzentrationen ab 0,02 mg/l γ -HCH klinische, insbesondere zentralnervöse Symptome auftreten. Enzyminduktionen (schnellere Chininexkretion, schnellere Antipyrin- und Phenylbutazor-Ausscheidung) sind nach höherer beruflicher Exposition bekannt. Sehr vereinzelt treten beim Menschen allergische Reaktionen auf (Herbst, 1983).

HCH gehört offenbar in die Gruppe körperfremder Substanzen, die im Knochenmark des Menschen die Regeneration aller Blutzellen oder Zellreihen inhibieren können. Nach intensivem Kontakt mit verschiedenen HCH-Isomeren wurden beim Menschen mehrfach isolierte Thrombozytopenien oder aplastische Anämien, manchmal Panmyelophthisen beschrieben. Die Erkrankungen führten vielfach zum Tode. Eine feste Beziehung zur eingenommenen Dosis oder zur Dauer der Exposition konnte nicht festgestellt werden (Vohland und Koransky, 1983).

5.3.3 Kanzerogenität

Die niedrigste tumorauslösende Konzentration von α -HCH bei Mäusen gibt Hoffmann (1983) mit 100 mg/kg Futter an. Ratten mußte α -HCH in Konzentrationen von 100-1500 mg/kg Futter (entspricht 50-100 mg/kg Körpergewicht) über 72 Wochen verabreicht werden, um bei einzelnen Tieren hepatozelluläre Carcinome zu erzeugen (Hoffmann, 1983).

Das α -Isomer scheint die größte Wirksamkeit als Tumorauslöser zu besitzen (Büsser und Lutz, 1987), aber auch nach β - und γ -HCH-Behandlung sind in bestimmten Mäusestämmen Tumore oder Tumorstadien beobachtet worden (Schulte-Hermann, 1983).

Bei Mäusen scheint ein "Schwellenwert" etwa im Bereich von 300 mg γ -HCH/kg Futter (entspricht ca. 43 mg/kg Körpergewicht) zu existieren, bis zu dem in der Mäuseleber keine erhöhte Hepatom- bzw. Carcinomrate bei den behandelten Tieren gefunden wurde. Vermehrtes Lebertumorwachstum trat nur nach Langzeitwirkung akut toxischer Dosierungen auf (Herbst, 1983).

Dieser Befunde wegen wird HCH (insbesondere die α - und γ -Isomere) als potentiell kanzerogener Stoff angesehen (DFG, 1982).

5.3.4 Teratogenität und Embryotoxizität

Herbst (1983) fand keinen Hinweis auf eine teratogene Wirkung des Lindan. Er berichtet von Fetotoxizität bei der Maus (subcutane Verabreichung, 6 mg/kg) und erhöhten Totgeburten bei Hunden.

Auch andere HCH-Isomere sind nach heutigen Erkenntnissen nicht teratogen (Hoffmann, 1983).

Witte et al. (1988) berichten von negativen Teratogenitätsbefunden mit γ -HCH bei Maus, Ratte und Hamster, dagegen aber von positiven bei der Ente. Nach diesen Autoren gibt es Hinweise auf Fetotoxizität und Schäden während der Kindesentwicklung nach der Geburt durch γ -HCH.

5.3.5 Mutagenität

Sowohl Lindan wie auch die α - und β -Isomere wurden einzeln und im Gemisch auf mutagene Wirksamkeit an verschiedenen Bakterien, Hefen und an der Taupflanze getestet. Die mit verschiedenen Verfahren durchgeführten Untersuchungen ließen keine mutagene Wirkung erkennen. Die Prüfung von Lindan im Ames-Test unter Standardbedingungen ergab ebenfalls keinen Hinweis auf Mutagenität. Auch verschiedene Modifikationen des Tests unter Verwendung von Leberpräparationen stark tumorempfänglicher Mäuse, von Enzyminhibitoren und unter Zusatz Mutagenität-stimulierender Stoffe lieferten gleichfalls keinen Verdacht auf Mutagenität (DFG, 1982).

Es ist bereits seit langem bekannt, daß γ -HCH ebenso wie andere Isomere bei Pflanzen, Protozoen und Echinodermen eine mutagene Wirkung besitzt (Herbst und Bodenstein, 1973). Lindan verursacht an pflanzlichen und tierischen Zellen Colchicin-ähnliche Mitosehemmungen, und die drei Isomere α -, β - und γ -HCH erzeugen Polyploidie in tierischen und pflanzlichen Zellen. Außerdem wurden Chromosomenbrüche und -lücken in Geweben von Versuchstieren und in menschlichen Lymphozytenkulturen beobachtet (DFG, 1982).

In Lymphozytenkulturen des Menschen konnten ab 0,5 μ g γ -HCH/ml Medium dosisabhängige Chromatidbrüche beobachtet werden (DFG, 1982; Herbst, 1983). Lindan stellt jedoch laut Herbst (1983) für den Menschen kein genetisches Risiko dar.

Die anderen HCH-Isomere sind nach derzeitigem Erkenntnisstand ebenfalls nicht mutagen (Hoffmann, 1983).

5.3.6 Wirkungen auf das Immunsystem

In vitro Experimente mit γ -HCH (0,5 $\mu\text{g/ml}$ Medium) ergaben eine Hemmung der spontanen Transformation von Lymphozyten zu Lymphoblasten sowie der Aufnahme von Antigen-Antikörper-Komplexen von den Zelloberfläche in das Zellinnere (sog. Kappenbildung). Bei Konzentrationen über 5 μg γ -HCH/ml Medium traten zytotoxische Wirkungen zutage, erkennbar an morphologischen Veränderungen sowie der Unfähigkeit der Zellen, dem Eindringen von Farbstoffen zu widerstehen. Während γ - und δ -HCH die Proliferation von Lymphozyten hemmten, konnte eine ähnliche Wirkung selbst bei hohen α - und β -HCH-Konzentrationen nicht festgestellt werden (Vohland und Koransky, 1983). In vitro inhibierte γ -HCH beim Kaninchen (Plasma-Konzentration ca. 20 ng/ml) die Antikörperbildung nach Injektion von Typhus-Erregern. Das Plasma von Kaninchen und Katzen zeigte nach inhalativer γ -HCH-Exposition derselben eine stark reduzierte Aktivität des Komplementsystems (Desi, 1976; Vohland und Koransky, 1983). Bei 60 Beschäftigten aus der HCH-Produktion (Expositionsdauer ca. 10 Jahre, durchschnittliche HCH-Konzentration im Blut: 37 ± 40 ng/ml γ -HCH, 190 ± 150 ng/ml β -HCH, 70 ± 52 ng/ml α -HCH) wurden im peripheren Blut etwa 20 % weniger Lymphozyten gezählt als bei einem Kollektiv nicht-exponierter, gleichaltriger Personen (Vohland und Koransky, 1983; Baumann et al., 1983).

6. Analytik

6.1 Probenvorbereitung

Neben verschiedenen Extraktionsmethoden zur Gewinnung von HCH-Rückständen aus Umweltproben ist es unter Umständen notwendig, eine zusätzliche Reinigung bzw. Auftrennung der Extrakte an Florisil (Solomon, 1979; Garcia-Regueiro et al., 1987; Lopez-Avila et al., 1988), Celite (Kampe, 1983b), Aluminiumoxid (Satsmadjis et al., 1988), Kieselgel (Silikagel) (Kampe, 1987; Hutzinger et al., 1988; Lopez-Avila et al., 1988) oder über Ausschlußchromatographie (Roos et al., 1987) vorzunehmen.

Die Extraktionsverfahren sind teilweise zeitsparend vereinfacht und automatisiert worden (Solomon, 1979; Head und Burse, 1987).

Die Extraktion von γ -HCH aus Wasser kann beispielsweise mit Hexan (andere Arbeiten beschreiben auch Extraktionen mit Aceton und Dichlormethan) durchgeführt werden. Man versetzt das Probenwasser mit einem inneren Standard (z.B. γ -HCH- d_6), schüttelt mehrfach mit Hexan aus, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und engt auf 1-2 ml ein. Der konzentrierte Extrakt wird unter Stickstoffstrom weiter eingengt. Stark gefärbte Proben werden vor dem Einengen gereinigt, zum Beispiel an einer Kieselgel 60/Kupfer-Säule (siehe unten). Die Abdampfverluste nach einem solchen Prozeß lagen für γ -HCH zwischen 3,0 und 5,9 %, für α -HCH zwischen 7,4 und 16,4 % (Breitung, 1988; Packebusch, 1988; Hutzinger et al., 1988).

γ -HCH kann aus wäßrigen Boden- oder Sedimentproben in einem Arbeitsschritt mit einer n-Hexan/Aceton-Mischung (4:1) extrahiert werden. Auch hier wird die Probe zuvor mit einem internen Standard versetzt und mehrfach mit der Hexan/Aceton-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend eingengt. Schwefelverbindungen und andere störende Substanzen müssen abgetrennt werden. Für die Reinigung haben sich als günstig erwiesen (Hutzinger et al., 1988):

Adsorbentienmischung:	2 g Kieselgel 60/Kupferpulver 10 % (vorgewaschen mit Hexan)
Elutionsmittel:	Hexan

Nach der Säulenreinigung werden die Extrakte konzentriert und unter Stickstoffstrom auf das Endvolumen eingengt (Breitung, 1988; Packebusch, 1988; Hutzinger et al., 1988).

Die Auftrennung verschiedener Organochlorverbindungen auf einer Aluminiumoxidsäule vor der gaschromatographischen Bestimmung beschreiben Satsmadjis et al. (1988). Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber Silikagelreinigungen liegt darin, daß das verwendete Säulenmaterial unter Beibehaltung seiner Sorptionseigenschaften auf 800°C erhitzt werden kann und dabei alle organischen Verunreinigungen verliert. Außerdem ist die Trennleistung sehr hoch.

Ein universelles Verfahren zur Extraktion von Pestizidrückständen (darunter auch alle HCH-Isomere) aus verschiedenen Umweltproben entwickelte Steinwandter (1986). Im Gegensatz

zu den sonst gängigen Extraktionsmethoden, die fünf Aufarbeitungsschritte gemeinsam haben (Extraktion, Filtration, Verteilung, Trocknung, Konzentrierung der organischen Phase), kommt man hier mit drei Schrittsequenzen aus, nämlich:

- Extraktion und Verteilung der Wirkstoffe
- Trocknung
- Konzentrierung der organischen Phase

Abbildung 10 zeigt die Fließschemata zur Extraktion verschiedenartiger Umweltproben.

Diese Methode besitzt gegenüber den "herkömmlichen" Verfahren folgende Vorteile und Neuerungen:

- Extraktion und Verteilung nach 3-5 Minuten beendet
- Filtration nicht nötig
- Scheidetrichter nicht nötig
- Wassergehalt der Probe hat keinen Einfluß auf Rückstandswert
- Volumen der organischen Phase unabhängig von Probenwassergehalten

Eine neue Methode zur Extraktion von Lindan aus Böden stellen Westcott und Worobey (1985) vor. Sie verglichen die Extraktionsraten herkömmlicher Hexan-Aceton-Verfahren mit ihrer Bortrifluorid (BF₃)-Methanol-Behandlung. Mit Bortrifluorid-Methanol als Extraktionsmittel erhielten sie um 20-70 % höhere Lindanrückstandsgehalte. Steinwandter (1987) konnte diese Ergebnisse bestätigen.

Waliszewski und Szymczynski (1985) beschreiben eine kostengünstige und genaue Methode, um alle fünf HCH-Isomere (α - ϵ) aus Bodenproben nachzuweisen. Sie extrahierten luftgetrockneten Boden mit einem Acetonitril-Essigsäure-Wasser-Gemisch (3:1:1), schüttelten die vereinigten Extrakte nach Wasserzugabe mit Petrolether aus, engten ein und reinigten den Extrakt in weiteren Schritten. Die Wiederfindungsraten lagen im Mittel für alle Isomere bei über 98,5 %.

Proben mit Wassergehalt > 70 %

Obst, Gemüse, Gras, Wein, Bier, Most, Eier, Milch, Wasser, Klärschlämme

100 g Probe 3-5 Minuten extrahieren mit

200 ml Aceton + 30 g NaCl + 150 ml Dichlormethan

organische Phase trocknen mit Na_2SO_4

organische Phase konzentrieren

Proben mit Wassergehalt < 40 %

z.B. getrocknete Früchte, Heu, Tee, Kaffee, Getreide, Böden, Futtermittel

a) 10-50 g Probe 3 Minuten extrahiert mit:

~100 g Wasser (Probe + Zusatz) + 200 ml Aceton

b) wäßriger Aceton-Extrakt 1-2 Minuten extrahiert mit:

30 g NaCl + 150 ml Dichlormethan

organische Phase trocken mit Na_2SO_4

organische Phase konzentrieren

Proben, die fett- und wasserhaltig sind

z.B. Butter, tierische Produkte wie Fleisch, Fische, Leber

10-30 g Probe 3-5 Minuten extrahieren mit:

~100 g Wasser (Probe + Zusatz) + 200 ml Aceton + 30 g NaCl + 150 ml Dichlormethan

organische Phase trocknen mit Na_2SO_4

organische Phase konzentrieren

Abbildung 10: Fließschemata zur Extraktion von Rückständen aus verschiedenen Umweltproben (Steinwandter, 1986)

6.2 Nachweis

Eine früher häufig verwendete analytische Methode beruht auf der chemischen Umwandlung von HCH zu Benzol. Die HCH-Isomere sind beständig gegenüber Säuren, spalten aber unter dem Einfluß von Alkalien bzw. Zink und Säure Chloridionen ab. Es bildet sich Trichlorbenzol bzw. Benzol. Das Benzol kann kolorimetrisch als Dinitrobenzol bestimmt werden. Bei diesem Verfahren wurden auch Abbauprodukte des HCH und verschiedene andere chlororganische Verunreinigungen miterfaßt. Daher sind in derartigen Arbeiten häufig zu hohe Rück-

stände beschrieben. Die getrennte Bestimmung der verschiedenen HCH-Isomere war auf diesem Wege nicht möglich (DFG, 1982; Eichler, 1983a).

Die HCH-Isomere unterscheiden sich in ihren Schmelzpunkten und in ihrem Absorptionsverhalten im Infrarotbereich. Diese Eigenschaften können zur Prüfung der Identität der Isomere genauso herangezogen werden wie die Dünnschicht- und die Gaschromatographie. Letztere wird seit rund 20 Jahren fast ausschließlich eingesetzt, wobei in der Spurenanalytik meist der sehr empfindliche Elektroneneinfangdetektor Verwendung fand. Bei geeigneter Wahl der Trennbedingungen ist eine Auftrennung der einzelnen Isomere und deren simultane Bestimmung möglich. Schwierigkeiten kann es bei der gaschromatographischen Abtrennung einiger chlorierter Verbindungen geben. So gab es in der Vergangenheit immer wieder Fälle, in denen mitextrahiertes Hexachlorbenzol das Vorhandensein von α -HCH vorgetäuscht oder dessen Konzentration erhöht hat, denn beide Stoffe verhalten sich bei der Gaschromatographie ähnlich. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß γ -HCH, in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen, in geringem Umfang auf der Säule isomerisiert werden kann. Dieser Effekt kann ebenfalls zu Fehlinterpretationen führen (DFG, 1982; Eichler, 1983a).

Zahlreiche neue Arbeiten befassen sich mit dem Nachweis chlorierter organischer Verbindungen (darunter die HCH-Isomere) aus Umweltproben mittels Gaschromatographie. Dabei finden sowohl der sehr empfindliche Elektroneneinfangdetektor ECD (Tabelle 18) (Kampe, 1983b; Hurler et al., 1987; Kampe, 1987; Garcia-Regueiro et al., 1987; Lopez-Avila et al., 1988) als auch das Massenspektrometer MSD (Tabelle 19) (Schulte und Acker, 1980; Suzuki, 1984; Alford-Stevens et al., 1988; Hutzinger et al., 1988) zur Identifizierung der Substanzen Verwendung.

Hexachlorcyclohexan (HCH) und andere Chlorkohlenwasserstoff-Insektizide		
Trennsäule	Säule 2	
Detektor	Elektroneneinfangdetektor (ECD) ^{63}Ni , 8 mCi	
Temperaturen	Injektor 210	
(°C)	Säule 160	
	Detektor 230	
Trägergas	Stickstoff nachgereinigt, 30	
Einspritzvolumen (μl)	2	
Retentionszeiten	α -HCH	3,8
(min)	β -HCH	4,3
	γ -HCH (Lindan)	4,8
	δ -HCH	5,0
	Aldrin	10,4
	Dieldrin	21,0
	p.p'-DDT	41,0
Alternativ (für den Nachweis von α -HCH und γ -HCH)		
Trennsäule	Säule 1	
Temperaturen	Injektor 190	
(°C)	Säule 140	
alle anderen Bedingungen wie oben		
Retentionszeiten	α -HCH	3,7
(min)	γ -HCH (Lindan)	6,1
Säule 1: Glassäule, i.D. 2 mm, Länge 1,40 m, Säulenfüllung Carbowax 20 M trägergebunden auf Chromosorb W-AW (0,125-0,15 mm)		
Säule 2: Glassäule, i.D. 2 mm, Länge 3,15 m, Säulenfüllung 3% SE-30 auf GasChrom-Q (0,125-0,15 mm)		

Tabelle 18: Beispiel für GC/ECD-Bedingungen (Hurler et al., 1987)

Gerät:	GC/MSD von HP mit computergesteuerter Auswerteeinheit			
Säule	OV-1, Cross linked Methylsilikon 25 m			
	ID:	0.2 mm		
	Filmdicke:	0.33 µm		
Gas	Helium, 25 ml/min			
splitlos	purge 0.7			
Injektor:	280°C			
Detektor:	280°C			
Temperaturprogramm:	100°/10°/min 1 min	160°/4°/min 0 min	210°/15°/min 0 min	315° 3 min
Detektion der Verbindungen:				
	Massen (m/e) zur quant. Berechnung	Massen(m/e) zur zusätzlichen Identifizierung	RT [min]	
HCB	284	286	15,2	
¹³ C ₆ -HCB	290	292	15,2	
γ-HCH	290	292	15,7	
γ-HCH-d ₆	296	298	15,6	
Nachweisgrenze:	γ-HCH: 500 pg HCB: 10 pg			

Tabelle 19: Beispiel für GC/MSD-Bedingungen (Hutzinger et al., 1988)

Beim Nachweis über Massenspektrometrie werden häufig deuterierte HCH-Isomere als interne Standards eingesetzt (Suzuki, 1984; Hutzinger et al., 1988).

Neben der Gaschromatographie wird auch die HPLC (Hochauflösende Flüssigkeits-Chromatographie) verwendet (Krahn et al., 1988).

Wichtige allgemeine Hinweise zum Herstellen von Standardlösungen gibt Thompson (1975).

7. Abiotischer Abbau

HCH-Isomere sind allgemein sehr stabile Verbindungen. Sie werden weder oxidiert noch hydrolysiert (unter neutralen Bedingungen), sind gegen Luft und Feuchtigkeit beständig und selbst durch starke Säuren nicht angreifbar. Lediglich in alkalischem Milieu reagieren sie unter Dehydrochlorierung. Aber selbst hier zeichnet sich das β -HCH durch seine äußerst geringe Reaktionsbereitschaft aus (De Bruin, 1979). Auch das photolytische Reaktionsvermögen der HCH-Isomere scheint unter natürlichen Bedingungen nur gering zu sein.

7.1 Abiotische Isomerisierung

Die thermodynamische Stabilität der HCH-Isomere nimmt in der Reihenfolge



zu, d.h. γ -HCH ist die reaktivste Verbindung. Für eine Isomerisierung des γ -HCH ist Aktivierungsenergie nötig, womit die Entstehung von α -HCH aus γ -HCH bei Einwirkung energiereicher Strahlen erklärbar ist (α -HCH unterscheidet sich von γ -HCH nur in der Stellung eines Chlor-Substituenten). Die Umwandlung von γ -HCH in β -HCH wurde als sehr unwahrscheinlich angesehen, denn in solch einem Fall müßten Änderungen in der Konformation dreier Chloratome an benachbarten Kohlenstoffatomen eintreten. Das würde bedeuten, daß drei C-Cl-Bindungen gespalten und anschließend wieder neu aufgebaut werden müßten (Eichler, 1983a).

Trotzdem sind solche Isomerisierungen beobachtet worden. Korte (1983) berichtet, daß eine Mutterlösung von γ -HCH zur Überprüfung der Lagerstabilität über 7 Jahre im Kühlschrank aufbewahrt wurde. Die Analyse nach dieser Zeit ergab:

ca. 50 %	Lindan
ca. 35 %	β -HCH
15 %	polare Produkte

Durch Autoradiolyse in verdünnter acetonischer Lösung waren also während der 7 Jahre beachtliche Mengen des β -Isomers aus Lindan entstanden.

Steinwandter (1976) berichtet, daß in Petrolether, Aceton oder Wasser gelöstes Lindan sowie Lindan als Festkörper bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge >230 nm in geringen Anteilen (zwischenzeitlich 0,1-2 %) zu α -HCH umgewandelt wurde. Da jedoch auch α -HCH durch UV-Licht abgebaut wird, wurden dessen Werte mit fortschreitender Versuchsdauer niedriger. Der Autor nahm an, daß die α -HCH-Mengen, die man auf Lindan-behandeltem Gras nach Trocknung in der Sonne finden konnte, auf Photoisomerisierung zurückzuführen waren. α -HCH wurde aber auch als Metabolit des Lindan im Gras gefunden. Daher ist der Prozeß der Isomerisierung unter Umweltbedingungen noch unsicher (EPA, 1979; Eichler, 1983a; Korte, 1983).

Schon Untersuchungen aus dem Jahre 1969 deuteten auf die später von Steinwandter (1976) gefundenen Ergebnisse hin. Die vier HCH-Isomere (α - δ) wurden mit Philips-Lampen HPK-

125 W/L (UV) als Festkörper sowie in Lösung bestrahlt. Bei der Festkörperbestrahlung des β -Isomers konnten nach drei Tagen zwei neue Substanzen (Anteil <1 %) gefunden werden. Auch bei der Bestrahlung in n-Hexan waren diese Verbindungen nachweisbar, mit einer Umwandlungsrate von zusammen ca. 3-3,5 %. Eines der beiden Photoprodukte war α -HCH. Wurde Lindan als Festkörper und in verschiedenen Lösungen bestrahlt, so konnten sechs Photoprodukte gaschromatographisch erfaßt werden. Die Umwandlungsrate war in n-Hexan am höchsten und betrug nach 21 Tagen 10-11 %. Als Hauptprodukt wurde das α -HCH isoliert. Auch δ -HCH zeigte nach dreitägiger Bestrahlung als Festkörper und in n-Hexan gelöst zwei Produkte, wovon eines als α -HCH identifiziert werden konnte (Korte, 1983).

Blüthgen et al. (1983) bestrahlten an Cellulosescheibchen adsorbiertes ^{14}C - γ -HCH mit UV-Licht (3 Watt). Nach 30 minütiger Bestrahlung aus 11 cm Entfernung wurden die in Tabelle 20 dargestellten Umwandlungsprodukte gefunden.

$(100 \times \frac{\text{Aktivität der Kontaminante}}{\text{Gesamtaktivität}})$				
Ansatz Nr.	1	2	3	4
Kontaminante				
α -HCH	1,33	2,22	4,30	3,19
β -HCH	(0,36)	(0,55)	(0,34)	(0,33)
γ -HCH	98,32	97,18	95,30	96,32
δ -HCH	0,00	0,00	(0,06)	(0,13)
HCB	0,00	(0,05)	0,00	(0,03)

Die eingeklammerten Werte sind aufgrund der niedrigen Zählrate mit erheblichen Fehlern behaftet.

Tabelle 20: Umwandlung von ^{14}C - γ -HCH in andere Isomere durch UV-Bestrahlung (254nm) (Blüthgen et al., 1983)

Auch hier zeigt sich eine deutliche Bildung von ^{14}C - α -HCH. Allerdings bedürfen diese Versuche noch weiterer Absicherung unter umweltrelevanteren Bedingungen, wie beispielsweise Besonnung.

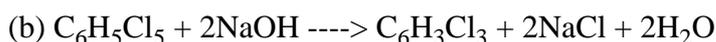
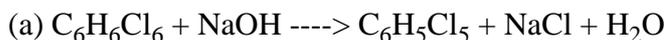
7.2 Hydrolyse

Eine Studie, die die Persistenz von technischem HCH in Flußwasser und destilliertem Wasser untersucht, deutet darauf hin, daß HCH gegenüber Hydrolyse sehr stabil ist. Das Flußwasser wies während der Versuchszeit von 8 Wochen einen pH von 7,3 bis 8,0 auf. Während dieser Zeitspanne konnte keine Veränderung der HCH-Konzentrationen (10 µg/l) festgestellt werden, was bei Berücksichtigung möglicher analytischer Fehler eine Halbwertszeit von mindestens vier Jahren unter solchen Bedingungen bedeutet (EPA, 1979).

Im Jahre 1947 wurde die durch Hydroxidionen unterstützte Hydrolyse (Eliminierung von HCl) der α -, β -, γ - und δ -Isomere bei 20,1°C in einer 76 %igen Ethanol-Wasser-Lösung untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung betragen für α -, β - und γ -HCH in dieser Reihenfolge $1,7 \cdot 10^{-1}$, $3,0 \cdot 10^{-6}$ und $4,4 \cdot 10^{-2}$ / (M sec). Die HCl-Eliminierung war beim δ -HCH unmeßbar schnell. Obwohl diese Daten die relativen Reaktivitäten der einzelnen Isomere zueinander widerspiegeln, können sie zu einer Abschätzung unter Umweltbedingungen nicht herangezogen werden, da der Einfluß der hohen Ethanolkonzentration nicht bekannt ist. Unter der Annahme, daß das Ethanol die Reaktion nicht beeinflusst hat, ergibt sich für Lindan eine Hydrolysehalbwertszeit bei pH 8 von 180 Tagen (EPA, 1979).

Die HCl-Abspaltung aus Lindan unter Dampferhitzung (102°C) betrug nach einer Stunde nur 0,13 % (EPA, 1979).

Die HCH-Isomere sind also recht stabil gegenüber hydrolytischen Einflüssen im Sauren und Neutralen. Unter alkalischen Bedingungen erfolgt Dehydrohalogenierung entsprechend den folgenden Summenformeln:



Reaktion (a) setzt in schwach alkalischem Medium unter Bildung von isomeren Pentachlorcyclohexenen ein. Durch stärkere Alkalien (b) erfolgt weiterer Abbau zu isomeren Trichlorbenzolen, vornehmlich 1,2,4-Trichlorbenzol. β -HCH reagiert am langsamsten, da alle 6 Chlorsubstituenten die thermodynamisch günstige äquatoriale Stellung einnehmen (Eichler, 1983a). De Bruin (1979) bezeichnet β -HCH als stabil gegenüber Laugen.

Lindan zeigte bei pH 3 und 7 keine Hydrolyse, wogegen bei pH 9 die Hydrolysehalbwertszeit 762 h betrug (alles bei 25°C) (Lahaniatis, 1983).

Angesichts obiger Aussagen sind die Ergebnisse von Tramonti et al. (1986) überraschend. Sie untersuchten die Stabilität wäßriger Lindanlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Es handelte sich hierbei um Vorversuche für eine Adsorptionsstudie (vgl. Kapitel 9.2.2). Sieben Lösungen mit einer Lindankonzentration von 2,4 mg/l wurden auf einen bestimmten pH-Wert im Bereich zwischen 1,4 und 11,3 eingestellt und bei 20°C einen oder drei Tage geschüttelt. Die Lindan-Wiederfindungen sind in Abbildung 11 dargestellt.

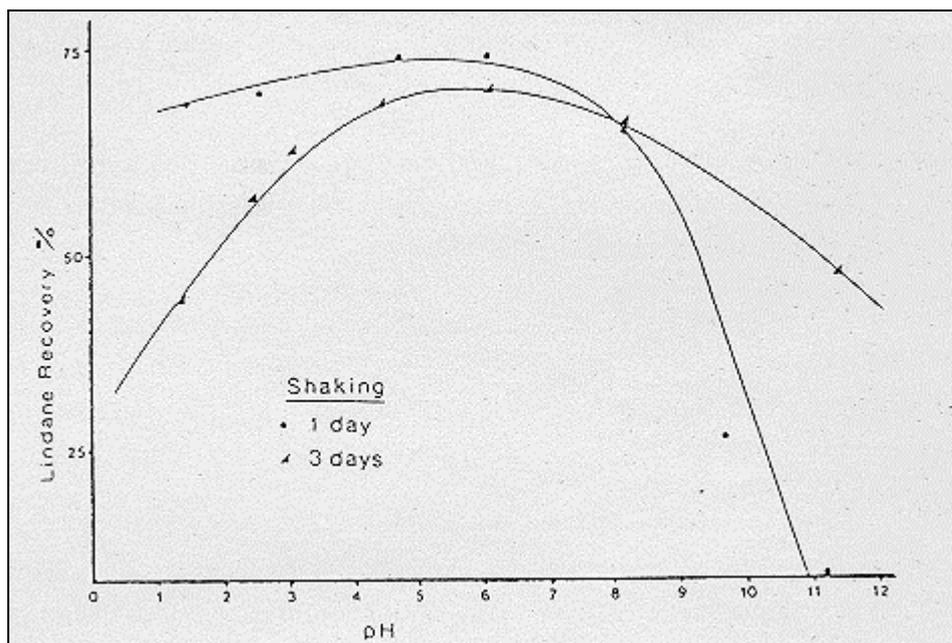


Abbildung 11: Stabilität von Lindan in wässriger Lösung (Tramonti et al., 1986)

Demnach erfolgte bei pH-Werten über 8 ein schneller Abbau des Lindan, was auch mit den anderen Studien übereinstimmt. Aber selbst bei niedrigeren pH-Werten zwischen 3 und 8 waren 25 % Lindanverlust nach einem Tag zu verzeichnen. Ob hierbei auch andere Prozesse wie Photoabbau, Sorption an Gefäßwänden und Verflüchtigung berücksichtigt bzw. ausgeschlossen wurden, ist dem Versuchsaufbau nicht zu entnehmen.

7.3 Oxidation und Reduktion

Zur Oxidation von HCH gibt es nur wenige Untersuchungen. In Bezug auf die wenigen Studien über Lindan geht man davon aus, daß auch die anderen HCH-Isomere sehr stabil gegenüber Oxidation sind (EPA, 1979).

In Wasser-Aceton-Gemischen oder Hexan gelöstes Lindan wurde durch Einleitung von Ozon nur in sehr geringem Maße abgebaut, wobei unter gleichen Bedingungen Heptachlor und Aldrin schon vollständig verschwanden (EPA, 1979).

Es gab Versuche, γ -HCH mit den Oxidationsmitteln Chlor, Kaliumpermanganat (KMnO_4) und Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) bei pH 2 und 6 zu oxidieren. Chlor- und Permanganat-Lösungen von 50 mg/l zeigten nach 48 h bei 20°C keine Reaktion mit Lindan. Bei gleicher Persulfatkonzentration wurden bei pH 2,2 lediglich 1 % und bei pH 10 ca. 10 % des eingesetzten Lindan eliminiert (EPA, 1979).

Auch die Berechnung von Molekülorbitalen, Dipolmomenten und Oxidationsenergien unterstützt die experimentelle Feststellung, daß die HCH-Isomere gegenüber Oxidation sehr stabil sind (Block und Newland, 1975).

Auf den photoinduzierten oxidativen Abbau von HCH wird in Kapitel 7.4 eingegangen.

Verschiedene Studien beschäftigten sich mit der elektrochemischen Reduktion von Lindan, um das Verhalten unter anaeroben Verhältnissen abzuschätzen (Beland et al., 1976; Block et al. 1977). Beland et al. (1976) fanden dabei γ -TCCH (γ -3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen) und Benzol als Abbauprodukte des Lindan (Abbildung 12).

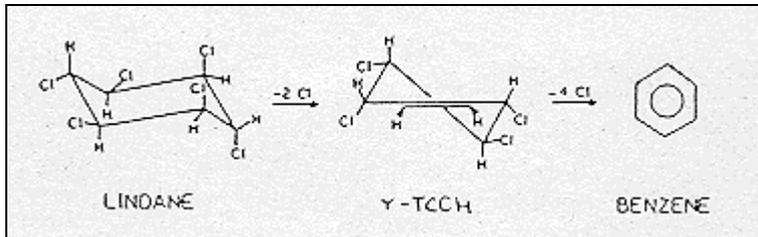


Abbildung 12: Elektrochemische Reduktion von Lindan (Beland et al., 1976)

Eine Untersuchung über den Abbau von Lindan und β -HCH in überfluteten Reisböden zeigte, daß die HCH-Isomere schnell abgebaut wurden, wenn das Redoxpotential der Böden auf -40 bis -100 mV gesenkt wurde. Dabei war allerdings der Bioabbau nicht berücksichtigt worden (EPA, 1979). Somit muß es sich hier nicht um abiotischen Abbau handeln, da Lindan auch biologisch unter anaeroben Bedingungen meist besser abgebaut wird, als unter aeroben (vgl. Kapitel 8.2).

7.4 Photoabbau

HCH-Isomere sind gesättigte chlorierte Cycloalkane. Aufgrund ihres geringen, wenn überhaupt vorhandenen, Absorptionskoeffizienten für Licht oberhalb 290 nm (dem Spektralbereich des Sonnenlichts auf der Erde), geht man davon aus, daß die HCH-Isomere vom Sonnenlicht nur langsam photolysiert werden (EPA, 1979).

Kawahara (1972) löste verschiedene HCH-Isomere in Wasser (0,01-5,0 mg/l) und setzte sie dem Sonnenlicht aus. Die Reihenfolge des Verschwindens aus den Lösungen war $\alpha > \gamma > \beta > \delta$. Die Halbwertszeiten reichten von 4-6 Tagen beim α -HCH bis zu 10-22 Tagen beim δ -HCH. Diese Ergebnisse sind mit äußerster Vorsicht zu genießen, da Kontrollwerte fehlen und bei der graphischen Darstellung die HCH-Konzentrationen innerhalb von 10 Tagen schnell abnahmen und die anschließenden Verluste bis zum 48. Tag geringer wurden (EPA, 1979).

Nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm konnte nach drei Stunden bei keinem der vier HCH-Isomere (α - δ) ein Photoabbauprodukt nachgewiesen werden (EPA, 1979). Daher nimmt man an, daß die von Kawahara (1972) berichteten Halbwertszeiten für die Photolyse auf zusätzliche Prozesse zurückzuführen sind, die da wären Verflüchtigung, Adsorption an Glas und Photoreaktionen mit Verunreinigungen (EPA, 1979).

In Versuchen zur Photomineralisierung (Umwandlung zu CO_2) wurden β -HCH und γ -HCH vergleichend untersucht. Appliziert wurden die ^{14}C -Verbindungen auf Kieselgel mit der Korngröße 0,063 bis 0,2 mm. Die relative Photomineralisierung gegenüber Pentachlorphenol (= 1) betrug 0,10 für γ -HCH und 0,18 für β -HCH, d.h. beide Isomere wurden in etwa ähnlichem Umfang mineralisiert (Korte, 1983). Abbildung 13 zeigt den zeitlichen Verlauf einer

Photomineralisierung von γ -HCH (adsorbiert, ca. 0,5 mg/g Kieselgel) unter Luft- bzw. Sauerstoffatmosphäre.

Zur Überprüfung, inwiefern diese Versuche für die Umwelt relevant sind, wurden Vorversuche zur Photomineralisierung an einer Bodenfraktion ähnlicher Korngröße (wie die des benutzten Kieselgels) durchgeführt. Die Photomineralisierung am Boden war etwa um den Faktor 10 geringer als am Kieselgel, was auf die geringere Lichtdurchlässigkeit der Bodenpartikel zurückgeführt wird (Korte, 1983). Angaben über die Wellenlänge des verwendeten Lichts sowie über die Dauer der Bestrahlung fehlen.

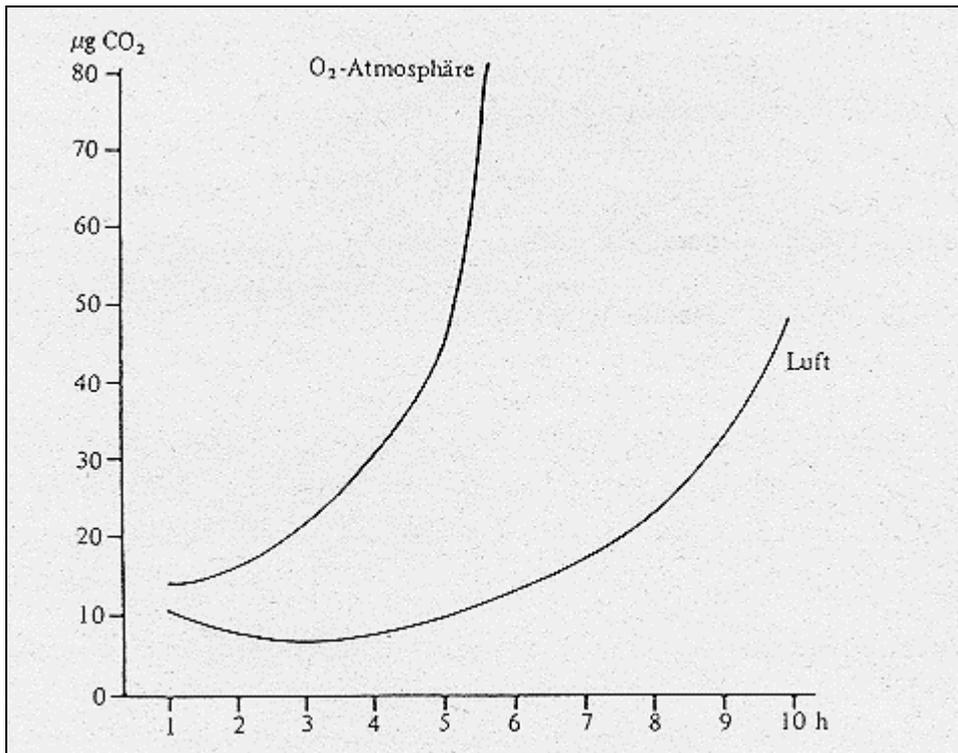


Abbildung 13: Photomineralisierung von γ -HCH in adsorbierter Phase (Anfangskonzentration ca. 0,5 mg/g Kieselträger) (Korte, 1983)

Parlar (1983) berichtet von ähnlichen Ergebnissen für die Photomineralisierung von γ -HCH. Nach dreistündiger Bestrahlung von an Kieselgel adsorbierten Verbindungen mit UV-Licht (GSF-Test) wurden folgende Photomineralisierungsraten erzielt (daß damit %-Angaben gemeint sind, ist anzunehmen, geht aber aus der Veröffentlichung nicht hervor):

Pentachlorphenol	41,4
Hexachlorbenzol	1,05
γ -HCH	3,69

Zum Vergleich seien hier die von Schmidt-Bleek et al. (1982) berichteten Photomineralisierungsraten nach dem GSF-Test angegeben:

Pentachlorphenol	1,0 %
Hexachlorbenzol	0,02 %
Lindan (γ -HCH)	0,09 %

Auch die Studie von Lotz et al. (1979) hat die Photomineralisierung adsorbierter Chemikalien zum Gegenstand. An Kieselgel adsorbierte Verbindungen zeigten nach einer Bestrahlung von 2 Stunden mit pyrexgefiltertem UV-Licht folgende Mineralisierungsraten:

Pentachlorphenol	5,0 %
Hexachlorbenzol	0,9 %
Lindan	0,16 %

Lindan ist demnach vergleichsweise schlecht zu photomineralisieren. Es fällt auf, daß Hexachlorbenzol in diesem Versuch besser mineralisiert wurde als Lindan, wogegen in dem Experiment von Parlar (1983) der Fall umgekehrt lag.

Verschueren (1977/83) berichtet von folgenden Mineralisierungszeiten durch UV-Bestrahlung wäßriger HCH-Lösungen bei 90-95°C:

CO₂-Bildung (%)	α-HCH	γ-HCH
25	4,2 h	3,0 h
50	24,2 h	17,4 h
75	40,0 h	45,8 h

Eichler (1983a) schreibt, daß γ-HCH in wäßriger Lösung unter UV-Bestrahlung eine Halbwertszeit zwischen zwei und drei Tagen besitzt.

Wie unter Baseneinwirkung (vgl. Kapitel 7.2) wird Lindan auch durch Sonnenlicht dehydrochloriert und es entsteht Pentachlorcyclohexen (IRPTC, 1983; Eichler, 1983a)

Nießen (1987) konnte zeigen, daß Lindan in adsorbiertem Zustand (Suspensionen) besser photolytisch abgebaut wird, als in Lösung. Er kommt zu dem Ergebnis, daß ein direkter Photoabbau des Lindan von untergeordneter Bedeutung ist und daher sekundäre Einflüsse, wie z.B. die Adsorption an Betonit, Bodenpartikel, Humin- und Aminosäuren, eine Beschleunigung des photochemischen Abbaus in wäßrigem Milieu bewirken.

7.5 Thermische Zersetzung

Beim Erhitzen der HCH-Isomere auf 100 °C und darüber entstehen, ähnlich wie unter Einwirkung stärkerer Alkalien, isomere Trichlorbenzole (Eichler, 1983a). An anderer Stelle wird Lindan als temperaturbeständig bis 180°C berichtet (Anonymus, 1987).

Durch Verbrennung werden die HCH-Isomere mineralisiert, wobei bei vollständiger Mineralisation folgende Gleichung zugrunde gelegt werden kann (Eichler, 1983a):



Die Verbrennung Lindan-haltiger Pestizidabfälle bei Temperaturen über 1 000 °C (0,4 sec Verweilzeit, 45 bis 60 % Luftüberschuß) führte zu einer über 99,99 %igen Eliminierung (Ferguson und Wilkinson, 1984).

8. Bioabbau

Lindan und auch die übrigen HCH-Isomere können, trotz ihrer Toxizität - z.B. Hemmung der Zellteilung durch γ -HCH bei Bakterien (*Pseudomonas putida*) ab 5 mg/l, bei Algen (*Microcystis aeruginosa*) ab 0,3 mg/l (Verschueren, 1977/83) - biologisch metabolisiert und abgebaut werden.

Dieser Abschnitt befaßt sich mit dem mikrobiellen und pflanzlichen Abbau der HCH-Isomere unter "natürlichen" Verhältnissen. Die Umwandlung von HCH in Kläranlagen und Deponien sowie die biologische Dekontamination von Wasser und Böden sind Gegenstand von Kapitel 12.

8.1 Biologische Isomerisierung

Neben α -HCH können auch β - und δ -HCH durch Biotransformation aus Lindan gebildet werden (EPA, 1979). Zahlreiche Studien weisen diese Isomere als Metabolite des Lindan in Mikroorganismen und Pflanzen aus (Engst et al., 1977, 1979a; Macholz und Kujawa, 1985). Über die ökologische Relevanz derartiger biologischer Isomerisierungsreaktionen finden sich in der Literatur widersprüchliche Aussagen.

β -HCH wurde als Metabolit des γ -HCH in Gras berichtet, wobei intermediär α -HCH entsteht (Steinwandter und Schlüter, 1978). α -HCH entstand in einem Meeressediment nach Behandlung mit Lindan (EPA, 1979). In Abbauprobungen mit γ -HCH in einem Wasser-Seesediment-System konnten unter aeroben Bedingungen α -HCH und unter anaeroben Verhältnissen α - und δ -HCH als Produkte nachgewiesen werden (EPA, 1979).

Eine hohe Umwandlungsrate von γ -HCH zu α -HCH wird für *Pseudomonas putida* berichtet. Sie lag im Bereich von 0,5-3 % (Eichler, 1983b). Bakterienmischkulturen mit *Pseudomonas aeruginosa* als Hauptbakterium isomerisierten γ -HCH zu α -HCH. In geringeren Mengen wurden auch β - und δ -HCH nachgewiesen (Abbildungen 14 und 15)(Verschueren, 1977/83; Engst et al. 1979b).

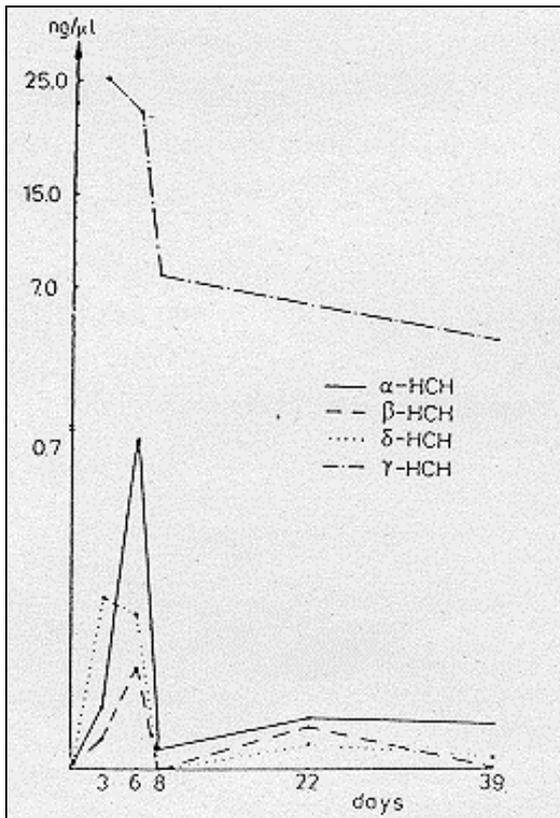


Abbildung 14: Konzentrationsänderung der HCH-Isomere zwischen dem Beginn der γ -HCH-Inkubation und dem 39. Inkubationstag; (Engst et al., 1979b)

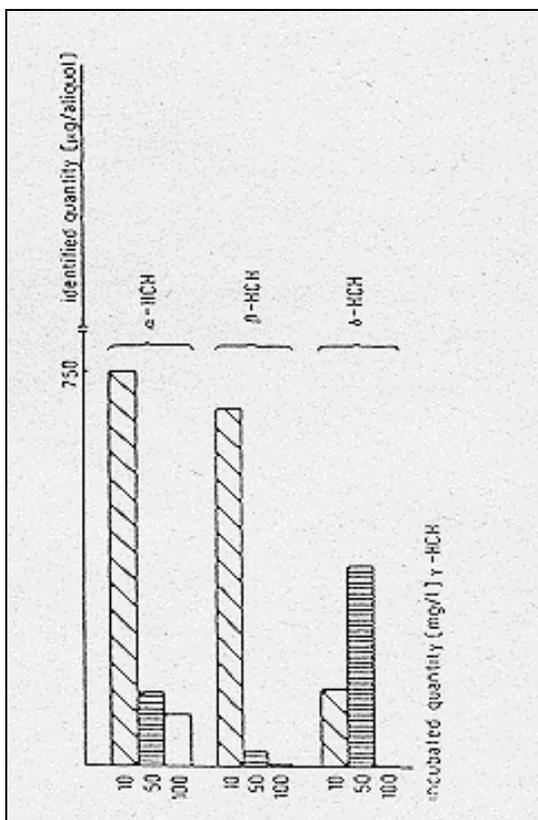


Abbildung 15: Bildung von Isomeren nach 3 Tagen Inkubation; (Engst et al., 1979b)

Haider (1979) untersuchte die Umwandlung von γ - zu α -HCH in aeroben und anaeroben Bakterienkulturen. Da selbst gereinigte γ -HCH-Proben noch geringe α -HCH-Mengen enthalten, inkubierte er bestimmte Mengen an ^{14}C -markiertem γ -HCH zusammen mit geringen Mengen nichtmarkiertem α -HCH. Gemessen wurde dann die Erhöhung der Radioaktivität im α -HCH. Diese Studien wurden mit Bakterien durchgeführt von denen man annahm bzw. schon wußte, daß sie eine solche Isomerisierung bewerkstelligen (Tabelle 21).

Organismus	Inkubat. Zeit [d]	$\mu\text{g } \gamma\text{-HCH}$ in 200 ml	dpm/ $\mu\text{g} \pm s$	$\mu\text{g } \alpha\text{-HCH}$	dpm/ $\mu\text{g} \pm s$
<i>Citrobacter freundii</i> anaerob	0	1910	1740 \pm 4	553	14 \pm 3
	2	1450	1795 \pm 20	543	15 \pm 6
	3	833	1765 \pm 15	529	13 \pm 4
	5	0	—	153	16 \pm 2
<i>Serratia marcescens</i> aerobe Standkulturen	0	2005	1822 \pm 17	305	22 \pm 2
	13	1913	1906 \pm 11	298	25 \pm 6
	27	1826	1856 \pm 15	254	21 \pm 3
	34	1755	1721 \pm 26	266	26 \pm 4
<i>Pseudomonas putida</i> aerobe Schüttelkulturen	0	1985	2005 \pm 21	351	27 \pm 6
	13	1950	2020 \pm 16	327	23 \pm 3
	27	1870	1953 \pm 14	303	19 \pm 4
	34	1753	1856 \pm 19	297	25 \pm 8

Tabelle 21: Inkubation von ^{14}C - γ -HCH und unmarkiertem α -HCH mit verschiedenen Bakterien zur Untersuchung einer möglichen Isomerisierung. Mittelwerte und Standardabweichungen von drei Wiederholungen; (Haider, 1983)

Sie wurden mit etwa 10 mg/l ^{14}C - γ -HCH und 2 oder 1,5 mg/l α -HCH (nicht-markiert) unter entweder aeroben oder anaeroben Bedingungen inkubiert. Nach Extraktion wurden die Gehalte an γ - und α -HCH sowie deren Aktivitäten bestimmt. *C. freundii* baute γ -HCH schneller, α -HCH dagegen langsamer ab, während *S. marcescens* und *P. putida* γ - und α -HCH nur mäßig abbauten. Keiner der drei Organismen bewirkte eine über den analytischen Fehlerbereich (<0,1 %) hinausgehende Erhöhung der spezifischen Radioaktivität im α -HCH. Ähnliche Tests mit Clostridien, *Escherichia coli*, *Klebsiella oxytoca* (anaerob oder semianaerob) oder *Pseudomonas testosteroni* (aerob) verliefen ebenfalls negativ.

Da in früheren Untersuchungen zur Isomerisierung des HCH in Bakterienkulturen die Bedingungen oft nur unzureichend definiert waren, haben Koss et al. (1983) dieses Phänomen erneut geprüft. Sie kultivierten gramnegative und grampositive Bakterien in Gegenwart von γ -HCH in einem definierten Medium. In welchen Kulturen α -HCH gebildet wurde zeigt Tabelle 22.

	Stamm		HCH
			γ α
<i>Gramnegative Bakterien</i>			
Acinetobacter sp.	HIM	532-7	-
Aeromonas hydrophila	HIM	113-1	-
Chromobacterium violaceum	CCM	2076	-
Citrobacter freundii	HIM	113-4	+
Enterobacter aerogenes	NCTC	10006	+
Erwinia herbicola	NCTC	9381	-
Escherichia coli	ATCC	12435	+
Klebsiella oxytoca	ATCC	13182	+
Klebsiella pneumoniae	HIM	113-5	+
Pseudomonas fluorescens	NCTC	10038	-
Pseudomonas putida	ATCC	12633	-
Pseudomonas putida	ATCC	17484	-
Serratia marcescens	CCM	303	+
<i>Grampositive Bakterien</i>			
Arthrobacter simplex	ATCC	6946	-
Bacillus lentus	ATCC	10840	-
Clostridium paraputrificum	SCHERING	24	-
Eubacterium sp.	ATCC	21408	-
Nocardia asteroides	ATCC	10904	-
Nocardia corallina	ATCC	13259	-
Nocardia corallina	ATCC	13258	-
Protaminobacter alboblavus	ATCC	8458	-

Tabelle 22: Zunahme des α -HCH-Gehaltes in Kulturen gramnegativer und grampositiver Bakterien im Verlauf einer 33tägigen Inkubation (Dunkelheit, 30°C) in stehenden unbelüfteten Gefäßen (wenige Stunden nach der Beimpfung anaerobe Verhältnisse) (Koss et al., 1983)

Demnach verlief der Test für alle untersuchten grampositiven Bakterien negativ, während in den gramnegativen Kulturen bei 6 von 13 Stämmen (diese 6 sind ausnahmslos Mitglieder der Familie Enterobacteriaceae) eine Zunahme des α -HCH-Gehaltes beobachtet wurde. Daraufhin wurden Vertreter dreier Spezies ausgewählt, um die Kinetik der Zunahme der α -HCH-Konzentration zu bestimmen. Der gemessene Konzentrationsanstieg während 30 tägiger Inkubation ist in Abbildung 16 dargestellt.

Durch Isotopen-Verdünnungs-Analyse konnte an *Escherichia coli* zweifelsfrei bewiesen werden, daß eine Umwandlung von γ -HCH zu α -HCH stattfand. Im *E. coli*-Ansatz wurden nach drei Wochen insgesamt 0,7 %, im Kontrollansatz (unbeimpftes Medium) 0,07 % des eingesetzten γ -HCH in α -HCH umgewandelt. Das in unbelüfteten, stehenden Kulturen von fakultativen Aerobiern herrschende anaerobe Milieu kann nach Koss et al. (1983) mit Sicherheit nicht als alleiniger Umstand für die Auslösung der Isomerisierung angesehen werden. Vielmehr deutet ihre Studie auf eine spezifische metabolische Beteiligung der Enterobacteriaceae hin.

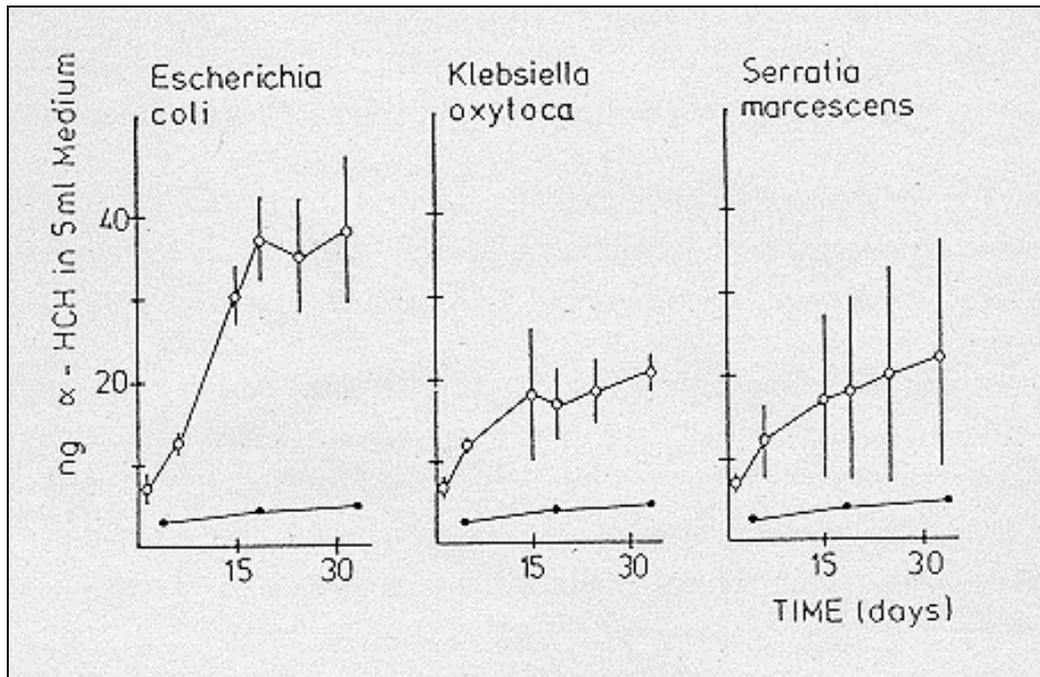


Abbildung 16: Zunahme der α -HCH-Konzentration in Medien, die mit *Escherichia coli*, *Klebsiella oxytoca* bzw. *Serratia marcescens* beimpft (offene Kreise) oder unbeimpft (geschlossene Kreise) waren und mit 4 mg/l γ -HCH inkubiert wurden (Koss et al., 1983)

Auch Blüthgen et al. (1983) konnten in ihren Bodensäulen (Parabraunerde) nach 70tägiger Inkubation eine Konversion von ^{14}C - γ -HCH zu α -HCH (1-3 %) und womöglich auch zu β -HCH feststellen (Tabelle 23).

$(100 \times \frac{\text{Aktivität der Kontaminante}}{\text{Gesamtaktivität}})$			
Ansatz Nr.	1	2	3
Kontaminante			
α -HCH	3,17	1,32	1,99
β -HCH	0,16	0,13	0,11
γ -HCH	96,60	98,49	97,87
δ -HCH	0,05	0,05	0,03
HCB	0,02	0,01	0,003

Tabelle 23: Verteilung der Radioaktivität in HCH-Isomeren und HCB nach 70tägiger Inkubation in Erde (Blüthgen et al., 1983)

Aus den vorliegenden Studien geht hervor, daß verschiedene HCH-Isomere, insbesondere aber das α -HCH, durch biologische Isomerisierung aus Lindan hervorgehen können, wobei sich das Ausmaß der Umwandlung im unteren Prozent- bis Promille-Bereich bewegen dürfte.

8.2 Mikrobieller Abbau

Verschiedenen Mikroorganismen sind in der Lage HCH zu metabolisieren und mineralisieren.

Zellsuspensionen von *Clostridium sphenoides* hatten α -HCH nach vier Stunden und γ -HCH bereits nach 2 Stunden zu über 90 % abgebaut (anaerob) (EPA, 1979). Als Metabolit des α -HCH war δ -3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen nachzuweisen (EPA, 1979).

Von 354 Bakterien- und Pilzarten waren 53 aerobe und 18 anaerobe in der Lage Lindan zu metabolisieren. Im Labor wurde Lindan durch eine *Pseudomonas*-Kultur zu γ -TCCH (γ -3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen), γ -PCCH (γ -2,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen) und α -HCH ab bzw. umgebaut. Für *Pseudomonas putida* konnten zwei Abbauewege festgestellt werden. Der erste führt zum γ -PCCH als Hauptprodukt, der zweite, komplexere und NAD-abhängige zu γ -TCCH und α -HCH (Abbildung 17) (Matsumura und Benezet, 1978; EPA, 1979).

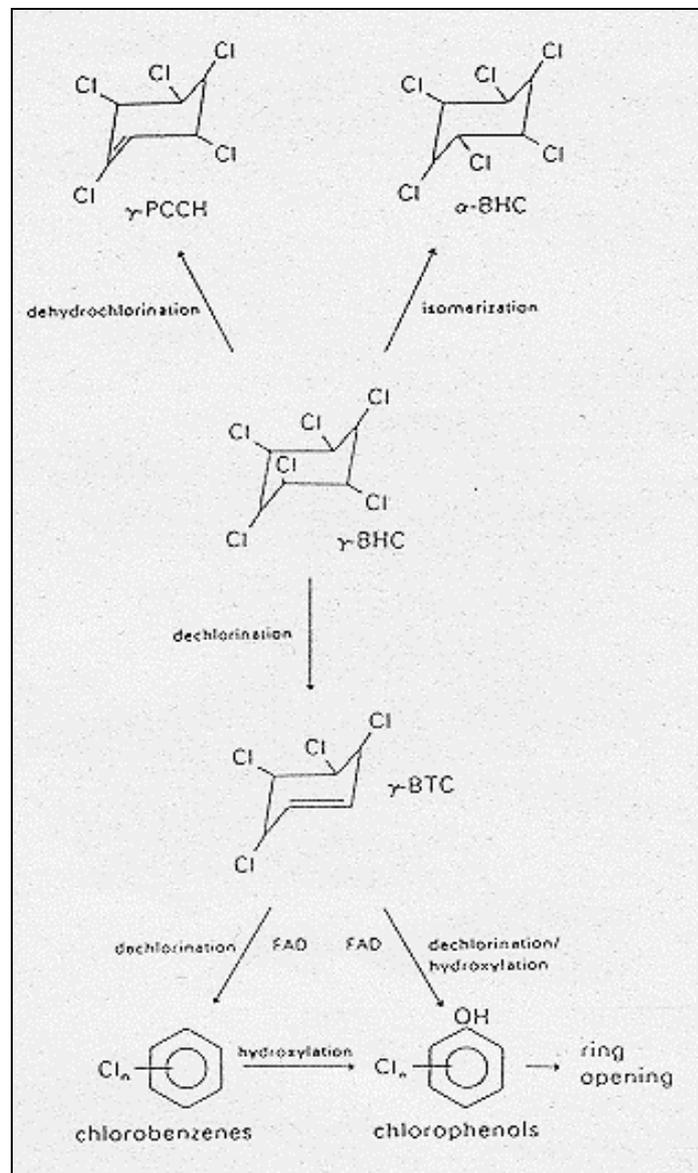


Abbildung 17: Mikrobieller Abbau von γ -HCH (Matsumura und Benezet, 1978)

Auch *Escherichia coli* baut Lindan zu γ -PCCH ab (EPA, 1979).

In vitro Versuche zum Abbau der HCH-Isomere im Pansensaft von Kühen (dieser enthält überwiegend Anaerobier) zeigten, daß γ - und α -HCH messbar, β - und δ -HCH dagegen nicht abgebaut wurden (Abbildung 18) (Blüthgen et al., 1983).

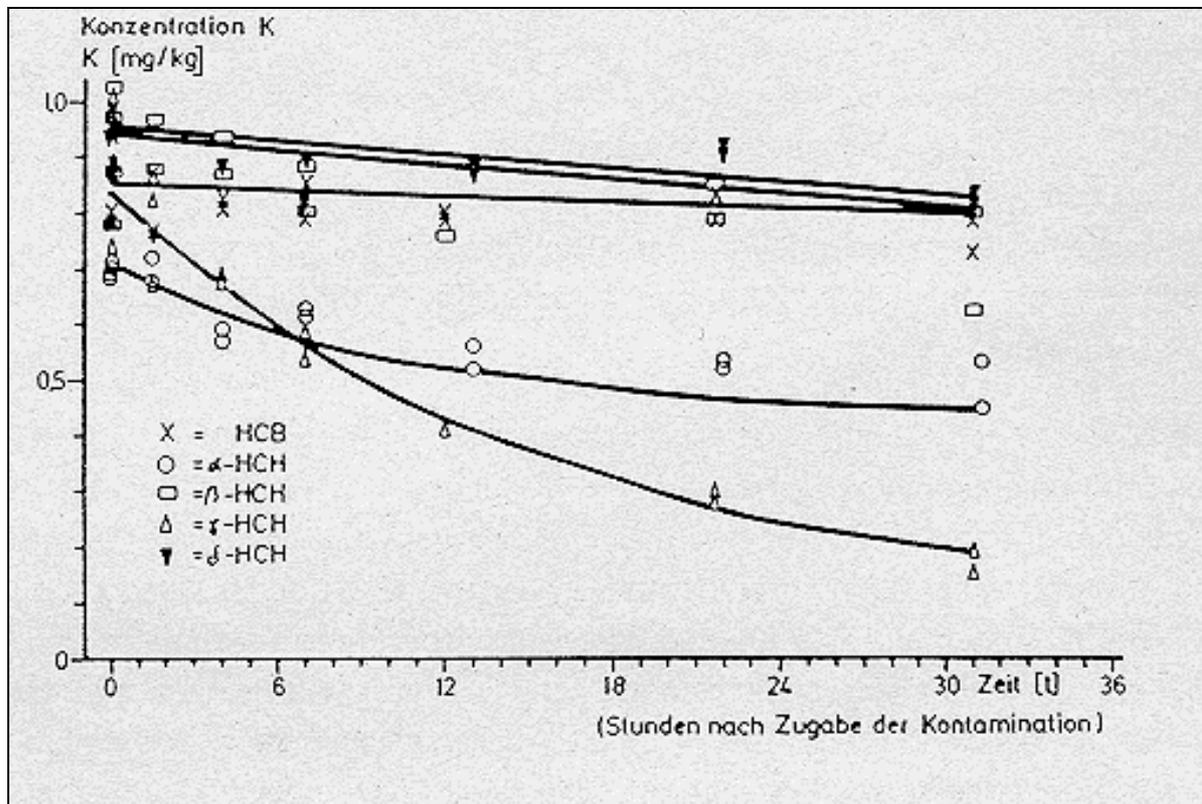


Abbildung 18: Abnahme der Konzentrationen der HCH-Isomere im Pansensaft (Blüthgen et al., 1983)

Die Halbwertszeit für γ -HCH lag bei 12 Stunden, während α -HCH mit einer Halbwertszeit von etwa 36 Stunden erheblich langsamer abgebaut wurde.

Neben Bakterien sind auch Pilze in der Lage Lindan zu metabolisieren und abzubauen.

So isolierten Engst et al. (1974) eine nicht näher definierte Schimmelpilzkultur und untersuchten deren Lindanmetabolismus. Als Hauptmetabolit wurde γ -PCCH nachgewiesen, das aber schnell weiter abgebaut wurde. Desweiteren waren in größeren Konzentrationen nachweisbar:

- Pentachlorbenzol
- 2,3,4,6-Tetrachlorphenol
- 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol
- 1,2,3-Trichlorbenzol
- 1,2,4-Trichlorbenzol
- 2,4,6-Trichlorphenol
- 1,2-Dichlorbenzol

In geringeren Mengen fanden sich:

- 1,3,5-Trichlorbenzol
- 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol
- 2,3,4-Trichlorphenol
- 2,3,4,5-Tetrachlorphenol
- Pentachlorphenol
- Hexachlorbenzol
- 1,4-Dichlorbenzol

Mehrere Arbeiten aus der Mitarbeitergruppe um Bumpus (Bumpus et al., 1985a,b; Bumpus und Aust, 1987) beschäftigten sich mit dem Abbau chlororganischer Verbindungen durch den Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium*. Dieser Pilz zersetzt Lignin mit Hilfe eines Oxidase-Systems, das auch andere Umweltchemikalien, wie beispielsweise das Lindan abzubauen vermag. Innerhalb von 60 Tagen mineralisierte *P. chrysosporium* 21,4 % des eingesetzten ^{14}C -Lindan zu $^{14}\text{CO}_2$.

Eine Zusammenschau der Metabolite, die verschiedene Autoren vom mikrobiellen Abbau des γ -HCH berichten, geben Engst et al. (1977, 1979a) und Macholz und Kujawa (1985). Demnach entsteht unter aeroben Verhältnissen aus γ -HCH oder HCl-Abspaltung das γ -PCCH, welches langsam unter Abspaltung von Wasserstoff oder HCl sowie durch Anlagerung von Wasser in chlorierte Aromaten und Phenole überführt wird. Prominentere Metabolite sind Tetra- und Trichlorbenzole sowie die entsprechenden Phenole. Hexa- und Pentachlorbenzol sowie Pentachlorphenol sollen sich aus γ -HCH durch Wasserstoffabspaltung aus einem intermediären Hexachlorcyclohexen durch weitere H_2 -Abspaltung und/oder H_2O -Anlagerung bilden. Wiederanlagerung von H_2 an dieses hypothetische Zwischenprodukt soll zu α -HCH führen, das dann in weitere Isomere, wie β - oder δ -HCH umgelagert werden könnte (vgl. Kapitel 8.1).

8.2.1 Abbau in Wasser und Sediment

In einem System aus Flußwasser (150 ml) und Sediment (100 g) wurde Lindan innerhalb von drei Wochen zu ca. 80 % abgebaut. Nach Sterilisierung dieses Systems waren noch über 95 % des eingesetzten Lindan wiederzufinden. Die Wiederfindungen in den Systemen verteilten sich wie folgt (EPA, 1979):

	steril	unsteril
Wasser	ca. 14 %	2 %
Sediment	ca. 80 %	ca. 20 %

Eine frühere Studie, bei der Lindan mit drei verschiedenen Flußwasserproben über zwölf Wochen inkubiert worden war, zeigte, daß Lindan in zwei Fällen nicht und im dritten Fall nur zu etwa 20 % abgebaut wurde. Diese Versuche aus den frühen 70er Jahren zeigen die Bedeutung der Sedimente für das Verhalten von Organochlorverbindungen in natürlichen Gewässern (EPA, 1979).

Experimente zum Abbau von Lindan in Wasser über einem Seesediment wurden unter aeroben und anaeroben Bedingungen durchgeführt. Obwohl verschiedene Faktoren wie Adsorption und Verflüchtigung das Ergebnis beeinträchtigten, wurde doch ein eindeutig schnellerer Abbau unter anaeroben Verhältnissen beobachtet. Die Abbaurate betrug nach 87 Tagen im aeroben System 15 %, im anaeroben 90 % (EPA, 1979).

In künstlichen aquatischen Ökosystemen ging Lindan in Teichwasser (ohne Lebewesen) nach 525 Tagen zu 95 % verloren ($T_{95} = 525$ d). Waren hingegen Sedimente und Wasserpflanzen zugegen, so reduzierte sich diese Zeit auf $T_{95} = 34$ d (IRPTC, 1983). In einem anderen aquatischen Modellökosystem (ohne Lebewesen) zeigte Lindan dagegen bei pH 3-9 und 20°C eine T_{99} von 65-74 Tagen (IRPTC, 1983). Selbst unter Modellbedingungen treten also große Unterschiede im Abbauverhalten von HCH auf.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird Lindan, und im geringeren Ausmaß auch die anderen HCH-Isomere, in anaeroben Sedimenten, ähnlich wie in überfluteten Reisböden (vgl. Kapitel 8.2.2), relativ schnell abgebaut.

8.2.2 Abbau im Boden

Obwohl HCH die Bodenmikroflora und -fauna sowie größere Bodenorganismen stark beeinträchtigen kann (Pandya, 1983; Dumpert, 1988), werden die HCH-Isomere von Bodenmikroben abgebaut.

Der Abbau der HCH-Isomere im Boden hängt ab von Bodenart, Bodentyp und Umgebungsbedingungen wie beispielsweise Bewässerung, Bewuchs und Bodenbearbeitung. Neben mikrobiologischen Vorgängen spielen auch chemische Vorgänge eine Rolle. Am Rande seien hier noch die Prozesse Verflüchtigung und Photolyse erwähnt, die jedoch in diesem Kapitel nicht behandelt werden sollen (vgl. Kapitel 7.4 und 9.2.1), aber bei Persistenzabschätzungen unter natürlichen Verhältnissen mitberücksichtigt werden müssen.

Haider (1983) resumierte das Abbauverhalten von HCH durch Bodenmikroorganismen. Alle Untersuchungen, bei denen HCH-Isomere in Böden anaerob oder aerob inkubiert wurden, haben gezeigt, daß das γ -HCH am leichtesten, die anderen Isomere dagegen schwerer oder wesentlich schwerer abzubauen waren. Aus den ihm vorliegenden Arbeiten schließt er, daß nicht nur die Abbauraten der HCH-Isomere, sondern auch die Abbaumechanismen unter aeroben und anaeroben Bedingungen unterschiedlich sind. Werden HCH-Isomere unter striktem Sauerstoffausschluß inkubiert, so erfolgt je nach Isomer eine mehr oder weniger rasche Dechlorierung. Als wichtigste Metabolite treten TCCH-Isomere auf. Chlorierte Benzole entstehen nur in geringen Mengen und chlorierte Phenole treten nicht auf. Bei einer aeroben Inkubation von γ -HCH ist γ -PCCH einer der wichtigsten Metabolite, wobei auch chlorierte Benzole und Phenole in größeren Mengen auftreten. Während aerober Inkubation von Mischkulturen aus Boden oder Pilzreinkulturen traten auch hochchlorierte Aromaten wie Penta- und Hexachlorbenzol sowie Pentachlorphenol auf.

Von 147 aus einem lehmigen Sandboden isolierten Mikroorganismen waren 71 in der Lage, gelöstes Lindan als alleinige Kohlenstoffquelle zu nutzen (Tu, 1976). 13 Mikroben wurden weiter untersucht, von denen vier Stämme Adaptationszeiten von weniger als einem Tag

brauchten, wogegen drei weitere Stämme 5-7 Tage zur Adaptation benötigten. Mittels Dünnschichtchromatographie wurden folgende Metaboliten nachgewiesen:

- γ -2,3,4,5,6-Pentachlorcyclohexen (γ -PCCH)
- γ -3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen (γ -TCCH)
- β -3,4,5,6-Tetrachlorcyclohexen (β -TCCH)
- Pentachlorbenzol (PCB)
- 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (1,2,4,5-TCB)
- 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol (1,2,3,5-TCB)

Lindan wird von *Pseudomonas* sp. vermutlich oxidiert, da hier während des Metabolismus' Sauerstoff verbraucht wurde. Der Versuch zeigte auch, daß *Pseudomonas* sp. die Verbindungen γ -TCCH, β -TCCH, γ -TCCH und 1,2,3,5-TCB merklich zu oxidieren vermag, γ -TCCH, PCB und 1,2,4,5-TCB dagegen langsamer.

Im Gegensatz zum langsamen Abbau der HCH-Isomere unter aeroben Verhältnissen, werden sie im Anaeroben meist rascher metabolisiert.

Beim Abbau von γ -HCH mit anaeroben Mischkulturen aus Böden wurde innerhalb weniger Tage eine über 90 %ige Dechlorierung beobachtet (Haider, 1979; Verschueren, 1977/83). In solchen Systemen können sich strenge, fakultative und sauerstofftolerante Anaerobier vermehren. Einige Vertreter aus diesen Gruppen wurden auf ihre Fähigkeit, γ -HCH zu dechlorieren, untersucht, wie Tabelle 24 zeigt.

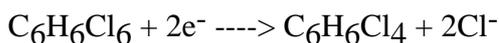
Tabelle 24: Dechlorierung von ^{36}Cl - γ -HCH während anaerober Inkubation (4-6 Tage) in einem komplexen Glucose-Medium durch verschiedene Bakterien (Prozent des als Chlorid freigesetzten Organo-Chlors) (Haider, 1979)

Organismus	% freigesetzt als Chlorid
<i>Clostridium butyricum</i>	93
<i>C. pasteurianum</i>	80
<i>Bacillus polymyxa</i>	45
<i>B. circulans</i>	10
<i>Citrobacter freundii</i>	80
<i>Escherichia coli</i>	21
<i>Enterobacter aerogenes</i>	45
<i>E. cloacae</i>	20
Inaktive Organismen:	<i>Lactobacillus</i> spp., <i>Leuconostoc</i> spp., <i>Propionibacterium shermanii</i> , <i>Paracoccus denitrificans</i>

Die in Tabelle 24 aufgelisteten Versuche wurden unter anaeroben Verhältnissen mit Nitrat oder Sulfat als Elektronenakzeptoren durchgeführt. Wie unschwer zu erkennen ist, sind sowohl Clostridien, als strenge, aber auch Enterobacteriaceae und Bacillaceae, als fakultative Anaerobier, sehr gut in der Lage γ -HCH zu dechlorieren. Ineffektive Arten gehören den sauerstofftoleranten Anaerobiern an. Das wären beispielsweise *Lactobacillus* und *Leuconostoc* spp. oder *Propionibacterium*. Die von verschiedenen Autoren untersuchten Clostridien wur-

den meist aus überfluteten Reisböden isoliert. Es sind strikte Anaerobier, deren Vorkommen in durchlüfteten Böden zahlenmäßig niedrig ist. In solchen Böden sind jedoch die ebenfalls HCH-abbauenden fakultativen Anaerobier wie Enterobacteriaceen oder vor allem Bacillus-Arten zahlreich, da sie auch unter aeroben Verhältnissen gedeihen. Ihre Fähigkeit zum raschen HCH-Abbau entwickeln sie jedoch nur unter anaeroben Bedingungen. Man weiß, daß auch in aeroben Böden anaerobe Mikrobezirke, z.B. in wassergefüllten Poren, in der Umgebung von zersetzbaren Pflanzenpartikeln oder teilweise auch in der Rhizosphäre vorkommen, und man kann sich vorstellen, daß in solchen stets wechselnden Mikrobezirken ein Abbau von HCH stattfinden könnte (Haider, 1979, 1983).

Haider (1979) konnte am Beispiel des *Citrobacter freundii* zeigen, daß nur die Chlorsubstituenten, nicht aber die Wasserstoffsubstituenten abgespalten werden. Dies macht die Entstehung hochchlorierter Benzole oder Phenole während des anaeroben Abbaus unwahrscheinlich. Die Chlorsubstituenten werden mit Hilfe eines externen Elektronendonators als Chloridionen eliminiert. Die für die Abspaltung notwendigen Elektronen werden bei *Citrobacter freundii* von Substraten wie Glucose, Pyruvat, Formiat oder Succinat geliefert. Bei *Clostridium recatum* können sie aus ähnlichen Substraten, aber auch aus einigen Aminosäuren sowie durch H_2 bereitgestellt werden. Der Abbau von γ -HCH erfolgt unter Abspaltung von zwei Chlorsubstituenten nach dem Schema:



Unter weiterer Abspaltung von $2Cl^-$ entstehen hypothetisch Dichlorcyclohexadiene, die aufgrund ihrer Instabilität unter Abspaltung von HCl in Monochlorbenzol übergehen. Nach Befunden anderer Autoren entsteht aus γ -HCH intermediär das γ -TCCH und aus α -HCH das δ -TCCH. Dies weist darauf hin, daß zwei trans-ständige Chlorsubstituenten abgespalten werden, wie dies auch aufgrund entsprechender chemischer Befunde zur Halogenabspaltung zu erwarten ist. Die schwere Abbaubarkeit von β - oder δ -HCH wird damit jedoch nicht beantwortbar, da diese Isomere aufgrund ihrer zahlreichen in trans-Stellung angeordneten Chlorsubstituenten ebenso oder sogar leichter abbaubar sein müßten (Haider, 1979, 1983).

Strikt anaerobe Bedingungen sind weit verbreitet, so z.B. im Pansen von Wiederkäuern, in Gärfuttersilagen oder in tiefer liegenden Sedimenten von Gewässern. Untersuchungen ergaben, daß bei einer Bebrütung von HCH mit Pansensaft von Kühen ein rascher Abbau erfolgt, nicht jedoch in anaerob inkubierten Sickersäften von Silagen. Weitere Versuche mit Reinkulturen zeigten, daß alle Lactobacillen und Propionibakterien (sowie Denitrifikanten) HCH nicht abbauen konnten. Es ist daher verständlich, daß in Silagen kein Abbau erfolgt. Im selben Experiment wurde festgestellt, daß Bakterien, die e^- auf H^+ unter Bildung von H_2 übertragen, auch HCH abbauen können. Dies ist bei den genannten Clostridien oder verschiedenen Enterobakterien der Fall, nicht jedoch bei Lactobacillen oder Propionibakterien (Haider, 1983).

Dechlorierungsraten verschiedener HCH-Isomere durch anaerobe Misch- oder Reinkulturen zeigt Tabelle 25.

Demnach wird γ -HCH am schnellsten abgebaut. α -HCH wird schlechter, jedoch noch relativ gut dechloriert. Stabiler scheinen dagegen das β - und insbesondere das δ -Isomer zu sein. Bei

der Dechlorierung der HCH-Isomere entstanden chlorfreie oder nahezu chlorfreie und teilweise flüchtige Metaboliten, wie etwa Benzol und Monochlorbenzol. Geringe Spuren von Di-, Tri- und Tetrachlorbenzolen wurden ebenfalls gefunden (Haider, 1979).

Isomer	Mixed soil flora	<i>C. freundii</i>	<i>C. butyricum</i>	<i>C. pasteurianum</i>
%, of organic ^{36}Cl released as $^{36}\text{Cl}^-$				
α -HCH	6.5	13.9	97.4	53.2
β -HCH	7.4	15.3	23.8	10.1
γ -HCH	78.0	91.5	98.3	91.0
δ -HCH	1.6	2.8	38.5	5.0

Tabelle 25: Dechlorierung von ^{36}Cl - α -, β -, γ - oder δ -HCH durch eine aus Boden angereicherte anaerobe Bakterienflora, durch *Citrobacter freundii*, *Clostridium butyricum* oder durch *C. pasteurianum* während einer Inkubationszeit von sechs Tagen (Haider, 1979)

Lindan wurde in einem anaeroben, unter Wasser gesetzten, sandigen Lehmboden nach 6wöchiger Inkubation nur zu 10 % abgebaut. Hauptabbauprodukt war das γ -TCCH (5 %, bezogen auf Anfangslindangehalt) gefolgt von 1 % γ -PCCH und geringen Mengen an Tri- und Tetrachlorbenzolen (EPA, 1979).

Beland et al. (1976) verfolgten den anaeroben Abbau von Lindan in Boden und Klärschlamm und verglichen die Ergebnisse mit Experimenten zur elektrochemischen Reduktion von Lindan. Im elektrochemischen Versuch wurde Lindan über das γ -TCCH zum Benzol reduziert. Die Autoren erwarteten unter anaeroben Verhältnissen einen ähnlichen Abbauweg, den sie im Klärschlamm auch bestätigt fanden. Im Boden (anaerob) war über acht Wochen eine maximale γ -TCCH-Ausbeute von 5 % (bezogen auf den anfänglichen Lindangehalt) zu erhalten (Abbildung 19).

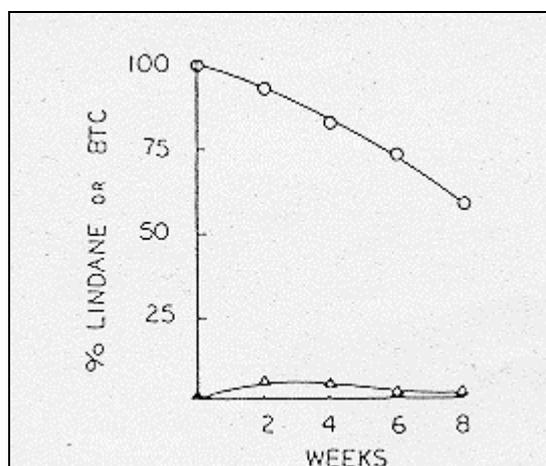


Abbildung 19: Anaerobe Bildung von γ -TCCH (Dreiecke) aus Lindan (Kreise) (Beland et al., 1976)

Diese geringe Rate könnte entweder auf eine irreversible Bindung des γ -TCCH an Bodenpartikel und/oder auf einen weiteren Abbau zurückzuführen sein. Nach acht Wochen war das Lindan zu etwa 40 % abgebaut.

Höhere Abbauraten für Lindan stellten Haider und Jagnow (1975) in einer anaeroben Mischbakterienkultur fest, die sie aus einem Feldboden angereichert hatten. Nach vier bis fünf Tagen waren bis zu 90 % des eingesetzten Lindan abgebaut. Wie auch andere Untersuchungen vermuten ließen, wird aus Lindan ein Chloridion viel rascher abgespalten als Wasserstoff- oder Kohlenstofffragmente. γ -PCCH war nicht nachweisbar und ein steigender Sauerstoffgehalt in der Gasphase führte zu einer Abnahme des Lindanmetabolismus'.

Eine Studie über den Abbau von Lindan und β -HCH in überfluteten Reisböden konnte zeigen, daß die HCH-Isomere bei niedrigen Redoxpotentialen (-40 bis -100 mV) schneller abgebaut wurden. Für den Abbau von β -HCH war ein niedrigeres Redoxpotential erforderlich, als für γ -HCH. Ob es sich hierbei jedoch um biologische oder abiotische (elektrochemische) Abbauprozesse handelt, ist nicht geklärt (EPA, 1979; Sethunathan et al., 1982).

Kohnen et al. (1975) verglichen den Abbau von Lindan in durchlüfteten, feuchten Böden mit überfluteten Böden im Labor. Dazu inkubierten sie Bodenproben ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 7,1$) bei 25°C mit 10-20 mg/kg ^{14}C - oder ^{36}Cl -Lindan. Abbildung 20 demonstriert die Versuchsergebnisse der überfluteten Böden.

Demnach wurde γ -HCH schnell und vollständig abgebaut. Nach 52 Tagen wurden nur noch 4 % der aufgegebenen Dosis wiedergefunden. Die Bildung von $^{14}\text{CO}_2$ war anfangs sehr gering, stieg aber mit der Zeit. Nach 140 Tagen waren 17,8 % $^{14}\text{CO}_2$ gebildet worden. Die Freisetzung von ^{36}Cl stoppte im Bereich von 86,5 % nach 56 Tagen. Im autoklavierten (sterilisierten) Boden wurden nach 77 Tagen nur noch 58 % des aufgegebenen Lindan wiedergefunden. In dieser Probe wurden weniger als 0,1 % $^{14}\text{CO}_2$ und 1,4 % ^{36}Cl gebildet.

Die Ergebnisse der nicht unter Wasser gesetzten Böden stellt Abbildung 21 dar.

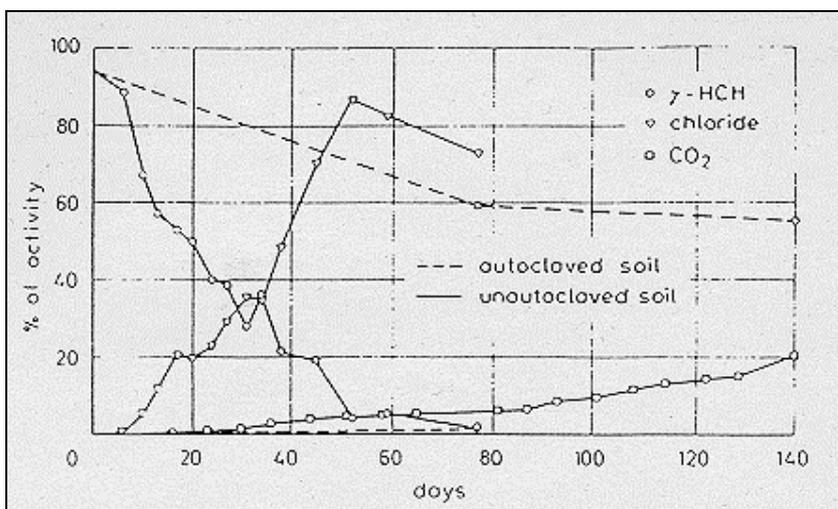


Abbildung 20: Summenkurven der γ -HCH-Abnahme sowie der Freisetzung von ^{36}Cl und $^{14}\text{CO}_2$ in überfluteten Bodenproben (Kohnen et al., 1975)

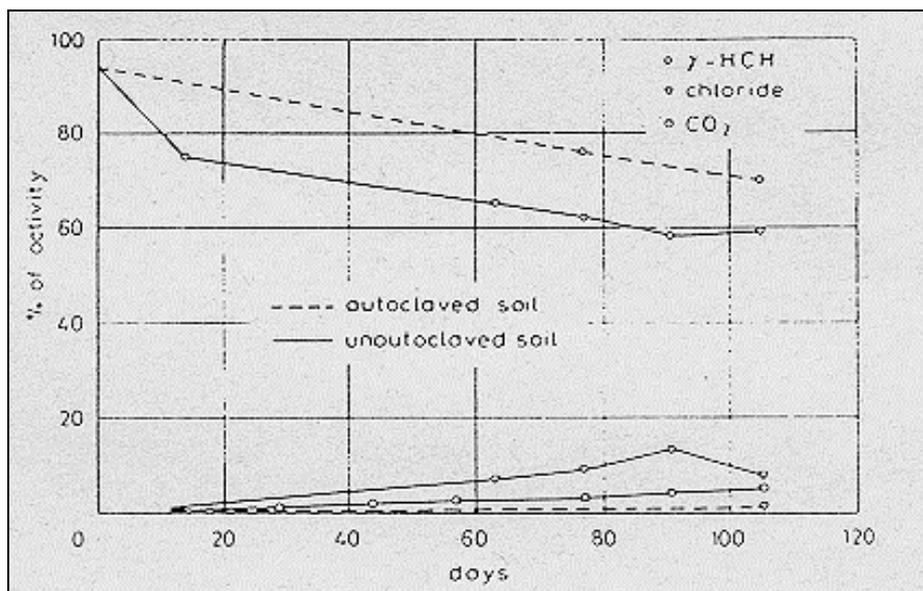


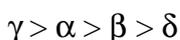
Abbildung 21: Summenkurven der γ -HCH-Abnahme sowie der Freisetzung von ^{36}Cl und $^{14}\text{CO}_2$ in feuchten Bodenproben (Kohnen et al., 1975)

Es wird klar ersichtlich, daß Lindan in den Böden mit Wasserüberstand wesentlich schneller abgebaut wurde.

Auch Sethunathan et al. (1982) unterstreichen in ihrem Bericht den erheblich besseren Abbau der HCH-Isomere unter anaeroben Verhältnissen. Begünstigt wurde der Abbau von HCH (α - δ) in überfluteten Reisfeldern durch Zugabe von organischem Material, wie z.B. Reisstroh oder Cellulose, hohen pH-Wert, niedriges Redoxpotential und durch für mikrobielle Aktivität optimale Temperaturen.

Lindan wurde in japanischen Böden innerhalb von sechs Wochen zu 30 % abgebaut, wenn die Bodenfeuchte bei 60-80 % der Wasserkapazität lag. Dagegen war in der gleichen Zeit ein vollständiger Abbau bei 100 % der Wasserkapazität zu beobachten (Ebing, 1985).

In Boden-Wasser-Suspensionen wurden die HCH-Isomere in der folgenden Reihe abgebaut:



Die Rückstände beliefen sich nach 56 Tagen in dieser Reihenfolge auf etwa 5, 10, 30 und 50 %. Da nach Zugabe von Natriumazid (NaN_3) nur eine geringe Eliminierung des HCH zu beobachten war, führte man die obigen Verluste auf mikrobielle Abbautätigkeit zurück (EPA, 1979).

Suzuki et al. (1975) studierten die Persistenz der HCH-Isomere in Freilandböden.

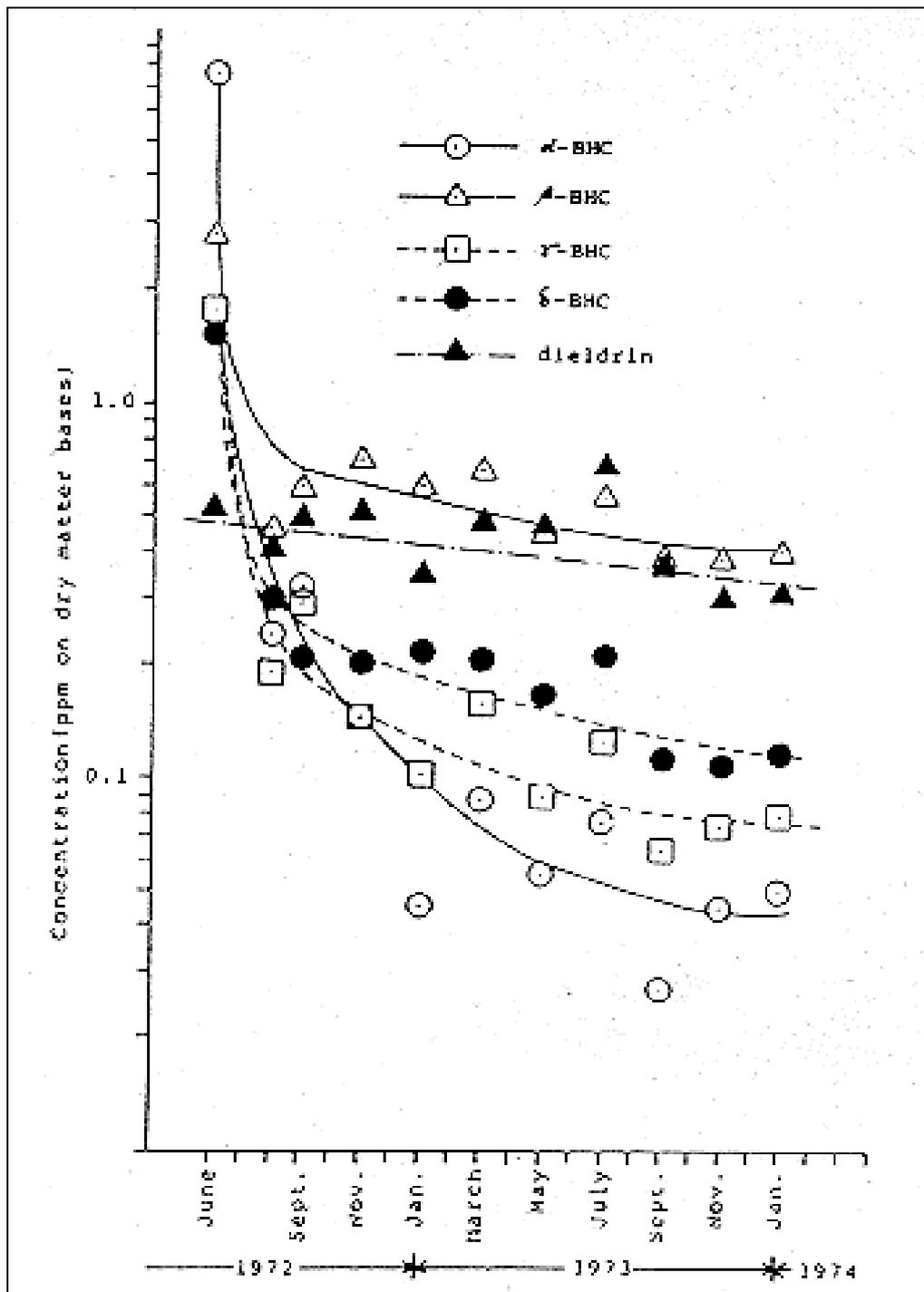


Abbildung 22: Abnahme von HCH-Rückständen in Sandböden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 2,1 % (Suzuki et al., 1975)

Wie Abbildung 22 verdeutlicht, nahmen die Isomere in einem mit technischem HCH behandelten Boden in folgender Reihenfolge ab.

$$\alpha > \gamma > \delta > \beta$$

In einem weiteren Boden konnten während der Untersuchungszeit von zwei Jahren keine HCH-Verluste verzeichnet werden (Abbildung 23). Dieses Feld wurde während der Zeit nicht bearbeitet.

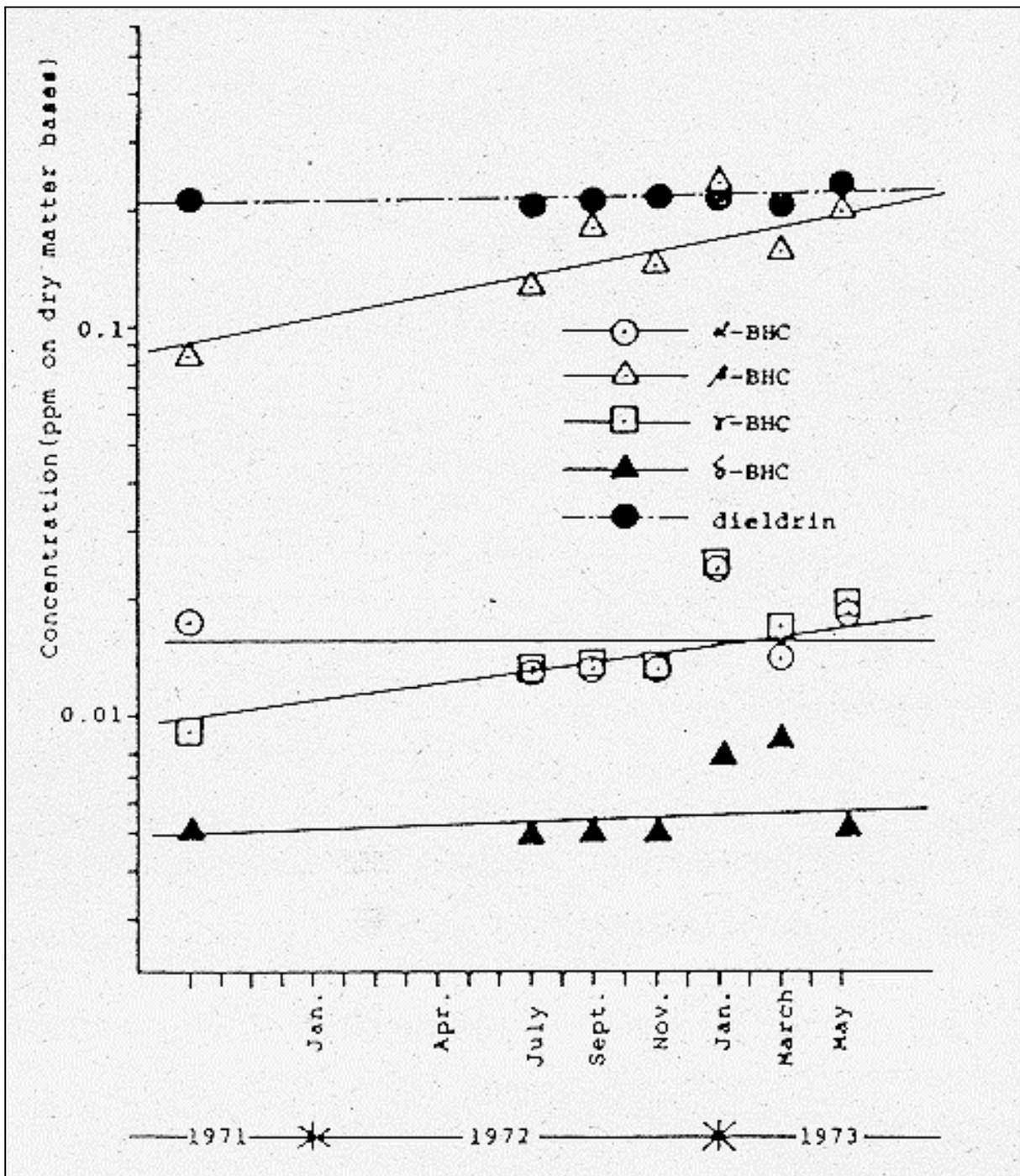


Abbildung 23: Abnahme von HCH-Rückständen in Lehmböden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 10,5 % (Suzuki et al., 1975)

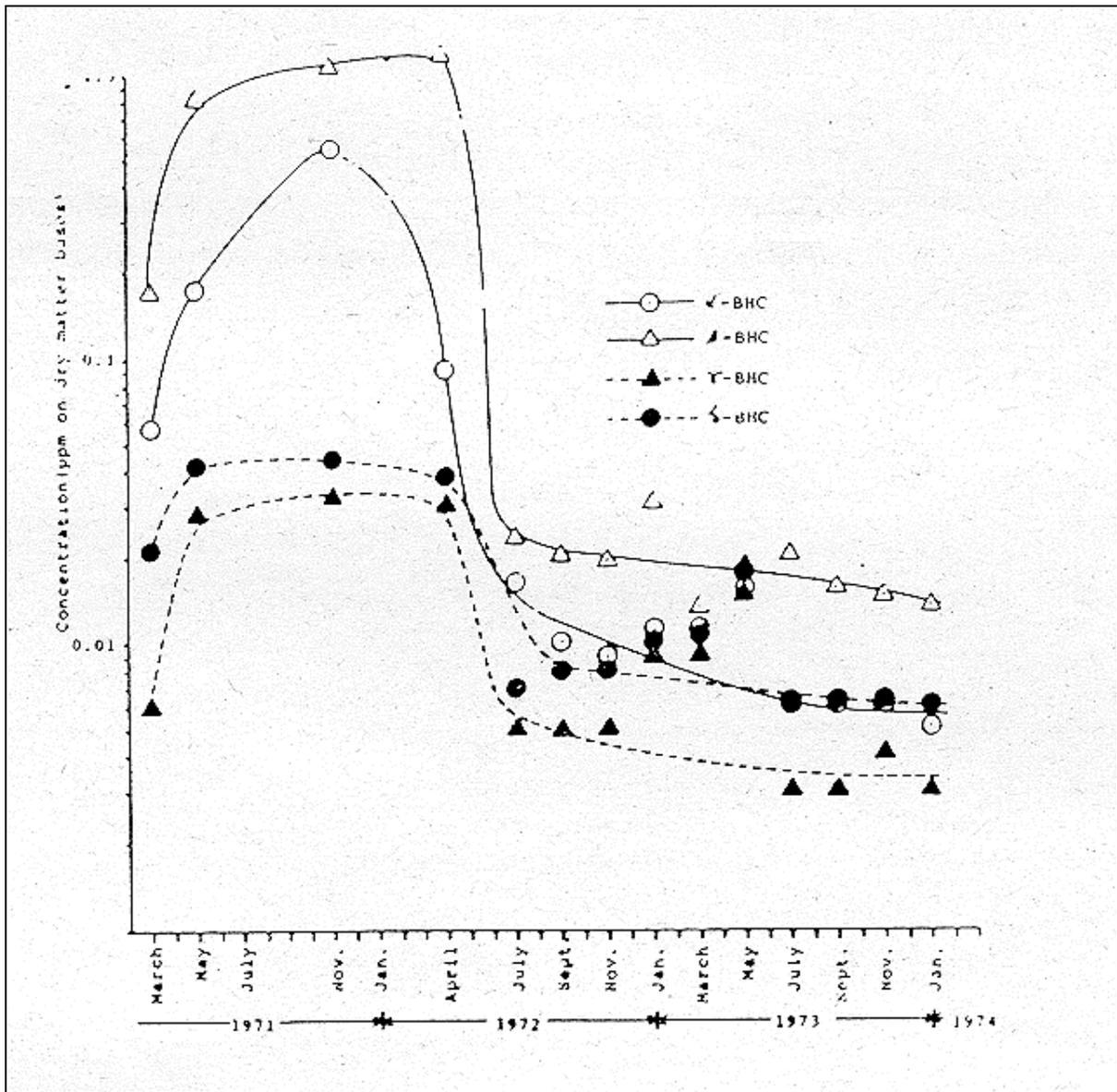


Abbildung 24: Abnahme von HCH-Rückständen in Sandböden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 5,5 % (Suzuki et al., 1975)

Schließlich wurde ein viertes Feld beprobt, welches zweimal jährlich abgeerntet wurde (Abbildung 25).

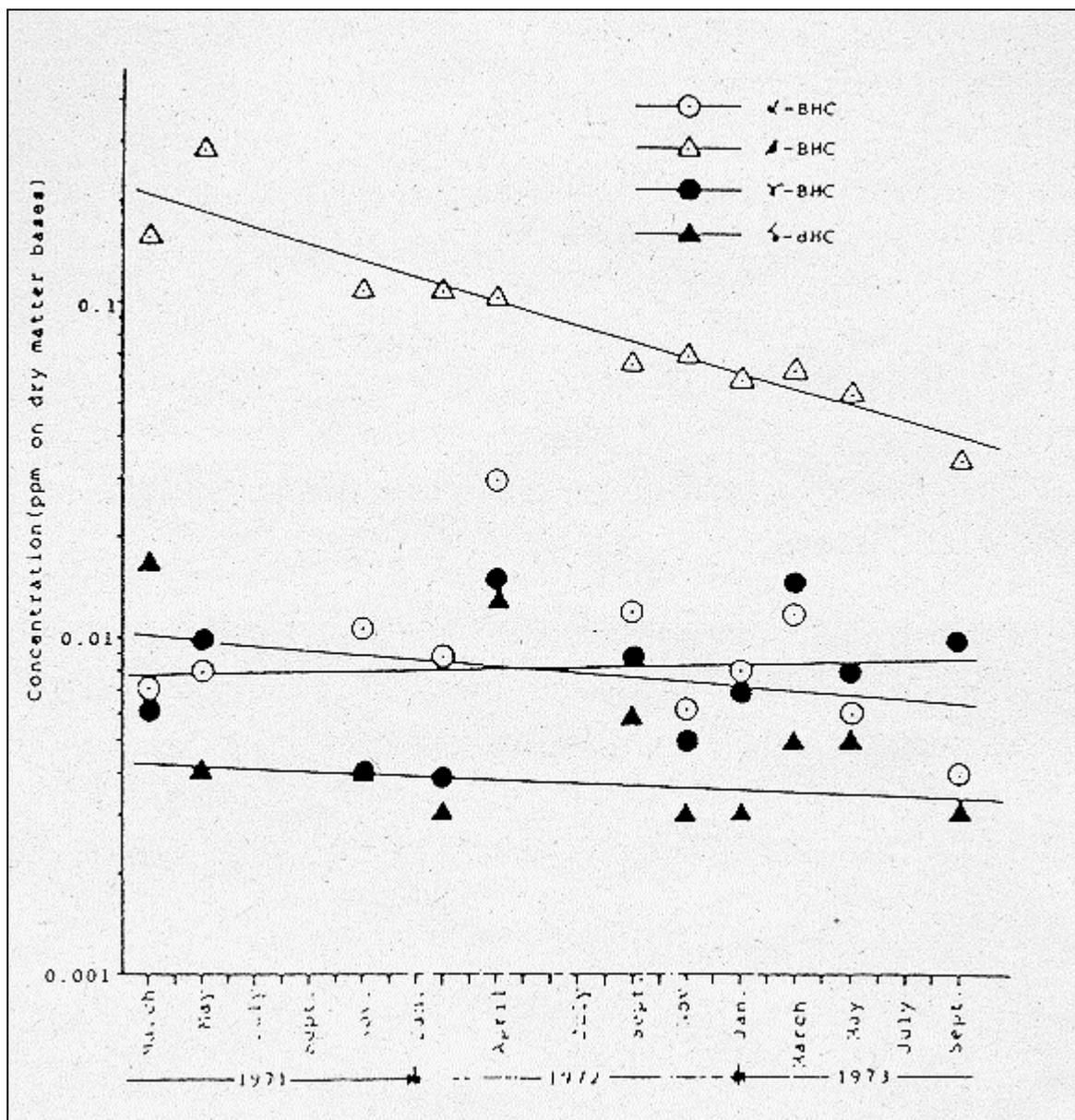


Abbildung 25: Abnahme von HCH-Rückständen in Lehmböden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 2,7 % (Suzuki et al., 1975)

Die Autoren sehen in dem Austrag mit dem Erntegut den Grund, weshalb der β -HCH-Wert leicht abnahm, während die anderen Isomere praktisch unverändert blieben. Insgesamt (alle vier Böden) zeigte das β -Isomer allerdings die deutlich größte Persistenz. Der HCH-Abbau scheint nach dieser Studie nicht mit dem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens zu korrelieren.

Ottow (1982) berichtet für Lindan eine Persistenz von 3-30 Jahren im Boden (keine weiteren Angaben), d.h. in dieser Zeit wird γ -HCH zu 75-100 % abgebaut. Blume und Brümmer (1987) unterscheiden zwischen aerobem und anaerobem Abbau. Unter günstigen Bedingungen geben sie die Persistenzzeiten des Lindan in Ackerböden mit über drei Jahren unter aeroben und 1-3 Jahre unter anaeroben Verhältnissen an (auch hier für 75-100 % Abbau).

In geschlossenen Gefäßen (20°C) mit Schwarzerde, Torf und sandigem Lehm war Lindan nach 560-600 Tagen vollständig abgebaut. Dagegen nahm unter natürlichen Bedingungen der Lindangehalt in einem sandigen Lehm aus dem Gebiet um Moskau (Futterpflanzenanbau) innerhalb von zwei Jahren von 1,9 auf 1,2 mg/kg ab, was einer T₉₉ von etwa 20 Jahren entspricht (IRPTC, 1983).

Haider et al. (1981) inkubierten 100 g Boden (Parabraunerde auf Löß, pH_{KCl} = 7,1) mit 2 mg ¹⁴C-γ-HCH im Aeroben. Der Boden wurde zuvor auf 70 % der Wasserkapazität (10 ml H₂O) angefeuchtet. Folgende ¹⁴CO₂-Freisetzungen (summarisch) konnten gemessen werden (in Prozent der eingesetzten Radioaktivität):

3 Tage	0,05 %
1 Woche	0,3 %
2 Wochen	0,7 %
5 Wochen	1,8 %
10 Wochen	2,6 %

Laskowski et al. (1983) berichten für Lindan in aeroben Bodeninkubationsversuchen eine Halbwertszeit von etwa 600 Tagen.

Im Gegensatz zu den bisher dargelegten Studien, die fast ausschließlich einen höheren HCH-Abbau unter anaeroben Bedingungen feststellten, berichten Bachmann und Zehnder (1988) von höheren Bioabbauraten für α-HCH unter aeroben Verhältnissen. Der verwendete Boden zeichnete sich durch einen hohen pH-Wert von 7,7 aus. Er bestand zu 60 % aus sandigem Material und zu 40 % aus Kalk. Der organisch C-Gehalt betrug 0,9 %. Die HCH-Konzentrationen beliefen sich auf:

400 mg/kg	α-HCH
230 mg/kg	β-HCH
22 mg/kg	γ-HCH
13 mg/kg	δ-HCH

Daneben waren in geringen Konzentrationen noch chlorierte Benzole enthalten. Für die Abbauprobungen wurden Bodensuspensionen mit 100 g Boden (TG)/l hergestellt. Die Ergebnisse der Bodeninkubationsversuche sind in Abbildung 26 dargestellt.

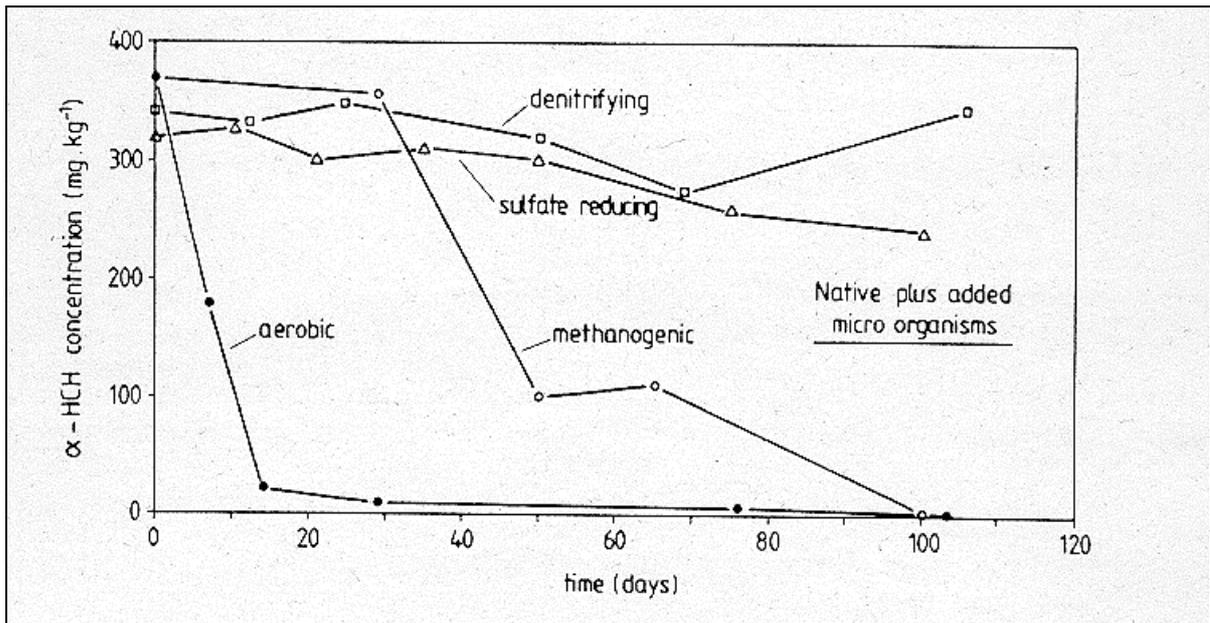


Abbildung 26: Bioabbau von α -HCH unter verschiedenen Redoxbedingungen (Bachmann und Zehnder, 1988)

Aerobe Verhältnisse erwiesen sich demnach als am wirksamsten, wobei schon nach 25 Tagen eine nahezu vollständige Mineralisierung des α -HCH ohne messbare Metabolitenbildung festzustellen war. Auch unter methanogenen Bedingungen wurde α -HCH noch deutlich abgebaut, allerdings erst nach einer relativ langen Latenzzeit von 30 Tagen. Dabei wurden ca. 65 % des α -HCH zu Monochlorbenzol und ca. 20 % zu Di- und Trichlorphenol umgesetzt. Herrschten sulfatreduzierende oder denitrifizierende Verhältnisse vor, so war kein signifikanter Abbau von α -HCH beobachtet worden. Das β -HCH zeigte sich bei allen vier untersuchten Redoxbedingungen als beständig. Die Bodendurchmischung und die damit verbundene Homogenität des Bodens übte ebenfalls einen großen Einfluß auf den Abbau des α -HCH aus. In einem Bodensystem mit 20 % Wassergehalt wurden anfängliche Abbauraten von 2,5 mg/kg/d gemessen. Dagegen zeigten Bodenschlämme mit Bodenkonzentrationen von 0,05 bis 0,25 g/ml bei einer Mischungsgeschwindigkeit von 10 U/min eine durchschnittliche Anfangsabbaurate von 32 mg/kg/d.

Wie aus Abbildung 27 hervorgeht, nimmt mit steigendem Wassergehalt und mit steigender Temperatur die anfängliche Biomineralisierungsrate des α -HCH zu (Abbildung 27 A); gleichzeitig sinkt die Latenzzeit (Abbildung 27 B) und das Ausmaß der Biomineralisierung, gemessen über 103 Tage, steigt (Abbildung 27 C). Die Ursache für diese Phänomene liegt vermutlich in der erhöhten Desorption und Löslichkeit des α -HCH bei höheren Temperaturen. Diese Desorptionseffekte waren beim β -HCH fünffach niedriger (vgl. Kapitel 9.2.2).

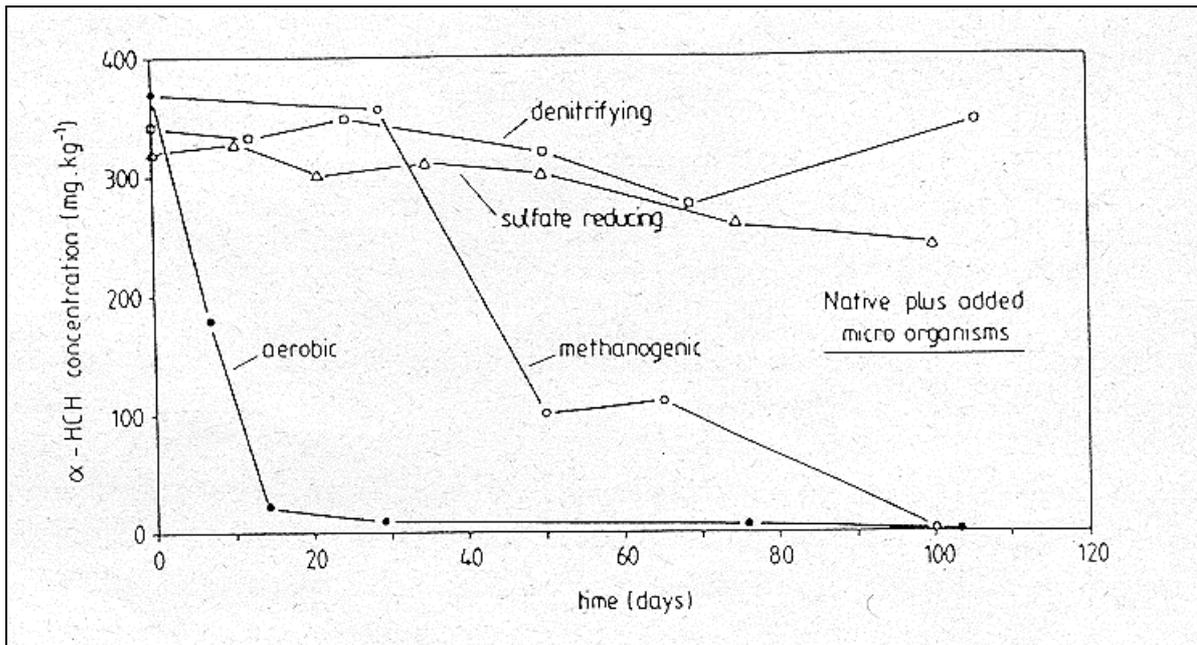


Abbildung 27: Abhängigkeit des α -HCH-Bioabbaus von der Temperatur Dreiecke = 20 % Bodenfeuchte, Kreise = Schlämme (100 g Boden/l) (Bachmann und Zehnder, 1988)

Doelman et al. (1985, 1988 a,b) untersuchten den Abbau von α - und β -HCH in mittel (ca. 400 mg α -HCH/kg Boden) bis stark (ca. 5 000 mg α -HCH/kg Boden) kontaminierten Böden. β -HCH wurde nicht abgebaut, während α -HCH, entgegen sonst vorzufindenden Untersuchungsergebnissen, bei den hier vorliegenden niedrigen Temperaturen (ca. 10-20°C) im Aeroben besser als im Anaeroben abgebaut wurde, bzw. unter anaeroben Verhältnissen gar kein Abbau stattfand (vgl. Kapitel 12.1.1).

8.3 Abbau in Pflanzen

Pflanzen vermögen HCH sowohl über die Wurzel aus dem Boden als auch über die Blätter aus der Atmosphäre aufzunehmen (vgl. Kapitel 5.1). Gefäßversuche zeigten, daß die HCH-Gehalte im Pflanzenaufwuchs mit steigenden Bodengehalten zunehmen, wobei hier Unterschiede in Abhängigkeit von der Pflanzenart auftreten (Brüne, 1979; Heyn et al., 1980).

Daß Nutzpflanzen auf lange Sicht dekontaminierend wirken, beschreibt Kampe (1979, 1983a,b) in einem hypothetischen Denkmodell (Abbildung 28), daß auf unter Freilandbedingungen beobachteten Transferfaktoren beruht.

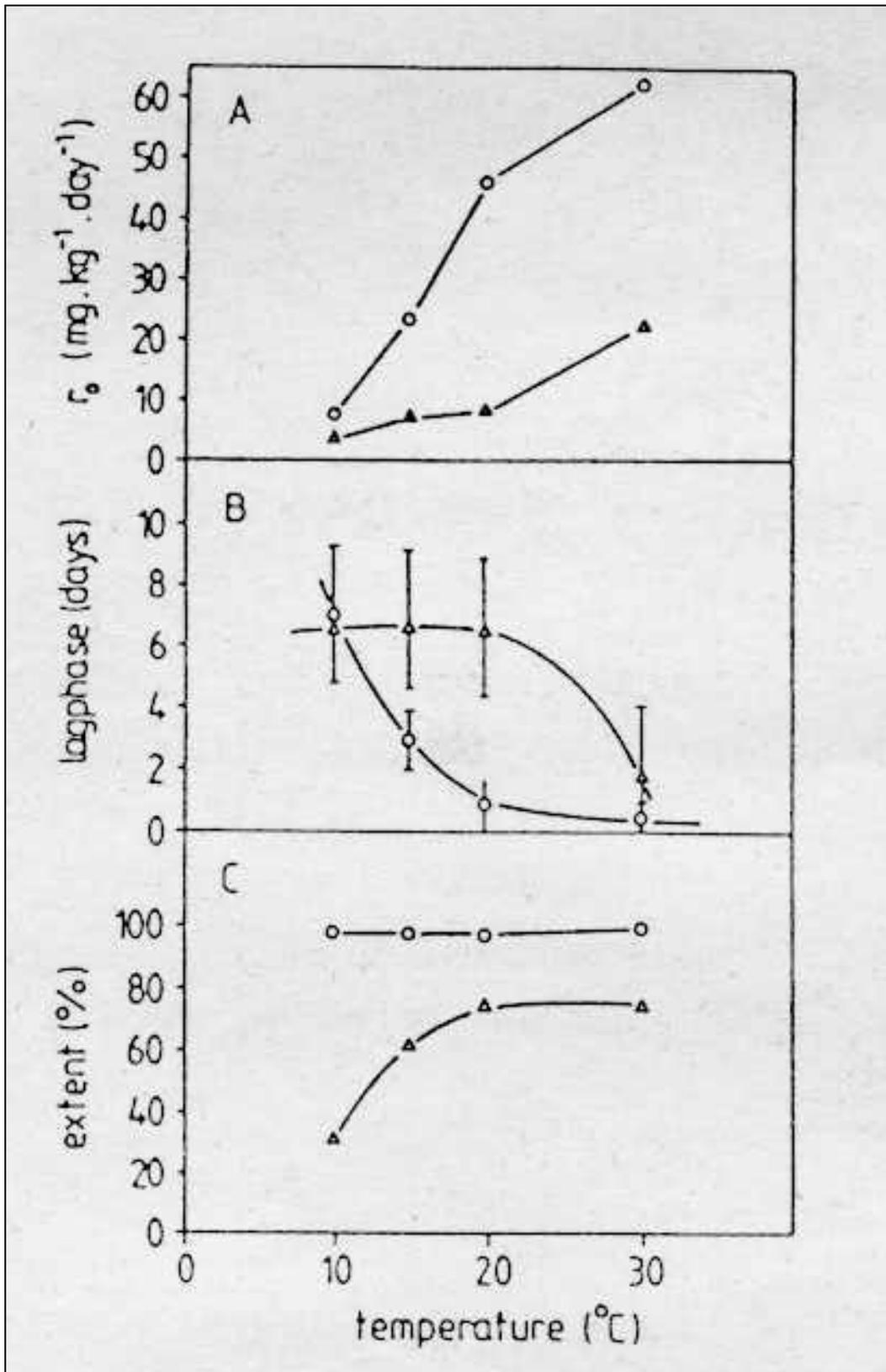


Abbildung 28: β -HCH-Dekontamination im Boden nach einem Denkmodell (Kampe, 1983a)

Dem Denkmodell wurde für den Boden eine Halbwertszeit des natürlichen Abbaus von acht Jahren (β -HCH) und ein Transferfaktor von 1 zugrundegelegt. Entzieht man der Ackerfläche 50 dt/ha Pflanzentrockensubstanz so würde bei einem Ausgangsgehalt des Bodens von

1 mg/kg β -HCH ein Zeitraum von etwa 30 Jahren benötigt um den Wert auf 0,01 mg/kg zu senken. An dem β -HCH-Entzug wären die Pflanzen dabei zu etwa 17 % beteiligt. Bei diesem Entzug über die Pflanzen handelt es sich aber nicht (oder nur in geringem Maße) um einen Abbau, da β -HCH in der Pflanze kaum verstoffwechselt wird (vgl. Kapitel 5.1).

Eichler (1983b) berichtet von einer Studie, die für γ -HCH eine generell niedrige Metabolisierungsrate in Pflanzen feststellte. Diese lag für Salat bei 2,5 % nach 35 Tagen. Bei Anwendung von Zellkulturen verschiedener Pflanzen waren im Vergleich zur intakten Pflanze Aufnahme und Metabolismus intensiviert. Es wurden Metabolisierungsraten von bis zu 7 % nach 18 Tagen gemessen (Tabelle 26).

Tabelle 26: Metabolismus von ^{36}Cl -Lindan in intakten Pflanzen und Zellkulturen (Stöckigt und Ries, 1977 entnommen aus Eichler, 1983a)

	Intakte Pflanze Fütterung (Tage)	Intakte Pflanze metabolisiert (%) ^a	Zellkultur Fütterung (Tage)	Zellkultur metabolisiert (%) ^a
Daucus carota	28	0,5	12	6,8
Daucus carotab	7	1,5	-	-
Lactuca sativa	28	2,5	14	5,0
Beta vulgaris	28	<0,5	12	3,5
Nicotiana tabacum	28	0,5	12	1,1
Nicotiana sylvestris	-	-	12	4,6
Nicotiana glutinosa	-	-	12	5,5
Nicotiana glauca	-	-	12	5,7
Glycine max	-	-	12	0,0
Galium verum	-	-	12	0,0
Petroselinum hortense	-	-	21	1,5
Petroselinum hortense	-	-	28	12,7 ^c
Kontrolle	28	0,0	12	0,0

a) % applizierter Rdioaktivität; b) Inkubation von Wurzelschalen mit Lindan; c) bakterielle Infektion

9. Verhalten in der ungesättigten Zone

9.1 Vorkommen im Boden

Aufgrund seiner vielseitigen land- und forstwirtschaftlichen Verwendung in ausschließlich offenen Systemen kann HCH in zahlreichen Böden nachgewiesen werden (Suzuki, 1975; Suzuki et al., 1975; Ebing, 1985; Kampe, 1987; Chessells et al., 1988). Besonders hohe Bodenkonzentrationen wurden im Bereich von Abfallablagerungen aus der HCH-Produktion gemessen (DFG, 1982).

Aus der Verteilung der Isomere kann auf die Quelle der Kontamination rückgeschlossen werden (siehe auch Kapitel 11.2). Hohe γ -HCH-Konzentrationen zeigen eine örtliche Anwendung von Lindan an. Treten ungewöhnlich hohe β -HCH-Werte auf, so ist eine Bodenkontamination mit Deponiematerial oder technischem HCH anzunehmen. Bei Anwendung von technischem HCH bzw. einer Kontamination mit Deponiematerial betragen die Isomerenverhältnisse zunächst:

	Technisches HCH	Deponiematerial
α -HCH	65-70 %	83 %
β -HCH	7-10 %	15 %
γ -HCH	14-15 %	1 %
δ -HCH	6-10 %	0,5 % ($\delta+\epsilon$)
ϵ -HCH	1-2 %	

Im Laufe der Jahre verändern sich die Anteile der einzelnen Isomere durch Verdunstung, mikrobiellen Abbau, Pflanzenentzug und Erosion. Während α - und γ -HCH relativ flüchtig sind und somit vergleichsweise leicht an die Atmosphäre abgegeben werden, ist dies beim β -HCH nicht der Fall. Da die α - und γ -Isomere außerdem besser biologisch abgebaut werden, nimmt der Anteil des β -HCH mit der Zeit immer mehr zu. In Böden, die vor 20 oder 30 Jahren mit Deponiematerial oder technischem HCH kontaminiert worden waren, lassen sich heute β -HCH-Anteile am HCH-Gehalt von 95-99 % finden (DFG, 1982).

Außer der Zeit beeinflusst auch die Entfernung von der Kontaminationsquelle das Isomerenmuster. In der unmittelbaren Umgebung von HCH-Deponien können in Hauptwindrichtung 10 bis 100 mg/kg α - oder β -HCH gefunden werden. Das frisch abgelagerte, feinkristalline Material ist leicht vom Wind verwehbar. Dieser Primärverwehung folgt eine weitere Feinverteilung durch Weiterverfrachtung von mit HCH belasteten Boden- und Pflanzenpartikeln (Sekundärverwehung). Im Laufe dieser Transportprozesse nehmen die relativen Anteile von α - und γ -HCH, aufgrund ihrer größeren Flüchtigkeit und besseren Bioabbaubarkeit ständig ab, so daß eine relative Anreicherung des β -HCH resultiert (DFG, 1982). In einer Expertenanhörung (Hess. Minister UE, 1986) berichtet Prof. Selenka von einem Gutachten, in dem festgestellt wurde, daß β -HCH aufgrund von Verfrachtungen auf dem Luftweg an bestimmten Stel-

len im Gelände, nämlich vor und nach Bodenerhebungen, in höheren Konzentrationen gefunden wurde.

Mit zunehmender Entfernung von der Quelle gehen die Kontaminationen relativ rasch zurück, so z.B. im Hessischen Ried (Gernsheim) innerhalb von 300 m um zwei (beim β -HCH) bis drei Größenordnungen (beim α -HCH). In 7 km Entfernung waren auch in Hauptwindrichtung Hintergrundwerte erreicht. Als Hintergrundwerte wurden hierbei Messungen (27 Proben) aus dem Raum Oberrhein/Bodensee sowie aus Mittel- und Nordhessen bezeichnet. Hier lagen teilweise geringfügige Kontaminationen durch land- und forstwirtschaftliche HCH-Anwendungen vor. Es wurden Gehalte gefunden von (DFG, 1982):

0,17 (0,03-1,0) μg α -HCH/kg

0,05 (<0,02-0,3) μg β -HCH/kg

0,53 (0,05-3,1) μg γ -HCH/kg

Das Verteilungsmuster von β -HCH in Böden der Gemarkung Hamm (gegenüberliegende Rheinseite des Werkes Gernsheim und dessen HCH-Ablagerungen) ist in Abbildung 29 dargestellt.

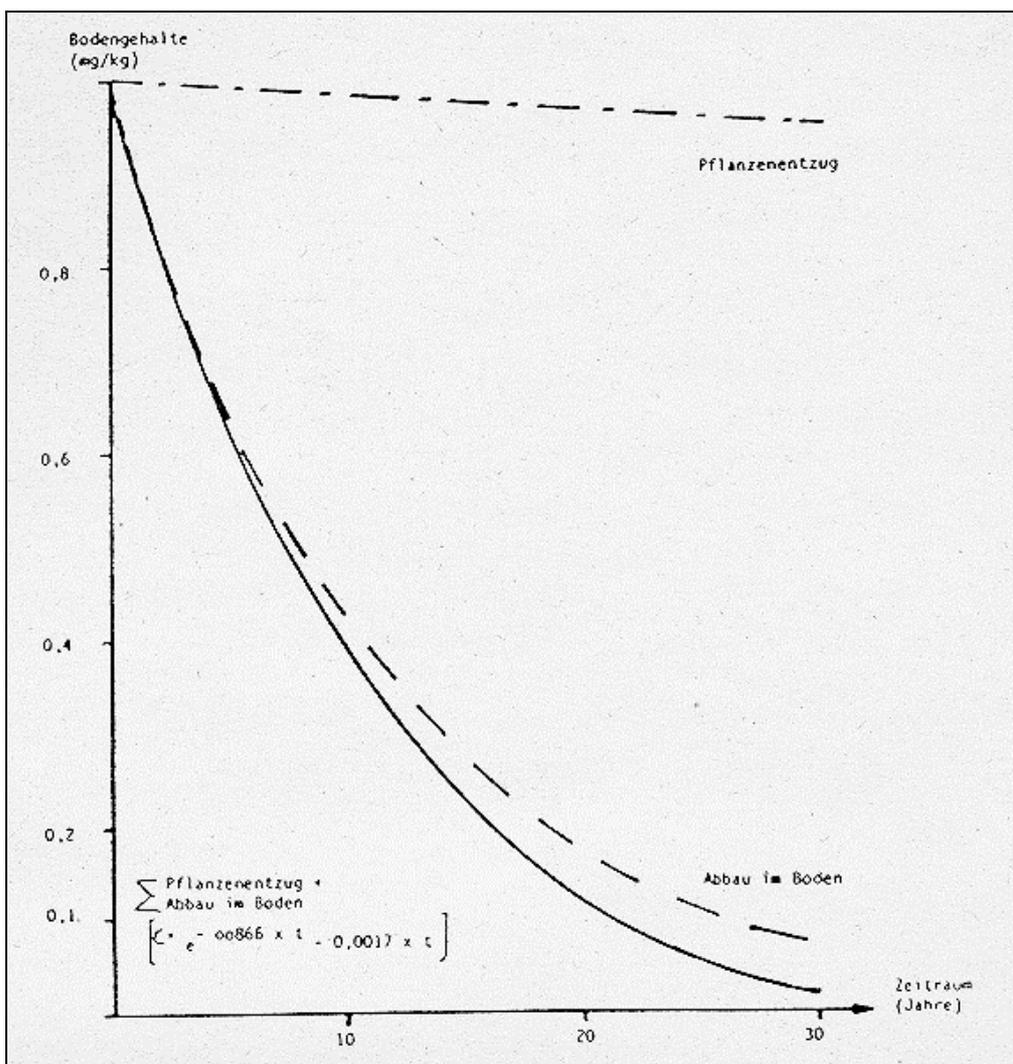


Abbildung 29: Verteilungsmuster von β -HCH in Böden ($\mu\text{g}/\text{kg}$) der Gemarkung Hamm infolge luftgetragener Emission (E = Emittent) (Kampe, 1983a)

Die Verteilung weist eindeutig auf winderodierte Einträge hin. In bis 25 cm Krumentiefe entnommenen Bodenproben war ϵ -HCH nicht nachweisbar. Außer β -HCH wurden die anderen Isomere nur in geringen Konzentrationen, oft gerade oberhalb der Nachweisgrenze von 0,001 mg/kg gefunden. Starke β -HCH-Kontaminationen korrelierten mit leicht erhöhten α - und δ -HCH-Werten (Tabelle 27).

Tabelle 27: Analysenbefunde von HCH-Isomeren in der Bodenkrume der Gemarkung Hamm, Februar 1979 (Kampe, 1983a)

Lfd. Nr.	Nutzung	Bodenart	Wassergehalt	α -HCH ¹	β -HCH ¹	γ -HCH ¹	δ -HCH ¹	ϵ -HCH ¹
1	Wiese	L	27,6	n.n.	0,010	n.n.	0,015	n.n.
2	Wiesenumbruch	sL	21,6	<0,005	0,007	n.n.	<0,005	n.n.
3	Luzerneumbruch	S	16,6	0,005	0,261	0,005	0,005	n.n.
4	Wiese	sL	19,8	0,004	0,246	0,005	0,005	n.n.
5	Grünbrache	is	19,6	0,003	0,070	0,003	0,003	n.n.
6	Weideumbruch	s	15,0	0,001	0,224	0,004	0,005	n.n.
7	Ackerland	s	16,4	n.n.	0,002	0,005	0,003	n.n.
8	Ackerland		22,6	n.n.	n.n.	0,004	<0,002	n.n.
9	Grünbrache		19,6	n.n.	n.n.	0,004	0,002	n.n.
10	Spargelfeld		16,6	<0,005	<0,005	<0,005	0,005	n.n.
11	Gemüsefeld		20,6	n.n.	0,011	n.n.	n.n.	n.n.
12	Spargelfeld		16,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
13	Luzernefeld		16,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
14	Ackerland		19,4	n.n.	n.n.	0,063	0,003	n.n.
15	Ackerland		17,2	n.n.	n.n.	0,001	n.n.	n.n.
16	Ackerland		22,6	n.n.	n.n.	0,002	n.n.	n.n.
17	Grünbrache		30,6	n.n.	0,014	<0,005	<0,005	n.n.
18	Grünbrache		30,4	n.n.	n.n.	0,003	0,001	n.n.
19	Ackerland		25,8	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
20	Wiesenumbruch		25,6	0,010	0,286	0,006	0,012	n.n.
21	Luzerneumbruch		21,0	0,017	0,576	0,006	0,016	n.n.
22	Wiese		14,9	0,006	0,156	0,004	0,005	n.n.
23	Luzerneum-		22,0	0,014	0,089	0,003	0,004	n.n.

	bruch						
24	Wiese	23,8	0,012	0,059	0,002	0,003	n.n.
25	Weideum- bruch	13,2	0,001	0,043	n.n.	n.n.	n.n.
26	Wiesenum- bruch	23,0	0,002	0,021	0,002	0,001	n.n.
27	Luzerneum- bruch	22,8	0,006	0,119	0,007	0,005	n.n.
28	Grünbrache	14,4	0,002	0,023	n.n.	0,001	n.n.
29	Wiese	25,0	0,005	0,028	0,001	0,002	n.n.
30	Weideum- bruch	11,2	0,001	0,006	0,001	n.n.	n.n.
31	Wiesenum- bruch	21,8	0,002	0,007	0,001	0,001	n.n.

¹ Gehalte (mg/kg Originalsubstanz)

Abfallisomere aus der Lindanproduktion in Gernsheim wurden auch in der Sondermülldeponie Sprendlingen bei Bad Kreuznach abgelagert. Das in der Umgebung dieser Deponie vorzufindende β -HCH-Kontaminationsmuster ist in Abbildung 30 wiedergegeben.

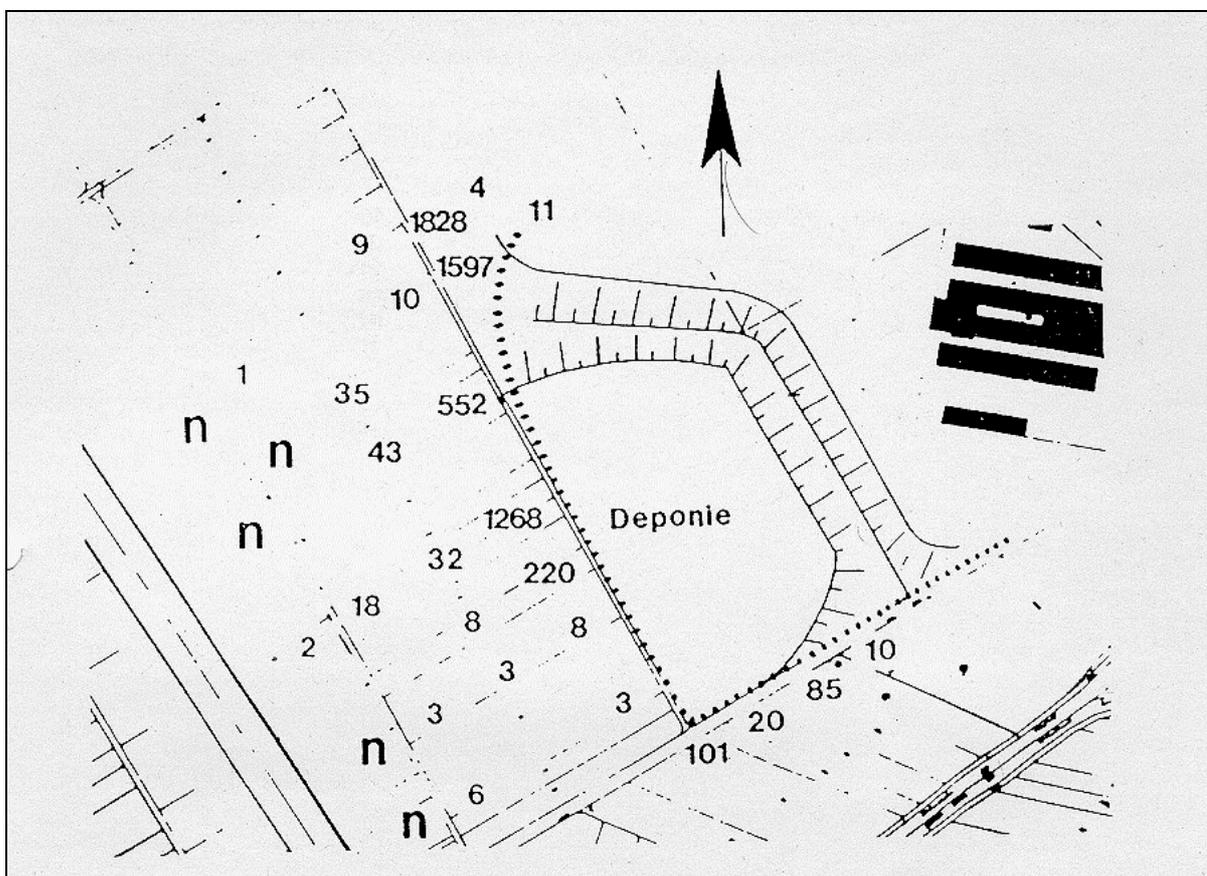


Abbildung 30: Verteilungsmuster von β -HCH in Böden ($\mu\text{g}/\text{kg}$) des Umfeldes der Sondermülldeponie Sprendlingen infolge luftgetragener Emission (Kampe, 1983a)

Hier läßt sich kein ähnlicher Gradient wie in Hamm feststellen. Im Nahbereich der Deponie gab es vergleichsweise höhere Bodenkontaminationen in den an drei Seiten unmittelbar angrenzenden Flächen. Die Hauptbelastungszone bildet ein Halbrund um die Deponie. Offensichtlich kamen die Kontaminationen in diesem Bereich durch Abtrift beim Transport und Ablagern der HCH-Restisomere zustande. Die Bodenbefunde sind nach Isomeren aufgeschlüsselt in Tabelle 28 dargestellt (Kampe, 1979, 1983a,b).

Lfd. Nr.	Bodenart	Wassergehalt	Gehalte mg/kg Originalsubstanz				
			α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	ϵ -HCH
1	L	22,4	0,007	0,011	0,004	0,003	n. n.
2	L	24,8	0,680	1,597	0,057	0,129	0,078
3	L	21,8	0,008	0,010	0,003	0,003	n. n.
4	L	23,4	0,214	0,552	0,002	0,001	n. n.
5	L	20,2	0,222	1,268	0,065	0,050	0,026
6	L	21,0	0,009	0,018	0,004	0,003	n. n.
7	L	21,6	0,007	0,008	0,004	0,003	n. n.
8	L	19,8	0,003	0,003	0,003	n. n.	n. n.
9	L	20,6	n. n.	0,003	0,001	0,001	n. n.
10	L	17,0	n. n.	0,006	n. n.	0,001	n. n.
11	L	15,8	n. n.	n. n.	0,001	n. n.	n. n.
12	L	19,0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
13	L	20,2	n. n.	0,002	0,003	n. n.	n. n.
14	E	20,4	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
15	L	19,8	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
16	L	21,6	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
17	L	19,6	n. n.	0,001	n. n.	n. n.	n. n.
18	L	18,8	0,003	0,004	0,003	n. n.	n. n.
19	L	21,0	0,798	1,828	0,082	0,177	0,042
20	L	21,4	0,010	0,009	0,003	0,002	n. n.
21	L	20,8	0,011	0,035	0,004	0,003	n. n.
22	L	21,4	0,009	0,043	0,003	0,003	n. n.
23	L	18,6	–	0,032	–	–	–
24	L	19,4	–	0,008	–	–	–
25	L	17,6	–	0,003	–	–	–
26	L	19,0	–	0,220	–	–	–
27	L	19,4	–	0,101	–	–	–
28	L	19,0	–	0,020	–	–	–
29	L	20,4	–	0,085	–	–	–
30	L	18,8	–	0,010	–	–	–

Tabelle 28: Analysenbefunde von HCH-Isomeren in Bodenproben aus der Umgebung einer Mülldeponie, Gemarkung Sprendlingen, März 1979 (Kampe, 1983a)

Tabelle 29 zeigt das Vorkommen der HCH-Isomere in verschiedenen Bodenproben, zum Teil mit Bezug zu potentiellen Kontaminationsquellen, auf.

Bedenklich erscheinen hierbei die oftmals sehr hohen β -, δ - und ϵ -HCH-Gehalte in den Kontaminationszonen. Während das β -HCH Gegenstand einiger Studien ist (auch hier fehlen Untersuchungen über das Migrationsverhalten im Boden), fanden δ - und insbesondere ϵ -HCH in der Literatur bislang kaum Beachtung.

Tabelle 29: Vorkommen der HCH-Isomere im Boden

Ort	α -HCH ¹	β -HCH ¹	γ -HCH ¹	δ -HCH ¹	ε -HCH ¹	Bemerkung	Zi- tat
Raum Oberrhein/ Bodensee, Mittel- und Nordhessen	0,03-1,0 (0,17)	<0,02-0,3 (0,05)	0,05-3,1 (0,53)			z.T. landwirt- schaftl. HCH- kontaminiert (Hintergrund- werte für BRD)	a
Hessisches Ried, Gernsheim	840	54 000	96	560	2 600	Hauptver- wehungsgebiet einer HCH- Deponie	a
Rheinhes- sen, Sprend- lingen	222	1 268	65	50	26	Umfeld einer Sondermüll- deponie	a
Rheinland- Pfalz und Saarland (1986)			3-6 (1)			Ackerböden - industrieller Emittenten- einfluß	b,c
			1-30 (4)			- Intensiv- nutzung	
			1 (1)			- Extensiv- nutzung	
Australien (1988)	(32)	(437)	(16)	(28)		Anwendung techn. HCH	d
Canada (1972-75)			<1-390			Obstkulturen - 0-15 cm	e
			<1			- 15-30 cm	
Italien (1967, 1968)			15-200; 3-36			Rübenanbau	e
Japan (1974)	1-67	2-1172	1-100	1-194	3-1 533	Ackerböden	e
Japan	1160	675	540	240		Waldboden	e
Japan						Reisfelder	f

				(Anwendung techn. HCH)
7-1 034	18-720	4-71	1-50	- 0-20 cm
(116,7)	(179,5)	(22,2)	(18,7)	
2-292	2-377	3-27	1-210	- >20 cm
(22,8)	(46,9)	(6,4)	(16,2)	

¹ Konzentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (Mittelwerte in Klammern)

Quellen:

a) DFG, 1982; b) Kampe, 1987; c) Kampe, 1988; d) Chessells et al., 1988; e) Ebing, 1985; f) Kawahara et al., 1981

9.2 Mobilität

9.2.1 Volatilität

Nur wenige Untersuchungen haben die Verflüchtigung von HCH aus Böden zum Gegenstand. Daher soll an dieser Stelle auch auf Studien mit wäßrigen Lösungen eingegangen werden, um eine Abschätzung der relativen Verflüchtigungstendenz der Isomere zueinander zu erleichtern. Die Volatilität der HCH-Isomere von Böden ist eng mit Diffusionsprozessen gekoppelt, die in Kapitel 9.2.4. behandelt werden.

Von einer Studie über die Verflüchtigung der HCH-Isomere aus wäßriger Lösung wird berichtet. Die dabei in graphischer Form dargestellten Daten zeigten nach zwei Wochen bei 25°C folgende Wiederfindungen:

α -HCH	0 %
γ -HCH	25 %
β -HCH	75 %
δ -HCH	75 %

Weitere experimentelle Einzelheiten sind nicht bekannt. Der Graph zeigte außerdem, daß ca. 80 % des Wassers nach den zwei Wochen verdunstet waren (EPA, 1979).

Ernst (1977) hat die Volatilität von α - und γ -HCH in belüfteten Aquarien untersucht und konnte nach 67 h beide Isomere quantitativ wiederfinden. Dieser Versuch deutet auf eine nicht so hohe Flüchtigkeit von HCH aus wäßrigen Lösungen hin.

Zhdamirov et al. (1978) führten Untersuchungen zur Coevaporation von α - und γ -HCH aus wäßrigen Lösungen durch. Die in Abbildung 31 dargestellten Kurven zeigen die Beziehung zwischen verflüchtigtem HCH pro Gramm Wasser zur HCH-Konzentration im Wasser. Die Kurven lassen sich in zwei Bereiche unterteilen: der eine Teil demonstriert die lineare Abhängigkeit der Coevaporation von der Konzentration im Wasser; der andere Teil zeigt dagegen die völlige Unabhängigkeit der Coevaporation von der Konzentration im Sättigungsbereich (12,8 μg γ -HCH und 42 μg α -HCH pro Gramm Wasser).

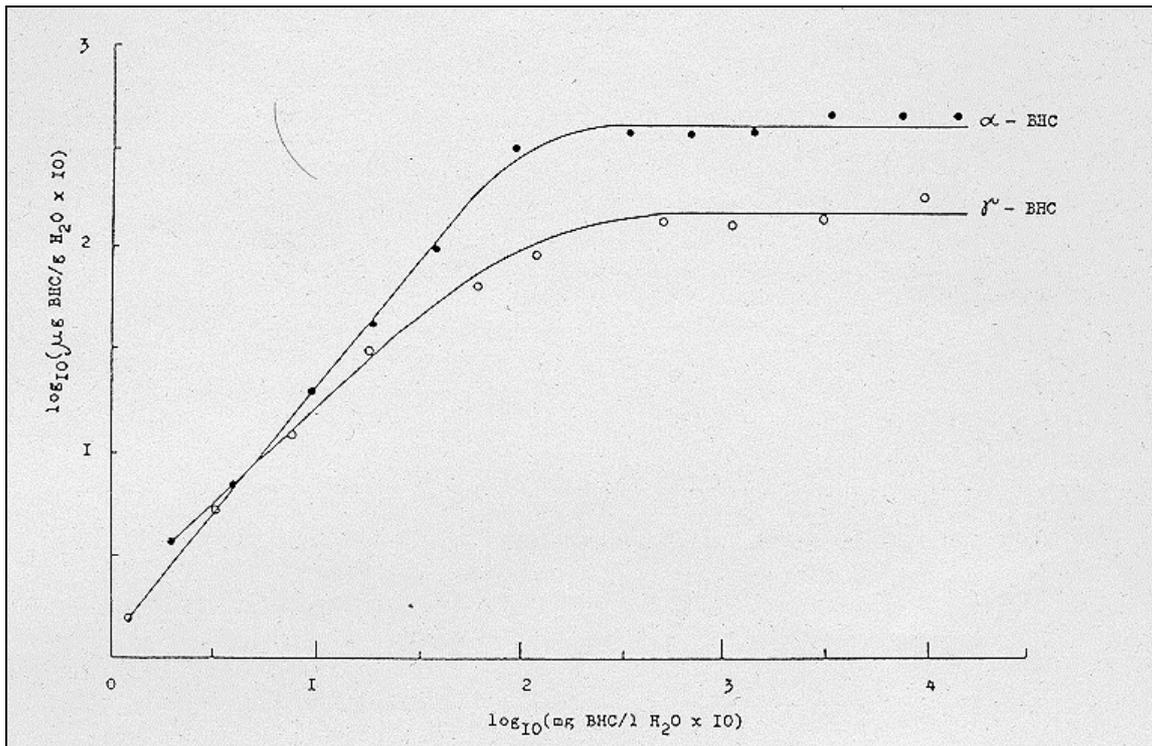


Abbildung 31: Coevaporation von α - und γ -HCH mit Wasser bei 20°C (Zhdamirov et al., 1978)

Wie bereits angesprochen, sind α - und γ -HCH relativ flüchtiger als das β -Isomer, so daß sich letzteres mit der Zeit im Boden relativ anreichert (auch bedingt durch sehr geringen Bioabbau des β -HCH) (DFG, 1982; Hess. Minister UE, 1986).

Die Verflüchtigung eines Stoffes aus einem Boden ist abhängig vom Bodenwassergehalt, von der Temperatur und von der Luftbewegung. Weitere Faktoren sind physikalische und chemische Eigenschaften des Bodens und der Verbindung und daraus resultierend die Adsorption und Diffusion (Guenzi und Beard, 1975).

Spencer und Cliath (1970) zeigten, daß die Dampfdichte von Lindan in einem Boden mit 10 % Wassergehalt bei steigender Lindankonzentration bis zu einem Sättigungswert ansteigt (Tabelle 30). Bei diesem Wert war die Dampfdichte des Lindan in dem untersuchten Boden genauso groß wie die Dampfdichte reinen Lindans ohne Boden. Auch steigende Temperatur führt zu einer Erhöhung der Dampfdichte (vgl. Tabelle 30). In einem Boden mit 4,7 mg/kg Lindan lagen die Lindan-Dampfdichten bei 30 bzw. 324 ng/l (20°C bzw. 40°C).

Lindane concentration	Vapor density		
	20°	30°	40°
ppm	ng/liter		
4.7	30	100	324
9.4	70	221	696
24.0	252	723	2457
48.0	596	1675	5361

Tabelle 30: Dampfdichte von Lindan in einem Gila Schlufflehm (10 % Wassergehalt) in Abhängigkeit von der Konzentration (Spencer und Cliath, 1970)

Guenzi und Beard (1975) demonstrierten den Einfluß der Bodeneigenschaften, des Wassergehalts und der Temperatur auf die Volatilität des Lindan (Abbildung 32).

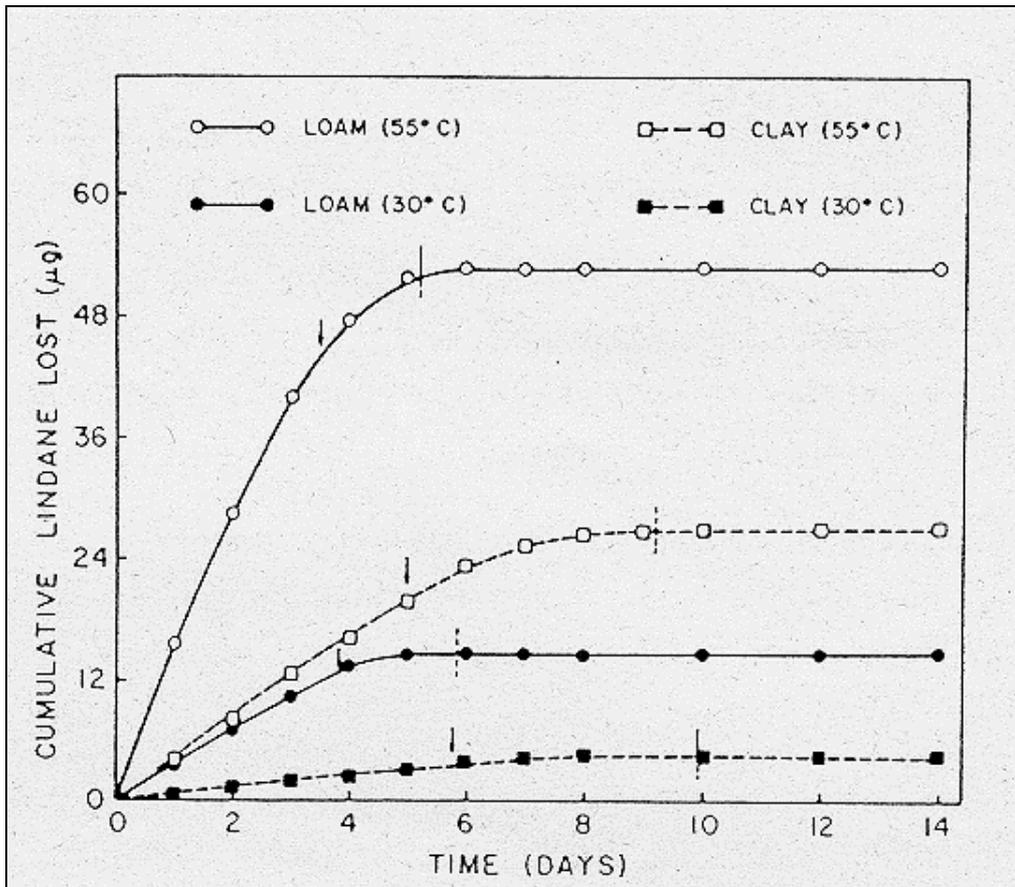


Abbildung 32: Lindan-Volatilität aus Böden während eines Trochnungszykluses bei 30 oder 55°C., Pfeile zeigen Wasserspannung 15 bar; vertikale gestrichelte Linien zeigen näherungsweise Wasser-Monosschicht auf Bodenpartikeln (Guenzi und Beard, 1975)

Die Lindanverluste lagen für beide Temperaturen beim Lehm Boden höher als beim Tonboden. In diesen Experimenten wurden die Böden von der Feldkapazität zur Lufttrockne getrocknet. Die Lindanverflüchtigung war bis zu einem Wassergehalt, der einer monomolekularen Wasserschicht auf den Bodenpartikeln entspricht (gestrichelte vertikale Linien in Abbildung 32), konstant. Anschließend war die Verflüchtigung vernachlässigbar gering. D.h. in einem Feuchtebereich von 1/3 bar Wasserspannung bis zu ungefähr einer monomolekularen Wasserschicht war die Volatilität von Lindan unabhängig vom Wassergehalt.

Sieper (1972) berichtet über eine Studie, bei der die Verdampfbarkeit von Lindan aus verschiedenen Substraten untersucht wurde. Die nach 24 Stunden (30°C) verdampften Lindanmengen waren folgende:

Substrat	Verdampfte Lindanmenge
Glasperlen	9,8 %
Leitungswasser	10,4 %
Boden (feuchter uL)	0,65 %

Demnach verdampfte Lindan aus dem Leitungswasser genauso schnell wie von den nicht sorptiv wirkenden Glasperlen. Aus dem Boden, einem angefeuchteten schluffigen Lehm, ging die Verdampfung dagegen langsamer vonstatten.

Bei Applikation von 2 kg Lindan/ha auf einen brachliegenden Boden konnte Nash (1983) folgende Verdampfungsraten bei ca. 27°C messen:

Beginn	0,68 kg/ha/d
9ter Tag	0,39 kg/ha/d

Lindan gehört somit zu den leichterflüchtigen Pestiziden.

Jury et al. (1984) verglichen experimentell ermittelte Verflüchtigungsdaten für Lindan mit berechneten (Abbildung 33).

Die modellierten Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten. Die Lindan-Verluste durch Verflüchtigung aus dem schluffigen Lehm (0,6 % organisch C) sind bei gleichzeitiger Wasserverdunstung (Evaporation) höher, wie auch Abbildung 34 zeigt.

Bei 100 %iger Luftfeuchte wird Lindan nur über Diffusionsprozesse aus dem Boden transportiert. Liegt dagegen die Luftfeuchte niedriger, so verdunstet Wasser und Lindan wandert in dem einsetzenden Wasserfluß an die Verdunstungsoberfläche (Spencer und Farmer, 1980; Jury et al., 1983).

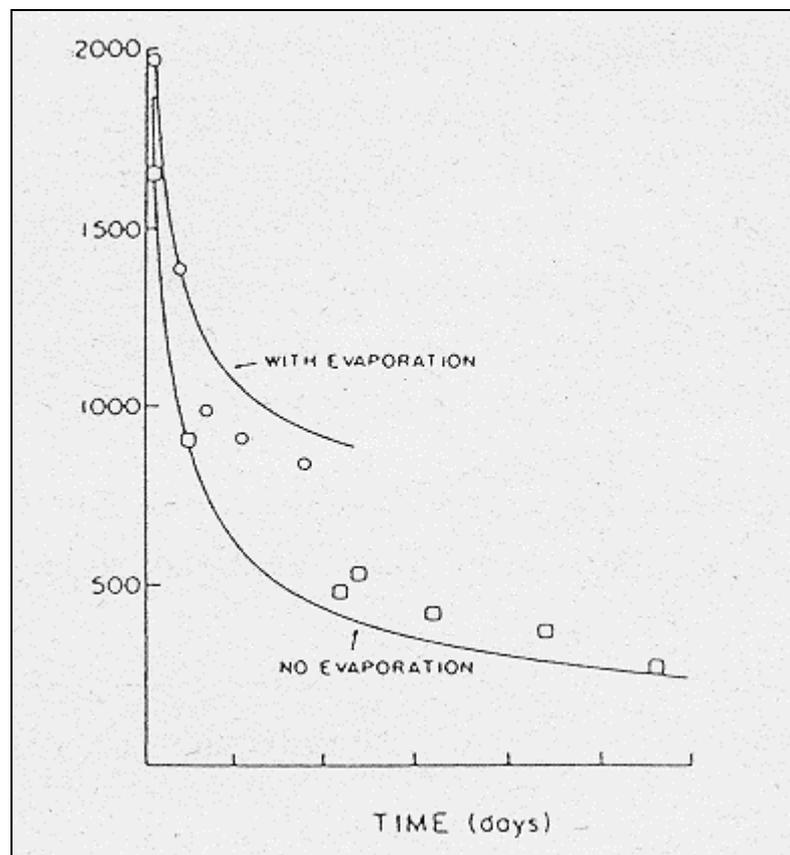


Abbildung 33: Gemessene Volatilitätsflüsse für Lindan (Kreise und Quadrate) verglichen mit abgeschätzten Flüssen (Linien) (Jury et al., 1984)

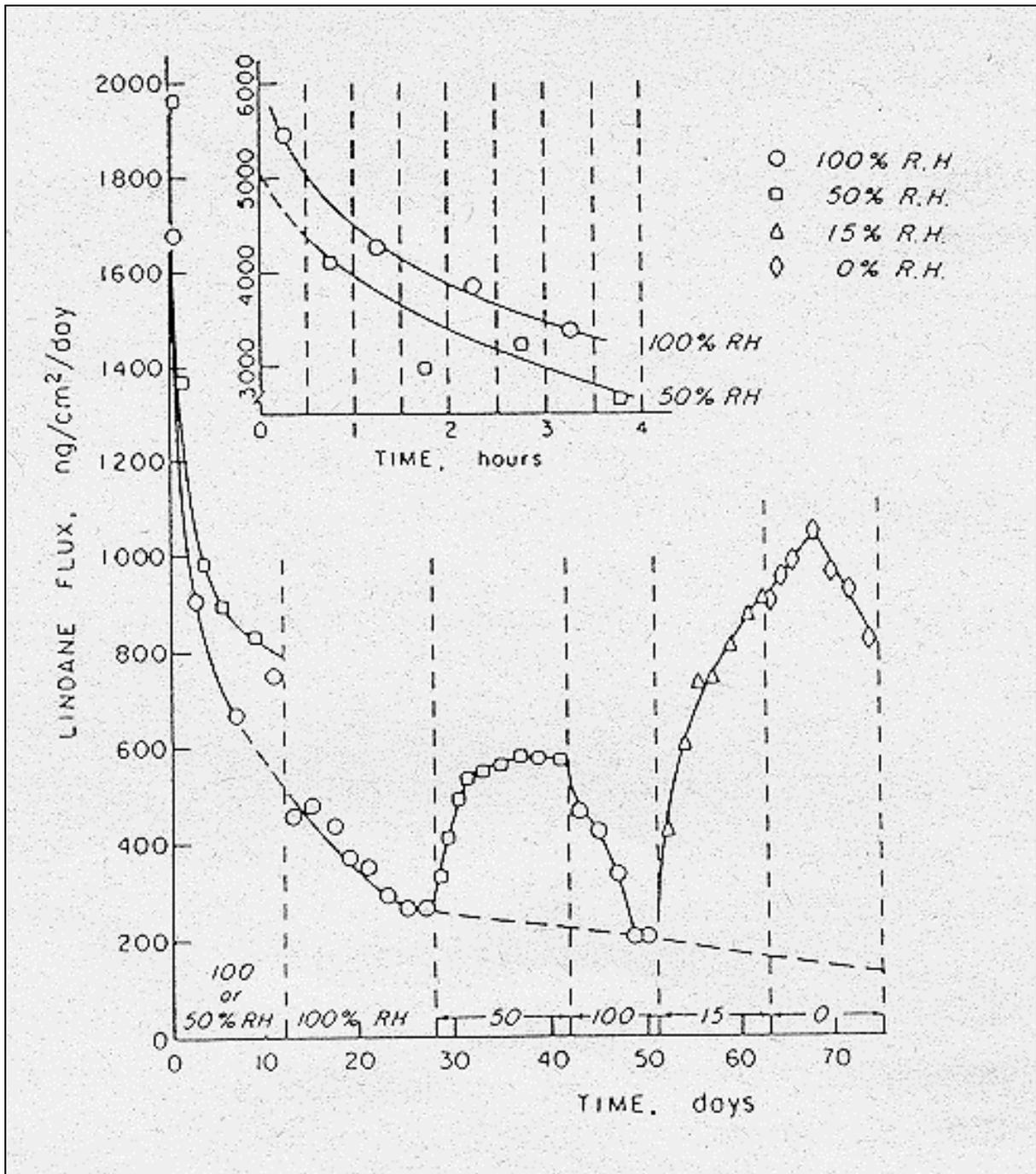


Abbildung 34: Lindan-Volatilität in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte (RH) des Stickstoffgases, das bei 30°C über die Bodenoberfläche (schluffiger Lehm, Wasserspannung 50 mbar, 10 mg/kg Lindan) strömt (Spencer und Farmer, 1980)

Studien über das Verhalten von γ -HCH in Freilandböden (Löß, Abbildung 35) wurden durchgeführt (Bierl et al., 1984; Kaa et al., 1984).

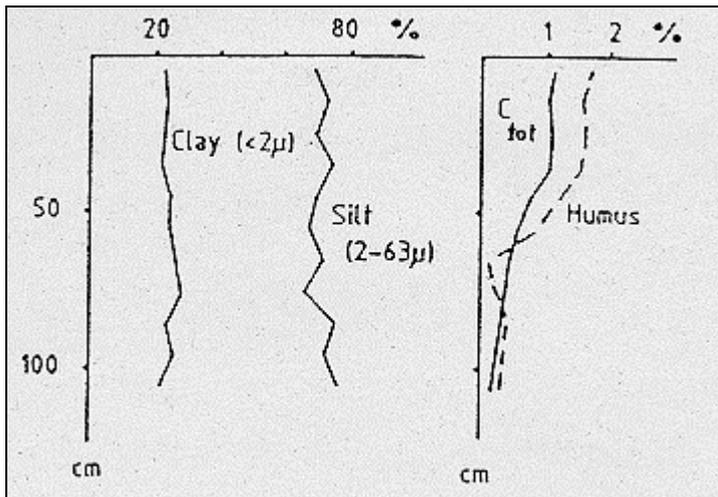


Abbildung 35: Korngrößenverteilung und Gehalt an organischer Substanz des untersuchten Lößbodens (Bierl et al., 1984)

Aufgrund der vorgefundenen Konzentrationen gingen die Autoren davon aus, daß keine Applikation von Lindan auf dem beobachteten Feld bzw. in dessen nächster Umgebung stattgefunden hatte. Die γ -HCH-Konzentrationen im Bodenwasser der oberen Bodenschicht stieg während der Versuchszeit an (von 40 ng/l auf 360 ng/l), während die Konzentrationen in der Bodenmatrix leicht abnahm (von 10 g/kg auf 2 g/kg) (Abbildung 36).

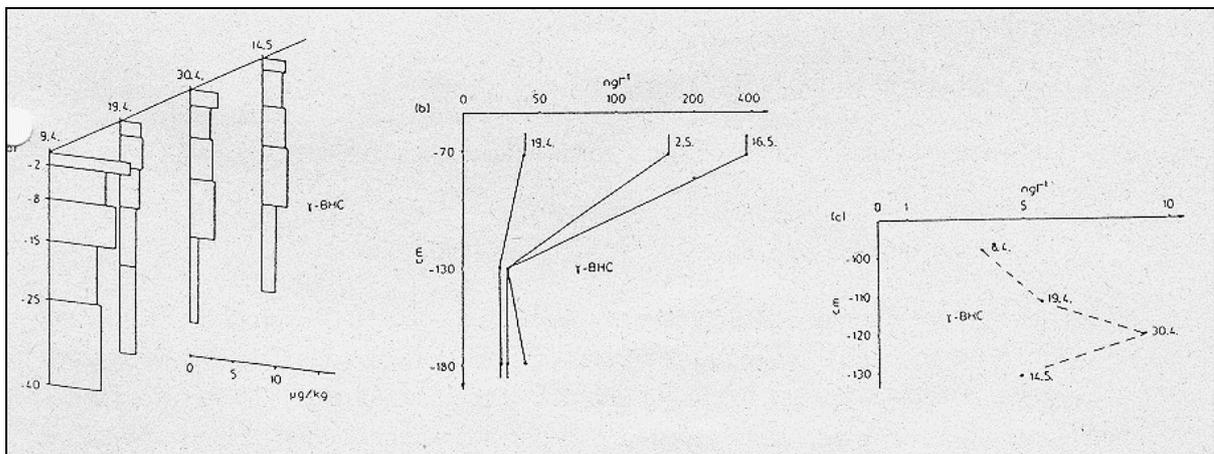


Abbildung 36: γ -HCH-Konzentrationen in (a) Boden, (b) Bodenwasser und (c) Grundwasser (Bierl et al., 1984)

Der Konzentrationsabfall vom 9. April auf den 13. April hing mit Regenfällen während dieser Zeit zusammen. In dieser Periode wurden auch die höchsten positiven hydraulischen Gradienten in 0-40 cm Bodentiefe gemessen. Im Oberboden schien die Verflüchtigung der Haupttransportprozeß für γ -HCH zu sein, wogegen in den tieferen Bodenbereichen vermutlich eine Desorption von der Bodenmatrix in das Bodenwasser in Frage kommt. Durch die höhere γ -HCH-Konzentration im Bodenwasser würde sich dessen Konzentration in der Bodenluft erhöhen. Der sich dadurch ausbildende Konzentrationsgradient würde dann zu einem nach oben gerichteten γ -HCH-Fluß in der Bodenluft führen.

9.2.2 Sorption

Grundlage für die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der HCH-Isomere bildet die Freundlich-Gleichung:

$$(1) \quad x/m = K * C^{1/n}$$

Dabei bedeuten:

x	= Menge des adsorbierten HCH in µg (Adsorbat)
m	= Anteil der adsorbierenden Bodenmenge in g (Adsorbens)
C	= Gleichgewichtskonzentration des HCH in der wäßrigen Lösung in µg/ml
K	= Sorptionskonstante = Verteilungskoeffizient (Verhältnis von adsorbierter HCH-Menge zu der in Lösung befindlichen HCH-Menge bei Gleichgewichtskonzentration 1 µg/ml)
1/n	= Konstante bzw. Steigung der Isotherme

Nach Logarithmustransformation erhält die Gleichung (1) folgende Form und entspricht damit einer Geraden:

$$(2) \quad \log x/m = \log K + 1/n \log C$$

Bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 µg/ml vereinfacht sich die Gleichung (2) (da $1/n * \log 1 = 0$) zu:

$$(3) \quad \log x/m = \log K$$

Nach Hamaker und Thompson (1972) ist der K-Wert der Freundlich-Gleichung ein Maß für die Größenordnung oder Stärke der Adsorption, während der Term 1/n den Grad der Nichtlinearität zwischen der Konzentration in Lösung und der Adsorption aufzeigt. Die Adsorptionisotherme beschreibt also den Zusammenhang zwischen adsorbierter und in Lösung befindlicher HCH-Menge, wobei sich aber eine direkte Information über den Adsorptionsmechanismus nicht ableiten läßt. Neben dem K-Wert der Freundlich-Gleichung kann noch ein Verteilungskoeffizient K_d ermittelt werden. Der K_d -Wert ist der bei der jeweiligen Konzentrationsstufe ermittelte Verteilungskoeffizient zwischen der in Lösung befindlichen HCH-Menge und der an der Festphase adsorbierten HCH-Menge, wenn sich beide Phasen im Gleichgewicht befinden:

$$(4) \quad K_d = C_a/C_e$$

wobei:

K_d	= Verteilungskoeffizient zwischen adsorbierter und in Lösung befindlicher HCH-Menge
C_a	= µg HCH pro g Adsorbens
C_e	= µg HCH pro ml Gleichgewichtslösung

Bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 µg/ml entspricht der K_d -Wert dem K-Wert der Freundlich-Gleichung. Oftmals wird der K_d -Wert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden bezogen:

$$(5) \quad K_{OC} = (K_d * 100)/f_{OC}$$

wobei:

K_{OC} = Verteilungskoeffizient bezogen auf organischen Kohlenstoffgehalt

f_{OC} = Gehalt an organischem Kohlenstoff (%)

Über das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der HCH-Isomere im Boden lassen sich in der Literatur zahlreiche, z.T. widersprüchliche Aussagen finden. Allen gemein ist, daß der Gehalt an organischer Substanz maßgeblich für die Adsorption verantwortlich ist, wenngleich die Bindungen, wie einige Desorptionsstudien zeigen, nicht sehr stark sind. Tonminerale vermögen zumindest γ -HCH irreversibel zu binden. Allerdings tragen Tonminerale nur zu einem geringen Prozentsatz zur Adsorptionskapazität eines Bodens für HCH bei.

Blume und Brümmer (1987) ordnen die Bindung des Lindan an Bodenbestandteile in einer 5teiligen Skala folgendermaßen ein:

an Humus 4 (hoch, stark)

an Ton, Oxide 2 (gering, schwach)

Kenaga (1980) berichtet von einem experimentell ermittelten K_{OC} für Lindan von ca. 900 ($\log K_{OC} = 2,96$). Der von diesem Autor aus der Wasserlöslichkeit abgeschätzte K_{OC} lag mit 12 400 wesentlich darüber. Bahnick und Doucette (1988) berechneten den $\log K_{OC}$ von Lindan aus molekularen Konnektivitäts-Indices mit 3,54 ($K_{OC} = 3 450$). Auch Karickhoff (1981) verglich die nach verschiedenen Verfahren berechneten K_{OC} -Werte von α -, β - und γ -HCH mit gemessenen Werten. Die experimentell ermittelten $\log K_{OC}$ -Werte berichtet er für alle drei Isomere mit 3,3. Am besten stimmten damit aus dem K_{OW} (Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient) abgeleitete K_{OC} -Werte überein.

Die hohe Persistenz des δ -HCH im Boden (vgl. Kapitel 9.3.) führen Chessells et al. (1988) auf die starke Adsorption an den organischen Bodenpartikeln zurück. Das δ -Isomer besitzt den höchsten K_{OW} -Wert ($\log K_{OW} = 4,14$) der HCH-Isomere (α - δ), was auf eine erhöhte Adsorbierbarkeit hindeutet.

Das Adsorptions-Desorptionsverhalten von Lindan wurde an zwei Referenzböden (Parabraunerde und Niedermoor) untersucht, die sich vor allem hinsichtlich ihrer organisch-C-Gehalte unterschieden (Herklotz, 1985; Spillmann, 1986; Herklotz und Pestemer, 1987). Die Eigenschaften dieser Böden sind in Tabelle 31 zusammengestellt.

Bodenkurzbezeichnung Bodentyp Bodenart	HB Anmoor a tU	BBA Parabraunerde sU
pH (KCl)	7,1	7,4
CaCO ₃ (%)	13,8	0,7
org. C (%)	17,0	1,1
Körnung (%):		
Sand	8,5	51,6
Schluff	70,1	40,1
Ton	21,3	8,3

Tabelle 31: Eigenschaften der verwendeten Referenzböden (Herklotz und Pestemer, 1987)

Für die Batch-Versuche wurden jeweils 2 g Boden mit 20 ml wäßriger Lindanlösung versetzt und 4 h bei 20°C geschüttelt. Die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens erfolgte nach dem Zentrifugieren und Analysieren des Überstandes durch die Bestimmung der Freundlich-Konstanten K und 1/n sowie der mittleren prozentualen Adsorptionsrate. Neben dem K-Wert wurde aus den K_d-Werten der verschiedenen Konzentrationsstufen ein mittlerer Verteilungskoeffizient K_d berechnet. Für die Bestimmung des desorbierbaren Anteils wurde der wäßrige Überstand aus dem Adsorptionsexperiment entfernt (15 ml), durch lindanfreies Wasser ersetzt und erneut geschüttelt. Zur genaueren Untersuchung des Remobilisierungsverhaltens wurden zusätzlich im Anschluß an einen Adsorptionsvorgang zehn aufeinanderfolgende Desorptionsschritte durchgeführt. In Tabelle 32 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt.

Probenmaterial	FREUNDLICH-Konstanten		Korr.-Koeff. r	mittlere Adsorptionsrate		mittlere Desorptionsrate		mittlerer Verteilungskoeffizient	
	K	1/n		%	s	%	s	K _d	s
BBA - Boden	12,26	0,952	0,999	54,9	1,54	34,4	2,24	12,14	0,73
HB - Boden	116,41	0,902	0,999	93,2	0,87	3,1	0,31	138,98	19,56

s Standardabweichung

Tabelle 32: Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Lindan an zwei Referenzböden (Herklotz, 1985)

Der Anmoorboden vermochte demnach wesentlich mehr Lindan zu adsorbieren und hielt es auch besser gebunden. Während von der Parabraunerde bei einmaliger Desorption durchschnittlich 34,4 % desorbierbar waren, belief sich dieser Wert beim Anmoorboden nur auf etwa 3,1 %. Der schwach sorptive BBA-Boden zeigte also eine hohe Reversibilität der Adsorption nach einem Desorptionsschritt. Bei selbigem Boden konnten nach zehn Desorptionsschritten insgesamt 97,9 % des adsorbierten Lindan desorbiert werden (Abbildung 37). Der Kurvenverlauf (Kurve 1) verdeutlicht, daß bereits nach fünf Desorptionsschritten der

Hauptanteil (93 %) remobilisiert wurde. Anders lagen die Verhältnisse beim HB-Boden (Kurve 2). Hier wurden bei jedem Desorptionsschritt nahezu äquivalente Lindanmengen desorbiert, wobei nach zehn Schritten lediglich ca. 35 % des adsorbierten Anteils remobilisiert werden konnten.

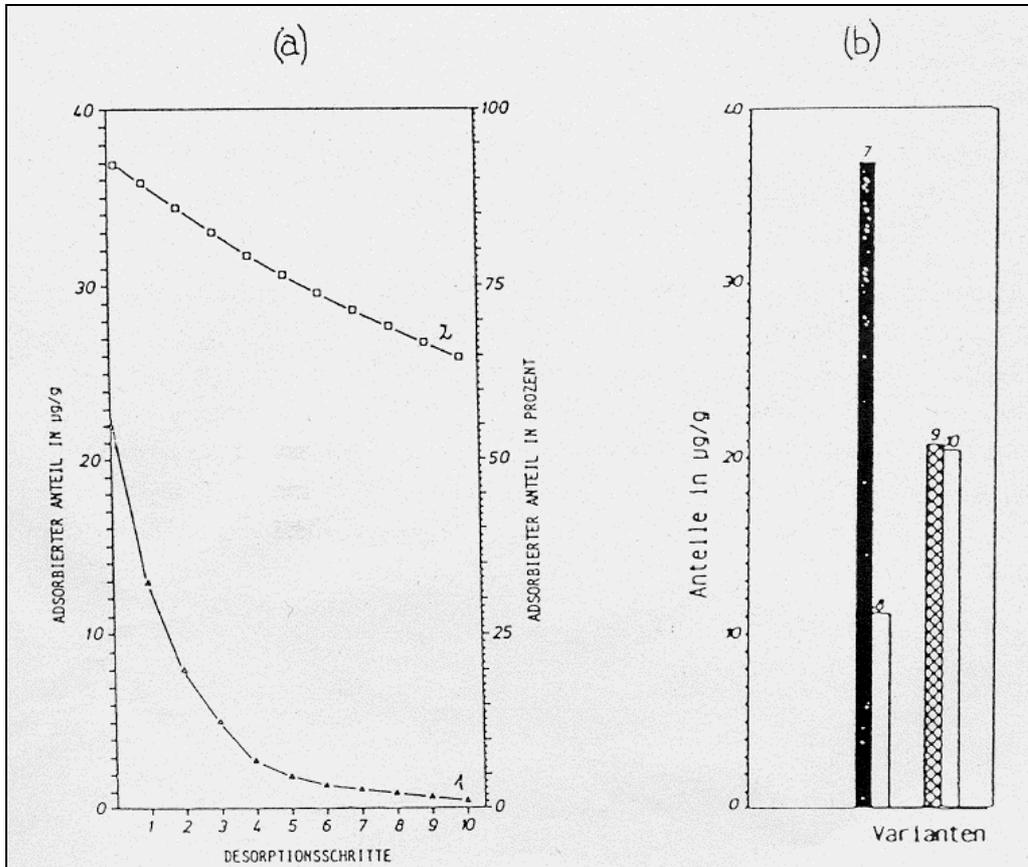


Abbildung 37: (a) Adsorbierbare Anteile und (b) Summe der desorbierbaren Anteile von Lindan nach zehn Desorptionsschritten; Kurve 1: BBA-Boden, Kurve 2: HB-Boden (Herklotz, 1985; Herklotz und Pestemer, 1987)

Wahid und Sethunathan (1979) untersuchten die Sorption von α -, β - und γ -HCH an 12 verschiedenen Böden (Tabelle 33).

Soil no.	pH ^a	E.C., ^a mmhos/cm	Organic matter, %	CEC, me/100 g	Exchangeable cations (me/100 g)					Free Fe, %	Soil separates		
					K	Na	Ca	Mg	H		Clay, %	Silt, %	Sand, %
1	5.90	0.08	0.60	11.7	0.24	0.43	7.50	0.90	2.63	0.21	10.0	1.0	89.0
4	6.50	0.09	1.00	14.9	0.39	0.40	9.16	1.53	3.38	0.88	25.6	18.3	56.1
5	6.45	0.08	1.27	11.2	0.26	0.43	5.00	0.96	4.51	1.18	37.0	7.8	55.2
6	5.80	0.15	12.58	8.8	0.24	0.48	2.75	0.61	4.70	0.05	9.6	2.8	87.6
8	6.25	0.27	1.62	26.6	0.32	0.98	20.83	1.04	3.38	0.90	20.7	3.4	75.9
9	6.65	0.42	0.92	42.9	0.39	0.65	36.60	1.83	3.95	0.93	24.8	24.9	50.3
10	6.20	0.11	0.75	18.6	2.20	0.70	10.41	1.83	3.76	0.83	15.6	4.8	79.6
11	6.30	0.21	2.88	42.8	0.39	0.63	36.70	1.13	9.78	2.40	23.6	6.8	69.6
13	5.20	3.24	5.52	19.2	2.15	9.13	10.80	12.08	14.66	1.38	45.6	7.8	45.6
14	3.30	6.90	24.62	28.9	0.28	10.22	14.59	15.30	38.35	1.63	29.6	6.8	63.6
15	3.50	5.40	8.21	21.2	0.32	6.08	40.80	12.10	27.45	2.13	33.6	12.8	53.6
16	6.60	0.09	0.70	33.2	0.28	0.65	22.90	5.83	3.57	1.45	23.6	16.8	59.6

^a Soil-water suspension, 1:2.5.

Tabelle 33: Physikochemische Eigenschaften der verwendeten Böden (Wahid und Sethunathan, 1978)

In den Schüttelexperimenten (Boden:Lösung = 1:10) zeigten die Böden sehr unterschiedliche Adsorptionskapazitäten von 40 bis 96 % der eingesetzten HCH-Menge. Die adsorbierten HCH-Mengen lagen für die verwendeten Böden zwischen 0 und 2,5 µg/g Boden für α-HCH und zwischen 0 und 3,0 µg/g für β- und γ-HCH. Die drei Isomere unterschieden sich also bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen nur unwesentlich in ihrem Sorptionsverhalten. Als wichtigster Faktor, der die Sorption und Desorption der HCH-Isomere beeinflusste, erwies sich der Gehalt an organischer Substanz. Abbildung 38 zeigt diese Abhängigkeit über alle drei Isomere gemittelt.

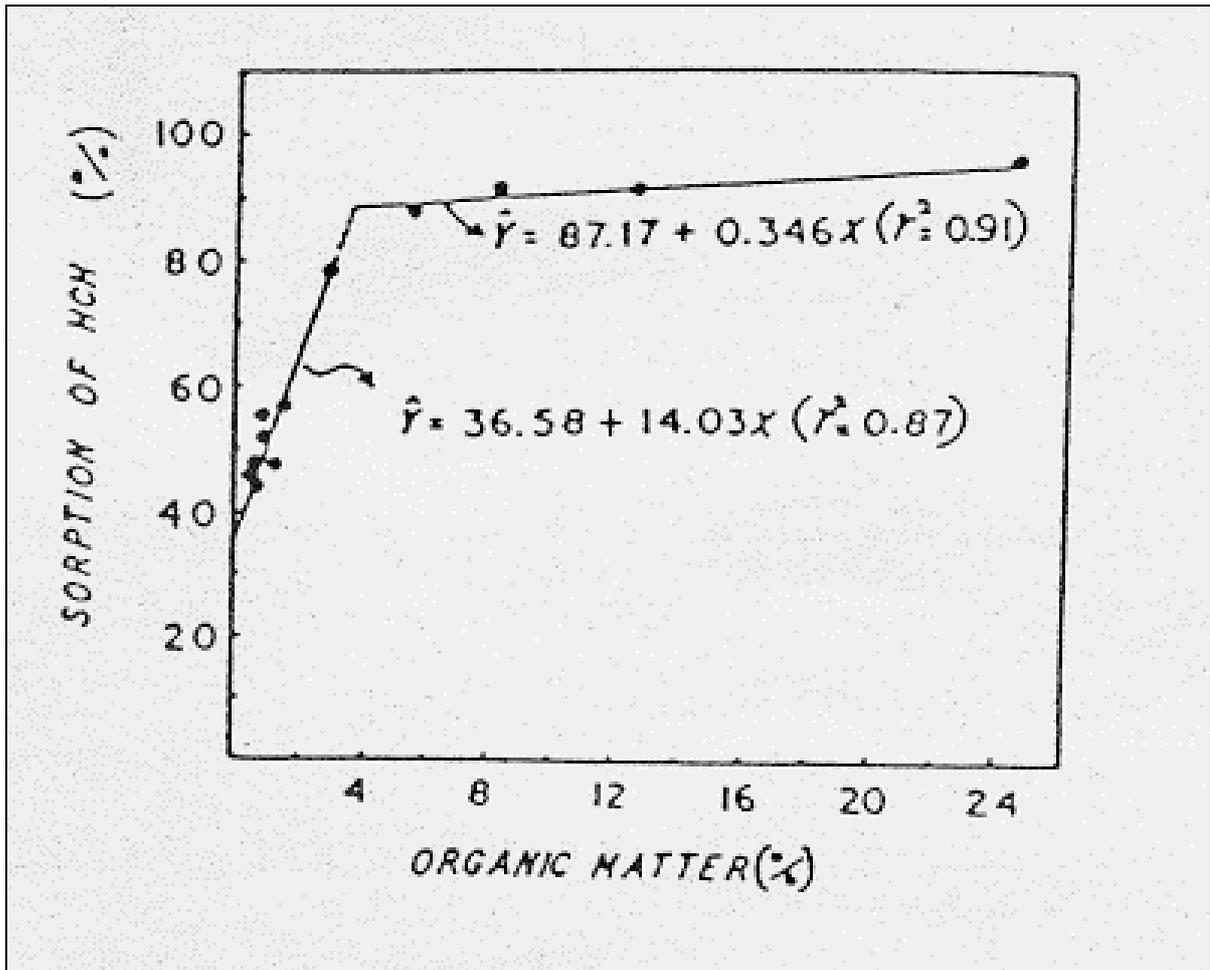


Abbildung 38: HCH-Sorption versus Gehalt an organischer Substanz, Mittelwerte für α-, β- und γ-HCH (Wahid und Sethunathan, 1979)

Die Sorption der HCH-Isomere nahm demnach beim Anstieg des organischen Substanzgehalts um 1 % im Bereich zwischen 0 und 3,4 % 41mal mehr zu als im Bereich über 3,4 %. Wurden die Böden mit H₂O₂ behandelt (Entfernung der organischen Substanz) so machte sich dies in einem starken Abfall der Adsorptionskapazität für die HCH-Isomere bemerkbar (Tabelle 34)

soil no.	natural soil			H ₂ O ₂ -oxidized soil		
	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	α-HCH	β-HCH	γ-HCH
1	43	47	46	27	18	8
4	54	52	50	46	22	6
5	48	46	47	31	39	37
6	91	93	89	32	22	16
8	49	58	65	35	27	25
9	54	59	55	36	23	26
10	40	46	48	9	15	8
11	77	84	76	5	58	33
13	87	91	87	16	42	27
14	95	96	96	23	37	25
15	91	92	91	34	36	28
16	54	46	44	27	14	20

Tabelle 34: Sorption (%) der HCH-Isomere durch Böden vor und nach Oxidation mit H₂O₂ (Wahid und Sethunathan, 1979)

In Abwesenheit der organischen Substanz traten jetzt andere Sorbenten in den Vordergrund. Die Sorption von γ -HCH korrelierte signifikant mit dem Tongehalt ($r = 0,63$) und dem Gehalt an freien Eisenoxiden ($r = 0,64$), während die β -HCH-Sorption nur mit dem Gehalt an freien Eisenoxiden korrelierte ($r = 0,718$). Die Sorption von α -HCH zeigte hingegen keine Korrelationen mit diesen Sorbenten. Die Adsorptionsparameter für die drei Isomere (α - γ) nach der Freundlich-Gleichung (siehe oben) sind für vier verschiedene Böden in Tabelle 35 dargestellt.

HCH isomer	soil no.	K	1/n
α	10	28.18	1.60
	11	52.48	1.26
	13	70.79	0.94
	14	501.20	1.16
β	10	5.13	0.82
	11	39.81	1.20
	13	79.43	0.80
	14	158.50	0.80
γ	10	8.91	0.90
	11	25.12	0.80
	13	31.62	0.80
	14	446.70	1.10

Tabelle 35: Freundlich-Parameter für HCH-Isomere (Wahid und Sethunathan, 1979)

Die Freundlich-Konstante war für α -HCH im allgemeinen höher als für β - oder γ -HCH. Auch die Steigung der Isothermen $1/n$ war für α -HCH generell größer. Die Ergebnisse von Desorptionsstudien zeigt Abbildung 39.

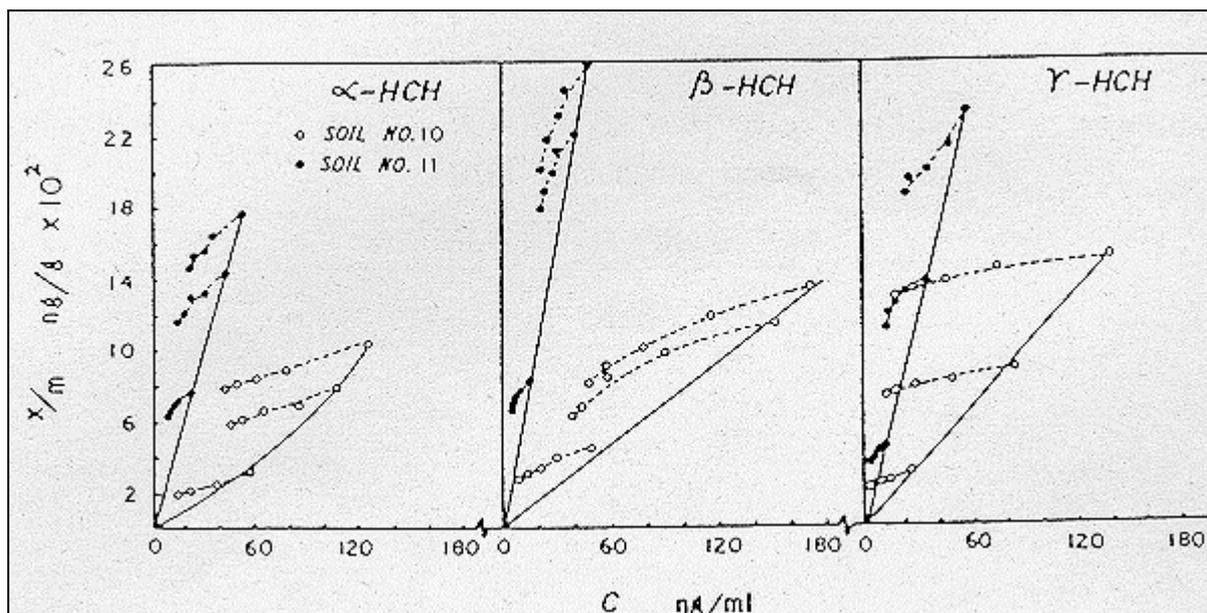


Abbildung 39: Sorption (Durchgezogene Linien) und Desorption (gestrichelte Linien) von α -, β - und γ -HCH in Böden (Wahid und Sethunathan, 1979)

Aus dem Verlauf der Kurven wird ersichtlich, daß die drei Isomere nur in vernachlässigbar geringem Umfang desorbiert werden konnten. Die Sorptions- und Desorptionsisothermen kamen nicht zur Deckung (Hysterese). Bei den Desorptionsexperimenten an vier Böden, vor und nach einer Oxidation mit H_2O_2 , war eine umgekehrte Beziehung zwischen der Desorption und dem Gehalt an organischer Substanz gefunden worden. Die geringste Desorption wurde selbst nach H_2O_2 -Oxidation in Boden 14 mit dem höchsten Gehalt an organischer Substanz (24,6 %) beobachtet. Die oxidierten Böden zeigten alle eine wesentlich höhere Desorption als die unbehandelten (Tabelle 36).

soil no.	% HCH desorbed					
	α -HCH		β -HCH		γ -HCH	
	a	b	a	b	a	b
10	50	100	60	86	41	92
11	28	92	33	47	28	61
13	17	74	14	53	18	59
14	6	77	5	51	6	58

^a Natural soil. ^b H_2O_2 -oxidized soils.

Tabelle 36: Desorption der HCH-Isomere von Böden (Wahid und Sethunathan, 1979)

Das α -Isomer wurde von allen oxidierten Böden durchweg besser desorbiert, als die beiden anderen Isomere.

In Desorptionsstudien an einem Sediment (2,8 % organische Substanz) wurde 1 g Sediment mit 2 μ g Lindan versetzt und anschließend mit 200 ml Wasser ins Gleichgewicht gebracht. Nach Zentrifugation wurden 190 ml des Überstands analysiert und durch 150 ml frischen Wassers ersetzt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Schon nach dem ersten

Desorptionsschritt blieben nur noch 17 % des Lindan adsorbiert, welche im zweiten Schritt fast vollständig desorbiert wurden (Miles, 1980).

Im Rahmen ihrer Studien über das Biobabbauverhalten von α -HCH (vgl. Kapitel 8.2.2) in einem stark kontaminierten Boden haben Bachmann und Zehnder (1988) auch die Desorption von α - und β -HCH untersucht. Der Boden bestand zu 60 % aus sandigem Material und zu 40 % aus Kalk. Der organisch C-Gehalt lag bei 0,9 %. Im Boden waren 400 mg/kg α -HCH und 230 mg/kg β -HCH enthalten. Bodensuspensionen (100 g/l) wurden 0, 2, 4, 6, 9 und 16 Tage vorinkubiert und somit das darin enthaltene α -HCH in unterschiedlichem Ausmaß abgebaut. Nach Sterilisierung wurde die Desorption des α -HCH in zwei verschiedenen Versuchen bestimmt. In dem einen Versuch wurde mit einem Magnetrührer umgerührt, in den anderen fand ein Überkopf-Mixer Verwendung. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 40.

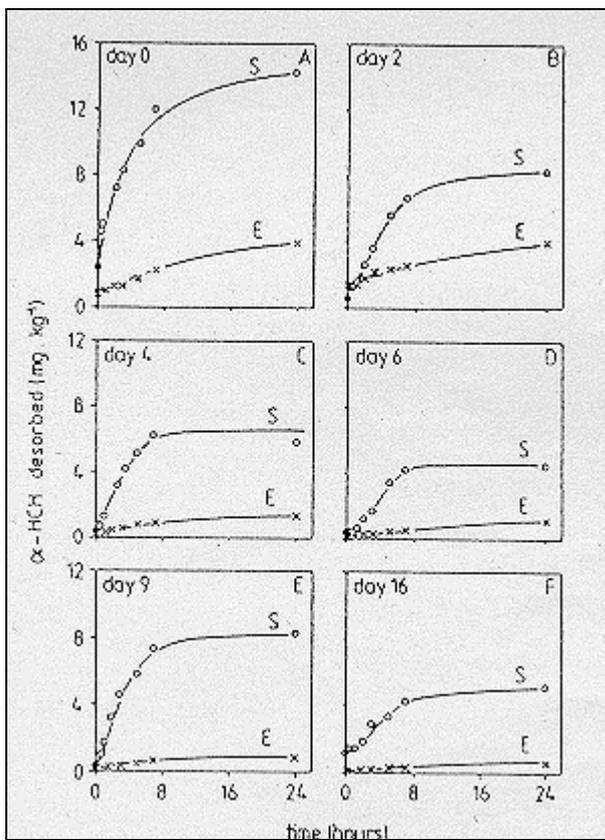


Abbildung 40: α -HCH-Desorption als Funktion der Zeit bei verschiedenen HCH-Anfangskonzentrationen; gerührte Systeme = S, Überkopf-Mixer = E (Bachmann und Zehnder, 1988)

In allen Versuchen wurden in dem umgerührten System wesentlich höhere Desorptionsraten und -ausmaße beobachtet, unabhängig von der anfänglichen α -HCH-Konzentration im Boden. Die mittlere Aggregatgröße des Bodens nahm von 60 μm im Überkopf-Mixer auf 30 μm im gerührten System ab. Diese Resultate deuten darauf hin, daß Bodenart und Bodentyp und die damit verbundene Aggregation den Massenfluß von α -HCH wesentlich beeinflussen. Wie in Abbildung 41 dargestellt ist, führte eine höhere Temperatur zu erhöhten Desorptionen von α - und β -HCH, wobei dieser Effekt reversibel war. Die temperaturbedingte Desorption von α -HCH lag um etwa das 5fache höher als die des β -HCH, was vermutlich mit dem unterschiedlichen Temperaturverhalten der Löslichkeiten dieser Isomere zusammenhängt.

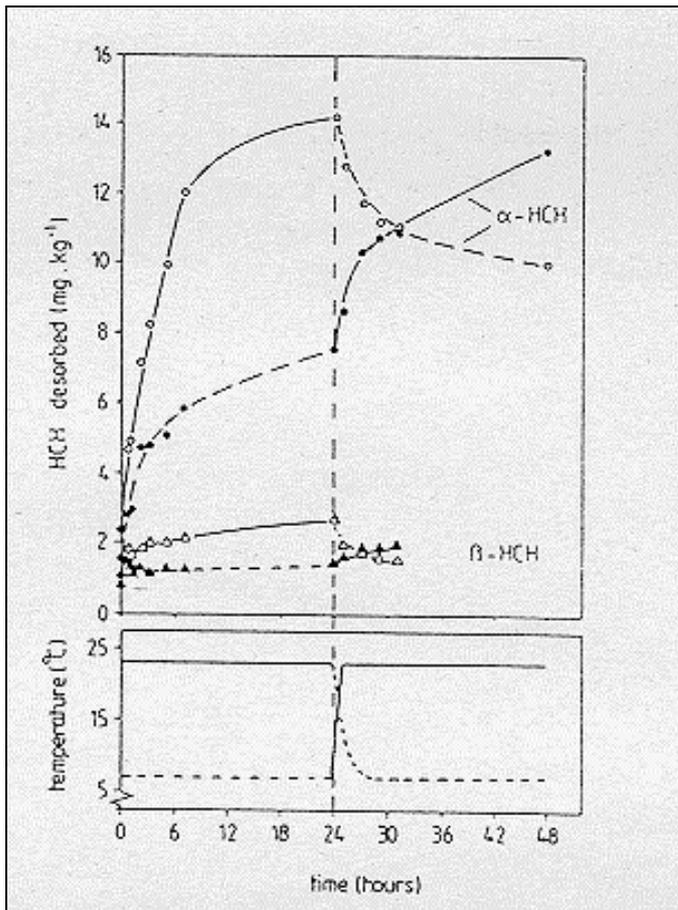


Abbildung 41: α - und β -HCH-Desorption als Funktion der Temperatur und Zeit (Bachmann und Zehnder, 1988)

Einem Experiment über die Verteilung der HCH-Isomere zwischen Sediment und Wasser ist zu entnehmen, daß nach 7 Tagen ein Gleichgewicht erreicht war und daß die Isomeregehalte des Sedimentes im Vergleich zum Wasser in folgender Reihenfolge abnehmen: $\delta > \beta > \alpha$. Für das γ -HCH konnten aufgrund Biotransformation keine verlässlichen Informationen gewonnen werden. In derselben Untersuchung wurden auch Freundlich-Isothermen für die Sorption der HCH-Isomere aus Wasser an zwei Böden veröffentlicht. Dabei lagen in etwa folgende Freundlich-Parameter vor:

Organisch C-Gehalt des Bodens	1/n	K	Bemerkung
1,9 %	0,91	10-30	für α -, β - und δ -HCH
5,2 %	0,71-0,83	30-120	für α -, β -, γ - und δ -HCH

Demnach wurden die HCH-Isomere von den Böden nicht in großem Ausmaß gebunden (EPA, 1979).

Die Adsorption und Desorption von Lindan in Bodensäulen (2 cm Durchmesser) wurde von Baluja et al. (1975) untersucht. Dabei fanden die in Tabelle 37 dargestellten Oberböden (bis 20 cm Tiefe) Verwendung.

Soil origin	pH	Total CEC (Meq/100 g)	Sand %	Silt %	Organic matter %	Clay %	Predominant clay
Med-Burjasot (A)	8.2	19.5	34	28.2	1.7	37.8	Mica-kailonite
Logroño-sandy (B)	7.8	49.0	47	32.8	7.4	20.2	Mica-kailonite
Santiago-sandy (C)	5.4	28.6	65	20.5	7.9	13.9	Mica and mix. mineral.

Tabelle 37: Eigenschaften und Zusammensetzung der verwendeten Böden (Baluja et al., 1975)

Für diese Versuche wurden die gepackten Säulen zunächst mit Wasser gesättigt, anschließend mit einer wässrigen Lindanlösung eluiert und das Eluat in 10 ml Portionen aufgefangen. Nachdem die Pestizidlösung die Säule passiert hatte wurde mit einer 0,05 N CaCl₂-Lösung eluiert, um natürliche Bodenlösungen zu simulieren. Auch hier wurde das Eluat portionsweise aufgefangen. Am Ende wurde die Säule mit 30 ml Aceton gespült. Wie Abbildung 42 zeigt, wurde Lindan zu Beginn der Versuche schnell adsorbiert.

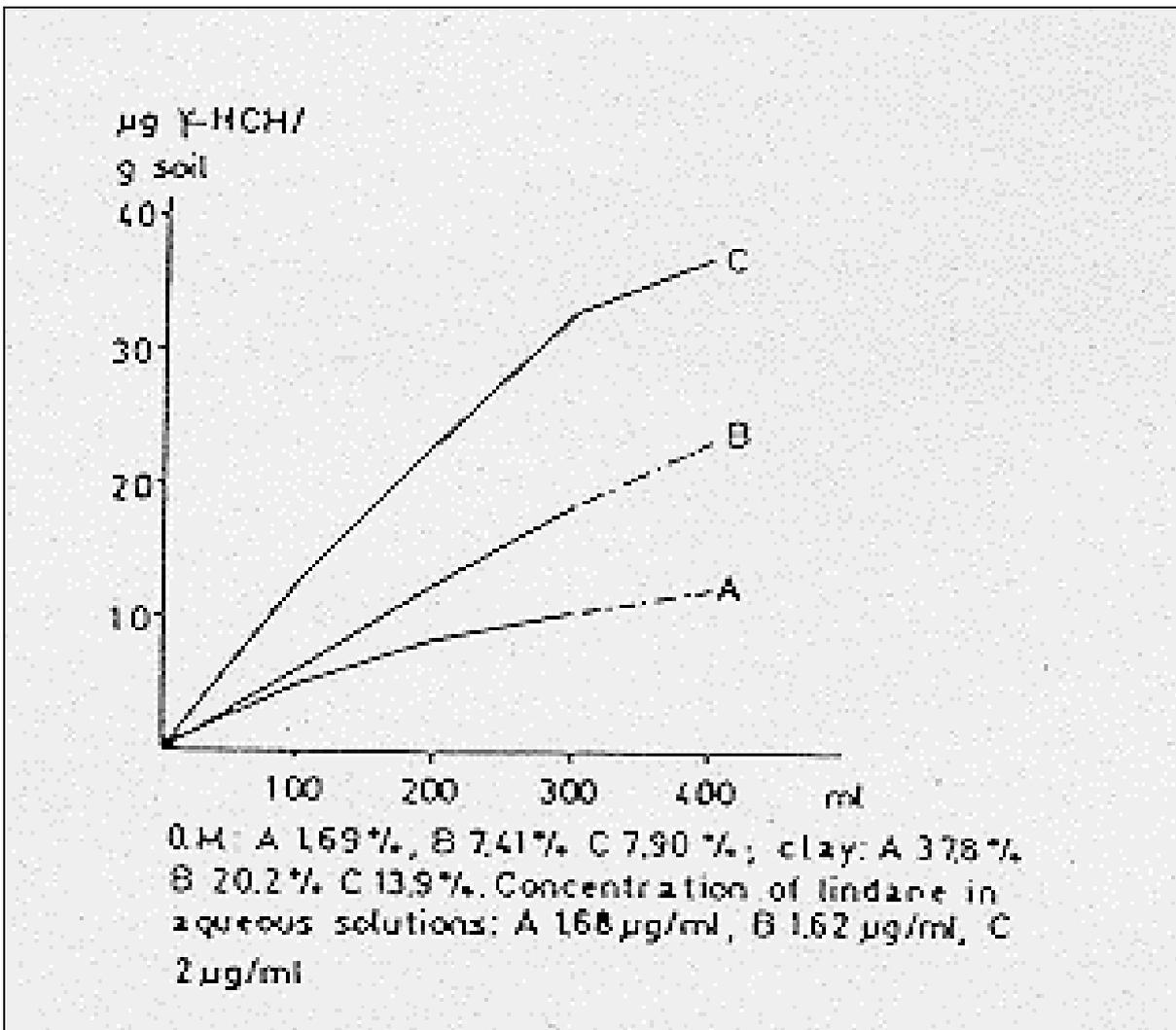


Abbildung 42: Adsorption von Lindan an Böden unterschiedlichen Ton- und organischen Substanzgehaltes (Baluja et al., 1975)

Die Intensität der Adsorption nahm proportional zum organisch C-Gehalt der Böden ab. Nachdem 300 ml Elutionsmittel durch die Säulen gewandert waren, hatten die Böden folgende Lindanmengen adsorbiert:

Boden	organisch C (%)	Lindankonzentration im Eluens (µg/ml)	adsorbierte Lindanmenge (µg/g Boden)
A	1,69	1,62	10,2
B	7,41	1,68	18,5
C	7,9	2,0	32,5

Demnach scheint die Adsorption des Lindan direkt vom Gehalt an organischem Kohlenstoff abhängig zu sein. Desweiteren wurde eine Abnahme der Kurvensteigungen (Abbildung 42) mit zunehmender Elutionsmittelmenge beobachtet, als ob eine Sättigung erreicht würde. Da Boden C die stärkste Adsorption aufwies, wurden die weiteren Untersuchungen an diesem Boden durchgeführt. Die Adsorptions- und Desorptionskinetiken für Lindan an Boden C sind in Abbildung 43 dargestellt.

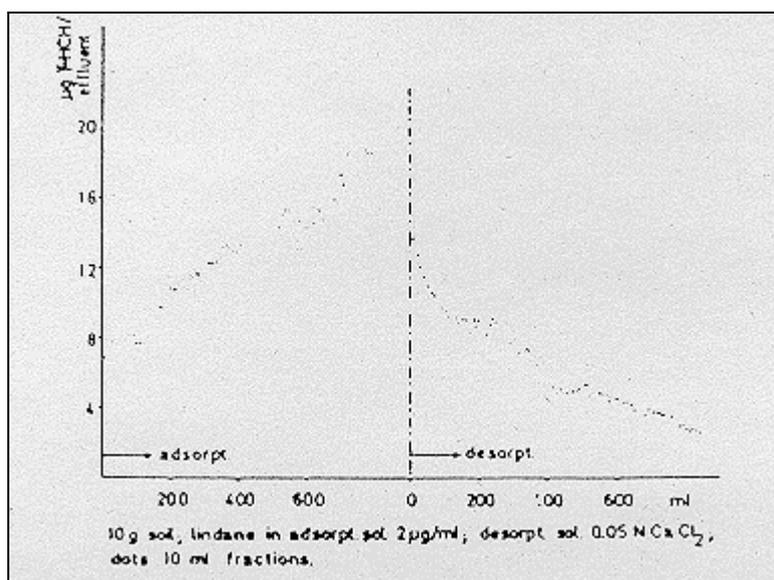


Abbildung 43: Adsorptions- und Desorptionskinetiken für Lindan an Boden C (Baluja et al., 1975)

Die Punkte zeigen die Lindanmengen (summarisch) im Eluat an, d.h. je niedriger die Punkte liegen umso höher ist die Adsorption. Nach der Desorption verblieben noch ca. 4,8 % der adsorbierten Lindanmenge im Boden. Hiervon konnten noch 0,7 % durch das Aceton ausgewaschen werden, während 4,1 % auch danach noch im Boden gebunden blieben. Analoge Experimente wurden mit den Ton- und Huminsäurefraktionen des Bodens C durchgeführt (Abbildungen 44 und 45).

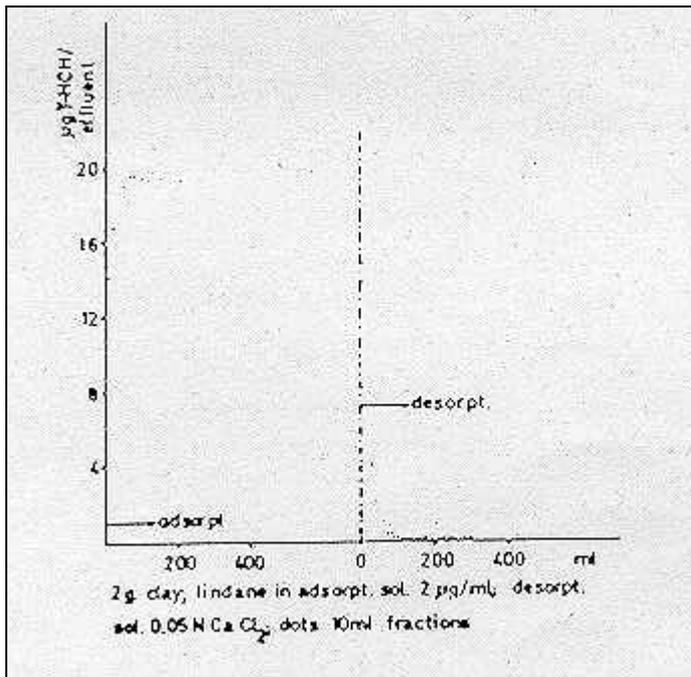


Abbildung 44: Adsorptions- und Desorptionskinetiken für Lindan an der Tonfraktion des Bodens C (Baluja et al., 1975)

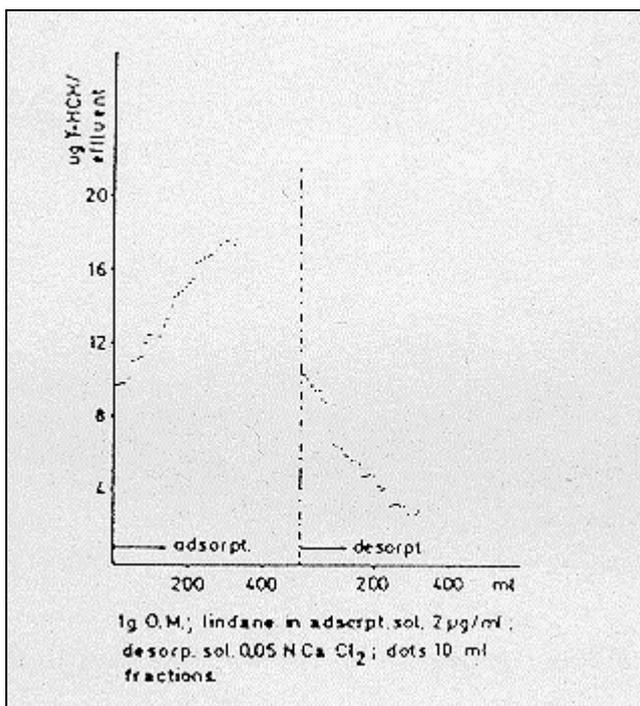


Abbildung 45: Adsorptions- und Desorptionskinetiken für Lindan an der Huminsäurefraktion des Bodens C (Baluja et al., 1975)

Abbildung 44 zeigt, daß an der Tonsäule (2 g Ton) nur etwa 2,5 % (30 µg) der eluierten Lindanmenge (1 200 µg) adsorbiert wurden. Von diesen 30 µg konnten anschließend 21,3 µg desorbiert werden. Demnach blieben 29 % der adsorbierten Lindanmenge gebunden und nur Spuren davon konnten mit Aceton ausgewaschen werden. Dies deutet auf eine starke Fixierung des Lindan am Ton hin. Anders verhielt sich dagegen die Huminsäurefraktion (1 g)

(Abbildung 45). Sie vermochte 191 µg Lindan (= 29 % der eluierten Menge) zu adsorbieren, wovon 185 µg in den Desorptionsversuchen und die restlichen 6 µg durch Aceton desorbiert werden konnten. Die Bindungen zwischen der organischen Substanz (in diesem Falle Huminsäuren) scheinen also recht schwach zu sein. Eine quantitative Gegenüberstellung der Sorptionseigenschaften des Bodens C sowie seiner Huminsäure- und seiner Tonfraktion erfolgt in Tabelle 38.

Operation	Lindane		
	Soil C (%)	Organic matter (%)	Clay (%)
Adsorption	34.2	29.0	2.5
Desorption	95.0	96.8	71.0
Retention	4.8	3.6	29.0
Eluted acetone	13.7	100.0	0.0
Retained	4.1	0.0	29.0

Tabelle 38: Relative Adsorptions-/Desorptionsraten von Lindan an Boden C und dessen Huminsäure- und Tonfraktion (Baluja et al., 1975)

Die Sorption von Lindan an Tonmineralen wurde von Quentin et al. (1973) untersucht. Es zeigte sich, daß ein Gleichgewicht im Batch-Versuch erst nach etwa einem Monat erreicht war. Die Versuchsbedingungen waren: 1 g/l suspendiertes Tonmineral, 1 µg/l Lindan, Temperatur 20°C, Versuchsdauer 30 d. Da die Sorptionseigenschaften der Schichtsilikate, hauptsächlich des Montmorillonits, vom Ladungszustand sowie der Qualität und Quantität der gebundenen Ionen abhängen, wurden mit verschiedenen Kationen beladene Bentonite verwendet. Die erhaltenen Anreicherungsfaktoren, d.h. Lindankonzentration in der festen Phase (µg/g) dividiert durch die Konzentration in der flüssigen Phase (µg/l), sind in Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 39: Anreicherungsfaktoren von Lindan an Tonmineralen (Quentin et al., 1973)

Tonmineral	Anreicherungsfaktor von Lindan
Kaolinit	0,03
Na-Bentonit	0,07
Ca-Bentonit	0,12
Ca-Bentonit (aktiviert)	0,14

Wollte man diese Anreicherungsfaktoren auf ein kg Tonmineral beziehen, so müßten sie um drei Zehnerpotenzen erhöht werden (lineare Sorption vorausgesetzt). Lindan besaß im Vergleich zu anderen untersuchten Pestiziden (DDT, Dieldrin, Heptachlorepoxyd) die geringsten Anreicherungsfaktoren.

Dieselben Autoren studierten das Adsorptionsverhalten von Lindan an Huminsäuren (Na-Humat). Auch hier besaß Lindan zum einen die geringste Adsorptionsgeschwindigkeit (Änderung der Konzentration in der wäßrigen Phase pro Zeiteinheit) und zum anderen die geringste Adsorbierbarkeit vergleichsweise zu den anderen Pestiziden. Tabelle 40 zeigt die Konstanten nach der Freundlich-Gleichung (siehe oben) bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die maximale Belegbarkeit der Adsorbensoberflächen (Na-Humat) ist durch die Reihenfolge in der Tabelle gegeben, d.h. Lindan wurde am wenigsten sorbiert, DDT am meisten.

Pestizide	2° C		15° C	
	n	k	n	k
Lindan	1,43	2000	1,3	2000
Heptachlorepoxid	1,2	5000	1,25	4500
Dieldrin	1,23	7950	1,27	6300
DDT	1,47	1,25·10 ⁶	1,52	10 ⁶

Tabelle 40: k- und n-Werte bei der Sorption an Huminstoffen (bezogen auf ein g Adsorbens) (Quentin et al., 1973)

Auch Breitung (1988) untersuchte die Adsorption von γ -HCH an Tonmineralen. Dazu wurden drei verschiedene Tonmineralen (je 2 g) mit wäßriger γ -HCH-Lösung (1 ml) versetzt und nach unterschiedlichen Zeiten sowohl kalt, als auch heiß extrahiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 zusammengefaßt.

Tonmin.art	Soll [μ g]	Kaltextr. [μ g] [%]	Heißextr.
Ca-Bentonit (Montmorillonit)	2.23	1.71 76.7	n.d.
Na-Bentonit nicht aktiviert	2.23	1.44 64.4	n.d.
Na-Bentonit aktiviert	2.23	0.31 13.9	n.d.

Tabelle 41: γ -HCH-Extraktion aus Tonmineralen (Breitung, 1988)

Demnach wurde γ -HCH in die Tonminerale eingelagert und blieb irreversibel gebunden.

Der Einfluß aerober und anaerober Bodenverhältnisse auf die Sorption und Desorption von Lindan wurde untersucht (Wahid und Sethunathan, 1980). Die pedologischen Kenngrößen der hierzu verwendeten Böden sind in Tabelle 42 wiedergegeben.

soil no.	soil type	pH ^a	org matter, %	clay, %	free Fe, %
1	alluvial	6.2	0.75	15.6	0.83
2	laterite	6.3	2.88	23.6	2.40
3	acid sulfate, saline ^b	5.2	5.52	45.6	1.38

^a 1:2.5 soil-water slurry. ^b Locally known as pokkali.

Tabelle 42: Eigenschaften der verwendeten Böden (Wahid und Sethunathan, 1980)

Ein Teil der Böden wurde mit Wasser überstaut und 30 Tage inkubiert. Es erfolgte eine Reduktion der Böden, die in sinkenden Redoxpotentialen messbar war:

Boden 1 230 zu -60 mV
 Boden 2 260 zu -160 mV
 Boden 3 200 zu -220 mV

In Batch-Versuchen wurde anschließend das Sorptionsverhalten von Lindan sowohl an den vorbehandelten, anaeroben als auch an den nichtbehandelten, aeroben Böden verfolgt (Abbildung 46). Insbesondere der Boden 1 mit geringem Gehalt an organischer Substanz zeigte eine starke Abweichung zwischen anaeroben und aeroben Verhältnissen. Die anaeroben Böden adsorbierten generell weniger Lindan. Die Autoren führen den beobachteten Effekt auf die Abnahme anorganischer Sorptionsflächen im Anaeroben zurück. Dies wird durch die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} und das hohe Ausmaß an Hydratation der Eisenoxide in überfluteten Böden hervorgerufen (Abbildung 47).

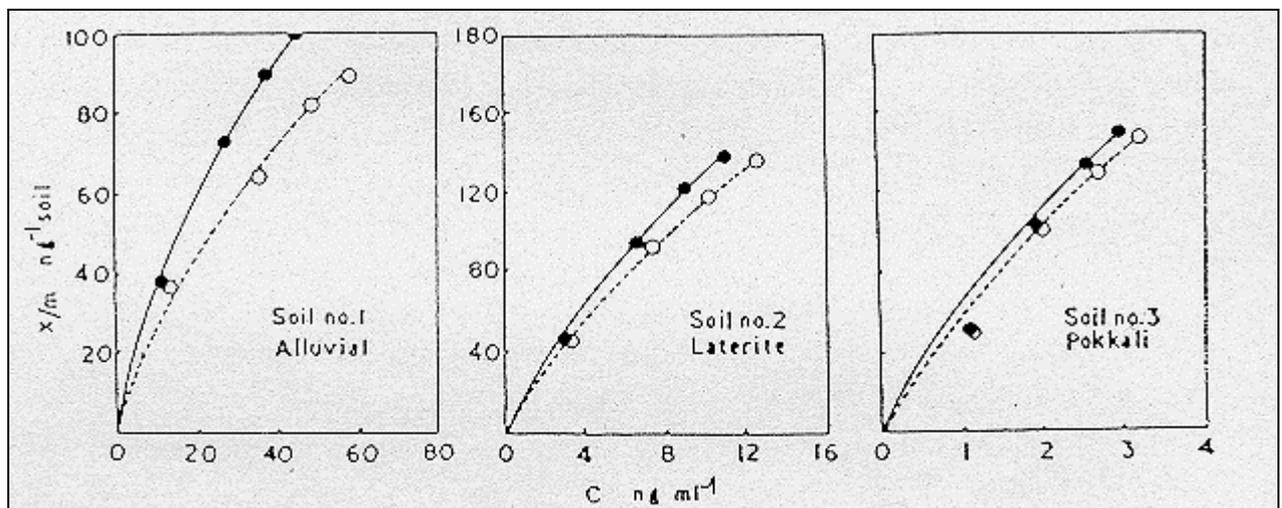


Abbildung 46: Sorptionsisothermen von Lindan an anaeroben (offene Kreise) und aeroben (geschlossene Kreise) Böden (Wahid und Sethunathan, 1980)

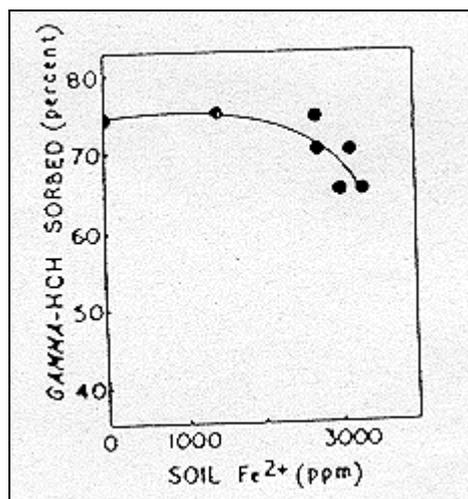


Abbildung 47: Beziehung zwischen Lindan-Sorption und Fe²⁺-Gehalt in überfluteten Böden (Zugabe von Glucose) (Wahid und Sethunathan, 1980)

Auf die Desorption des Lindan hatten anaerobe Verhältnisse keinen Einfluß (Tabelle 43)

soil no.	lindane desorbed, %	
	aerobic	anaerobic
1	27.18	27.15
2	7.86	7.42
3	2.26	2.79

Tabelle 43: Lindan-Desorption von aeroben und anaeroben Böden (Wahid und Sethunathan, 1980)

Üblicherweise werden Sorptionsexperimente an Böden oder anderen Sorbenten mit destilliertem Wasser durchgeführt. Natürliche Bodenlösungen sind jedoch viel komplexerer Art. Es gibt wenigstens vier Gesichtspunkte, die bei einer Verteilung von Umweltschadstoffen zwischen wäßriger Phase und humosen Komponenten eines Bodens berücksichtigt werden müssen (Tramonti et al., 1986):

- Protonierungsgrad der Huminsäuren
- elektrostatische (ionische) Umgebung der organischen Substanz
- Grad der Aggregation der organischen Substanz
- Verteilung der organischen Substanz zwischen partikulärer und mobiler (kolloider) Phase

Um diese Faktoren zu untersuchen, bestimmten Tramonti et al. (1986) die Sorption von Lindan an Fulvosäuren in Abhängigkeit von pH, Ionenstärke und Metallionenkonzentration (letztere bewirkt die Aggregation). Die maximalen Bindungskapazitäten der Fulvosäuren für Lindan waren über den gesamten pH-Bereich (1 bis 8) sehr gering (immer unter 1 µmol(= 290µg)/g Fulvosäure) und nahmen mit steigendem pH ab (Abbildung 48).

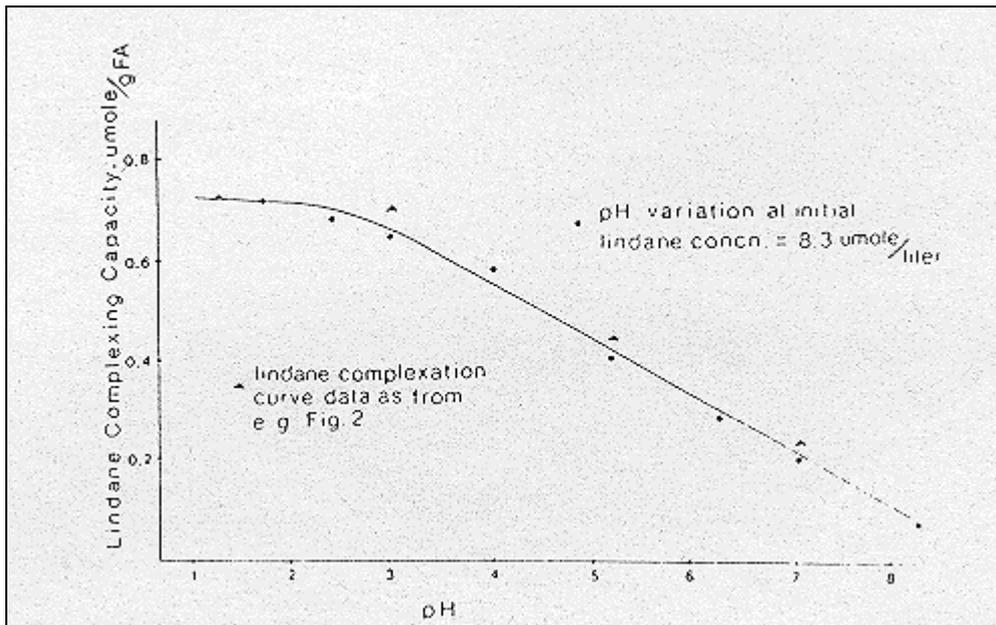


Abbildung 48: Änderung der Komplexbindingkapazität von Lindan mit Fulvosäuren bei steigendem pH-Wert (1 μmol = 0,29 mg) (Tramonti et al., 1986)

Mit einem pH-Anstieg nimmt der Protonierungsgrad der Fulvosäuren-Carboxylgruppen ab und die "Attraktivität" der Oberfläche für die Lindanmoleküle sinkt. Als Bindungsmechanismen kommen hydrophobe Wechselwirkungen und Elektronendonator-Akzeptor-Komplexe in Frage. Die Erhöhung der Ionenstärke durch Zugabe von 0,1 M KCl führte zu einer Erniedrigung der Lindanadsorption auf unter 0,1 μmol (= 29 μg)/g Fulvosäure bei pH-Werten über 3. Bei allen pH-Werten hatte die Zugabe von KCl die Ausfällung von Fulvosäure zur Folge. Dieses Aussalzen der Fulvosäurekolloide resultierte in einer geringeren Oberfläche und folglich in einer verringerten Lindanadsorption. In der Umwelt beeinflussen Fulvosäuren also nur in einem geringen Ausmaß die Mobilität von Lindan, sowohl im Hinblick auf eine Adsorption als auch auf eine Mobilisierung.

In Batchversuchen mit Lindan an einem Boden ($f_{\text{OC}} = 0,94\%$) konnte Packebusch (1988) zeigen, daß der Verteilungskoeffizient Boden/Wasser mit steigender Bodenkonzentration abnahm. Bei Bodenkonzentrationen bis 12 g/l war die Verteilung relativ unabhängig vom DOC-Gehalt (Huminsäuren) der Lösung. Bei höheren Bodenkonzentrationen stieg dagegen der Verteilungskoeffizient mit zunehmender DOC-Konzentration. Möglicherweise hing diese Erscheinung damit zusammen, daß sich die Struktur der Huminsäuren bei den hohen DOC- und Sedimentkonzentrationen veränderte und damit die Adsorption von γ -HCH am DOC (Huminsäuren) ab- und am Sediment zunahm.

Eine Studie von Caron et al. (1985) hat den Einfluß des DOC auf die Sorption von DDT und Lindan an einem Sediment zum Gegenstand. Während eine Zugabe von DOC (Huminsäuren: 19,3 mg/l = 6,95 mg/l DOC) die Sorption von DDT deutlich verringerte, war kein Effekt auf die Lindan-Sorption zu beobachten (Abbildung 49).

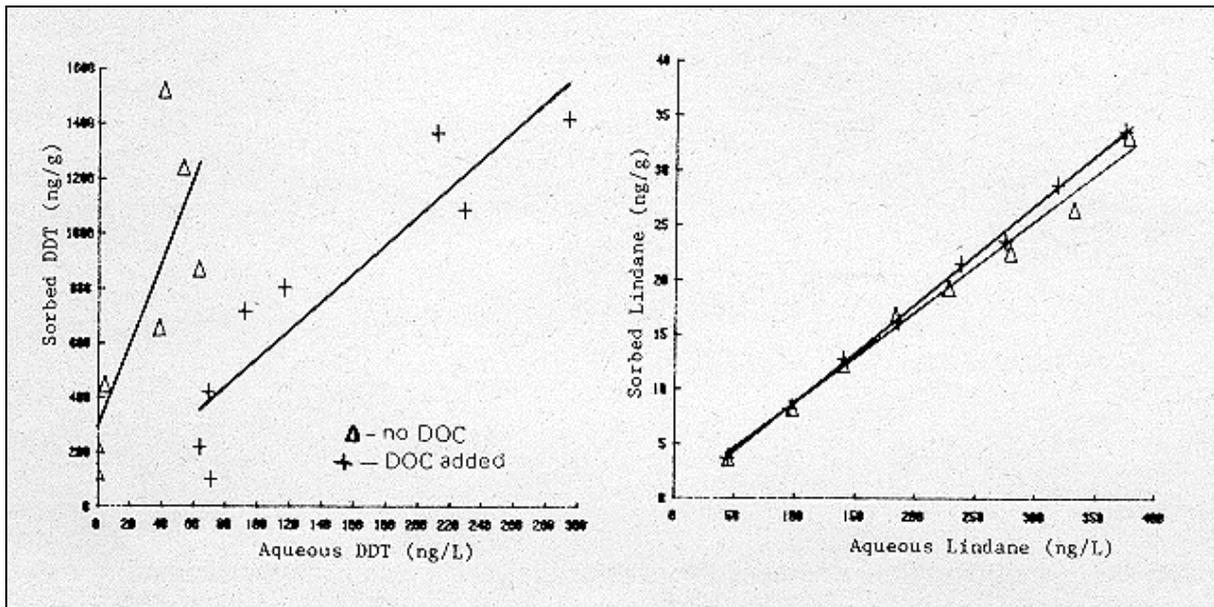


Abbildung 49: Einfluß des DOC auf die DDT- (links) und Lindan-Verteilung (rechts) (Caron et al., 1985)

Analoges stellten Chiou et al. (1986) für die Wasserlöslichkeit dieser beiden Substanzen fest (vgl. Kapitel 9.2.3).

Saint-Fort und Visser (1988) studierten die Wechselwirkungen zwischen Lindan und Huminsäuren unterschiedlichen Molekulgewichts ($F1 < 10\,000$, $F2 = 10\,000 - 300\,000$, $F3 > 300\,000$). Die Adsorptionsisothermen für Lindan an den verschiedenen Huminsäurefraktionen sind in Abbildung 50 dargestellt.

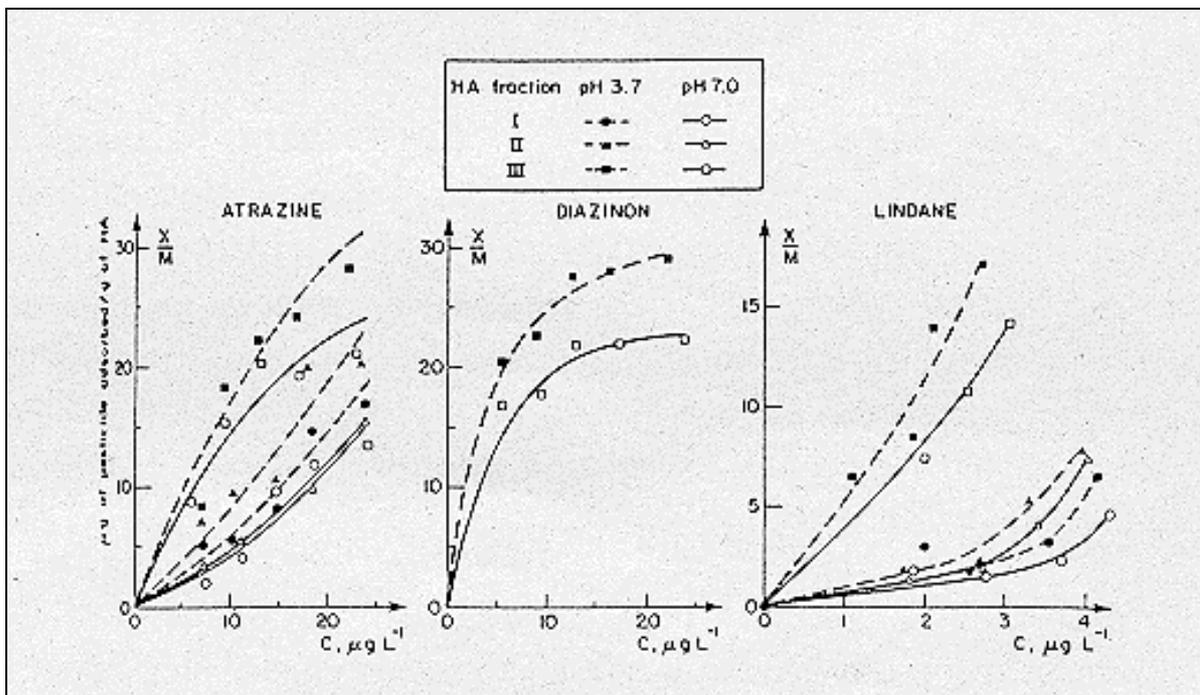


Abbildung 50: Adsorption von Lindan an Huminsäurefraktionen unterschiedlichen Molekulgewichts bei pH 3,7 und 7,0 (Saint-Fort und Visser, 1988)

Im allgemeinen war die Adsorption bei niedrigem pH höher als bei hohem. Die erhaltenen Freundlich-Parameter K und 1/n, die die Adsorptionskapazität und die Intensität der Adsorption widerspiegeln, werden in Tabelle 44 aufgezeigt.

HA fraction	Molecular weight range (daltons)	pH	value of constants	
			K	n
I	<10 K	3.7	1.20	0.96
		7.0	0.71	0.93
II	10-100 K	3.7	0.59	0.57
		7.0	0.37	0.49
III	>100 K	3.7	5.50	0.93
		7.0	4.17	0.99

Tabelle 44: Freundlich-Konstanten für die Lindan-Adsorption an verschiedenen Huminsäurefraktionen bei pH 3,7 und 7,0 (Saint-Fort und Visser, 1988)

Im Säuren kann demnach mehr Lindan an Huminsäuren gebunden werden und die Bindungen sind auch stärker. Huminsäuren können somit sowohl die Verfügbarkeit von Lindan verringern und es immobilisieren, aber auch als Vehikel für den Transport im Boden dienen. Wie schon die Fulvosäuren, so zeigten in dieser Studie auch die Huminsäuren eine nicht sehr hohe Adsorptionskapazität für Lindan (<30 µg/g F3).

Kishi (1988) untersuchte das Sorptionsverhalten von γ -HCH an verschiedenen Böden und anderen Materialien, um herauszufinden, ob Böden durch diese Materialien im Labor simuliert werden können. Die Ergebnisse der Batchversuche sind in Tabelle 45 dargestellt. Die Huminsäure ($f_{OC} = 47,9\%$) hatte mit 430 den größten Verteilungskoeffizienten (K_d) unter den Bodenaustauschmaterialien, wogegen Cellulose und die anorganischen Materialien K_d -Werte zwischen 0,1 und 12 besaßen. Der K_{OC} -Wert der Huminsäure entsprach im wesentlichen denen der Böden. Daher wurden Sorptionsversuche mit Huminsäure-Kaolin-Mischungen durchgeführt (Tabelle 45 c), die in den K_{OC} -Werten gute Übereinstimmung mit den Böden zeigten. Aus Tabelle 45 c ist zu ersehen, daß die Adsorption von γ -HCH (ausgedrückt als K_d -Wert) linear mit steigendem f_{OC} zunimmt.

Tabelle 45: Freundlich-Konstanten und Adsorptionskoeffizienten für γ -HCH an verschiedenen Böden (Kishi, 1988)

a) Natürlicher Boden

Boden	1/n	Kd	r	Coc(%)	Koc
(1)	0,738	1,92	0,817	0,253	760
(2)	0,808	9,86	0,988	1,42	700
(3)	0,905	20,0	0,999	1,51	1 300
(4)	0,791	33,9	0,986	3,23	1 000
(5)	1,01	75,9	0,999	7,91	960
(6)	0,938	79,4	1,00	10,4	760

b) Modellsubstanz

Modellsubstanz	1/n	Kd	r	Coc(1)	Koc
Cellulose(1)		0,832	5,7	0,992	42,1 14
Cellulose(2)		1,008	5,5	0,995	43,1 13
Huminsäure		0,936	430	0,970	47,9 900
Florisil		0,846	12	0,991	
Silica gel(1)		1,039	7,1	0,993	
Silica gel(2)		0,948	5,7	0,999	
Kaolin		0,962	4,5	0,992	
Silicic acid		1,328	0,1	0,931	

c) Huminsäure + Kadin

Hu(%)	1/n	Kd	r	Coc(%)	Koc
2,1	0,878	11	0,993	1,01	1090
6,3	0,899	26	0,995	3,02	860
12,5	0,930	51	0,994	5,99	850
25,0	0,986	142	0,997	12,0	1180
50,0	0,899	215	0,991	24,0	900
75,0	0,976	347	0,999	35,9	970
100,0	0,936	429	0,970	47,9	900

1/n: Grad der Nichtlinearität der Kurve nach Freundlich-Gleichung (1)

Kd: Verteilungskoeffizient

r: Korrelationskoeffizient

Coc: Gehalt an organischem Kohlenstoff im Adsorbens = f_{oc}

Koc = Kd/Coc

Hu: Huminsäuregehalt im Modellsubstanz (für Boden).

9.2.3 Auswaschverhalten

Das Auswaschverhalten einer Chemikalie in einem Boden wird in großen Maße durch Sorptionsprozesse bestimmt. Ein hoher Gehalt an organischer Substanz im Boden erhöht dessen Adsorptionskapazität für HCH (vgl. Kapitel 9.2.2). Demzufolge wird HCH, wie der folgende Abschnitt zeigt, besonders in humusarmen Sanden relativ schnell verlagert werden können und somit eine Gefährdung für das Grundwasser darstellen. Außerdem spielt auch der Transport von HCH in schnell drainierenden Makroporen eine Rolle.

Vergleichende Untersuchungen zum Verlagerungsverhalten der HCH-Isomere im Boden liegen nicht vor. Sorptionsverhalten (vgl. Kapitel 9.2.2), Wasserlöslichkeit und K_{OW} -Werte (vgl. Tabelle tab:5) der HCH-Isomere lassen erwarten, daß das β -HCH am wenigsten mobil ist. Wie jedoch Untersuchungen zum Verhalten von β -HCH bei der Uferfiltration gezeigt haben (vgl. Kapitel 10.3), wurde β -HCH durch die Untergrundpassage nur zu ca. 30-50 % eliminiert (zum Vergleich: α -HCH ca. 60 %, γ -HCH ca. 10-50 %, δ -HCH ca. 30 %) (Kussmaul und Borneff, 1983). Beim δ -HCH ist eine Abschätzung ohnehin schwierig, da es auf der einen Seite den höchsten K_{OW} der HCH-Isomere besitzt und aufgrunddessen am stärksten von organischen Partikeln des Bodens zurückgehalten werden sollte; auf der anderen Seite ist das δ -Isomer aber auch das am besten wasserlösliche. Schätzt man die Verlagerungstendenz von α - und γ -HCH gegeneinander ab, so wird das γ -HCH aufgrund seiner besseren Wasserlöslichkeit mobiler sein. Eine verlässliche Bewertung des Migrationsverhaltens sollte jedoch anhand von Untersuchungsergebnissen erfolgen, die bislang nur für das γ -Isomer vorliegen.

Die Analysenergebnisse zweier Bodensegmente aus der Gemarkung Hamm (Tabelle 46) (Kampe, 1979, 1983a) zeigen, daß β -HCH trotz seiner geringen Wasserlöslichkeit auch in Bodentiefen >1 m anzutreffen ist, wenngleich nur in geringen Mengen.

Bodentiefe	Wasser- gehalt	Gehalte mg/kg Originalsubstanz				
		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	ϵ -HCH
<i>Boden I (sL – 2,8% Humus)</i>						
bis 10 cm	15,8	0,006	0,156	0,004	0,005	n. n.
10 bis 25 cm	14,0	0,003	0,141	<0,003	0,004	n. n.
25 bis 50 cm	14,6	n. n.	0,039	n. n.	n. n.	n. n.
50 bis 100 cm	15,0	n. n.	0,006	n. n.	n. n.	n. n.
100 bis 180 cm	9,0	n. n.	0,002	n. n.	n. n.	n. n.
<i>Boden II (tS – 2,0% Humus)</i>						
bis 10 cm	22,8	0,017	0,567	0,006	0,016	n. n.
10 bis 25 cm	19,2	0,011	0,403	0,005	0,013	n. n.
25 bis 50 cm	16,4	<0,003	0,043	<0,003	n. n.	n. n.
50 bis 100 cm	11,6	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
100 bis 180 cm	5,0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 46: Analysenbefunde von HCH-Isomeren aus verschiedenen Bodentiefen, Gemarkung Hamm, Februar 1979 (Kampe, 1983a)

Die Bodenart hatte keinen Einfluß auf die Tiefenverteilung. Für eine Verlagerung kommen der Transport mit dem Sickerwasser, aber auch die Verlagerung durch tiefwurzeln Pflanzen in Frage. Laborversuche haben gezeigt, daß oberirdisch aufgenommenes HCH über die Wurzeln in den Boden transportiert werden kann (DFG, 1982).

In einer weiteren Studie wurde die HCH-Verteilung in Böden aus dem Raum Gernsheim und aus dem ehemaligen Verrieselungsgebiet in Weiterstadt (für Abwässer der Firma Merck, Darmstadt, sowie der Stadt Darmstadt) untersucht. In Gernsheim überwiegt ganz eindeutig das β -HCH (vgl. auch Tabelle 46), während in Weiterstadt die Belastung durch β - und δ -Isomere verursacht wird. Im Gegensatz zu Gernsheim hat in Weiterstadt auch eine beachtliche Kontamination tieferer Bodenschichten (unterhalb 35-40 cm) stattgefunden (Brüne, 1979).

In Freilanduntersuchungen an einem Steppenboden (3,8 % organische Substanz, pH 7,45) wurde HCH (vermutlich Lindan) durch die natürlichen Niederschläge in eine Tiefe bis zu 60 cm eingewaschen (Aufgabemenge 120 g pro 100 m²). Unterhalb einer Bodentiefe von 10 cm lag die Konzentration nicht über 180 µg/kg Boden (Tarasov et al., 1978).

Location	Soil texture	Mechanical analysis, chemical characteristics						Sp. surface area (m ² g ⁻¹)	Bulk density (g mL ⁻¹)
		Sand ^a %	Silt ^a %	Clay ^a %	pH ^b %	CaCO ₃ %	Organic matter %		
Lapsista	Loam	46	35	19	7.5	23	2.27	7.20	1.35
Katsica	Sandy loam	60	29	11	5.8	0.42	2.10	3.42	1.12
Kastritsa	Sandy clay loam	50	25	25	6.4	0.43	1.85	8.70	1.21
Dourouti	Clay	26	31	43	6.0	1.98	1.48	15.35	1.29

Sand, 2.0–0.05 mm; silt 0.05–0.002 mm; clay, below 0.002 mm.
pH taken in 1:2 ratio of soil to distilled water.

Tabelle 47: Zusammensetzung der untersuchten Böden (Albanis et al., 1988a)

Albanis et al. (1988a) untersuchten das Migrationsverhalten von Lindan im Freiland an vier griechischen Böden (Tabelle 47). Nach einmaliger Applikation wurden die Bodengehalte in zwei verschiedenen Bodentiefen über ein Jahr gemessen. Wie Abbildung 51 zeigt, nimmt die γ -HCH-Konzentration in der obersten Bodenschicht (0-10 cm) kontinuierlich ab, während das γ -HCH-Maximum in der darauffolgenden Schicht (10-20 cm) nach 60-120 Tagen erreicht war, um von diesem Zeitpunkt wieder abzunehmen. Die Bodenart beeinflusste weder den Abbau noch die Verlagerung wesentlich.

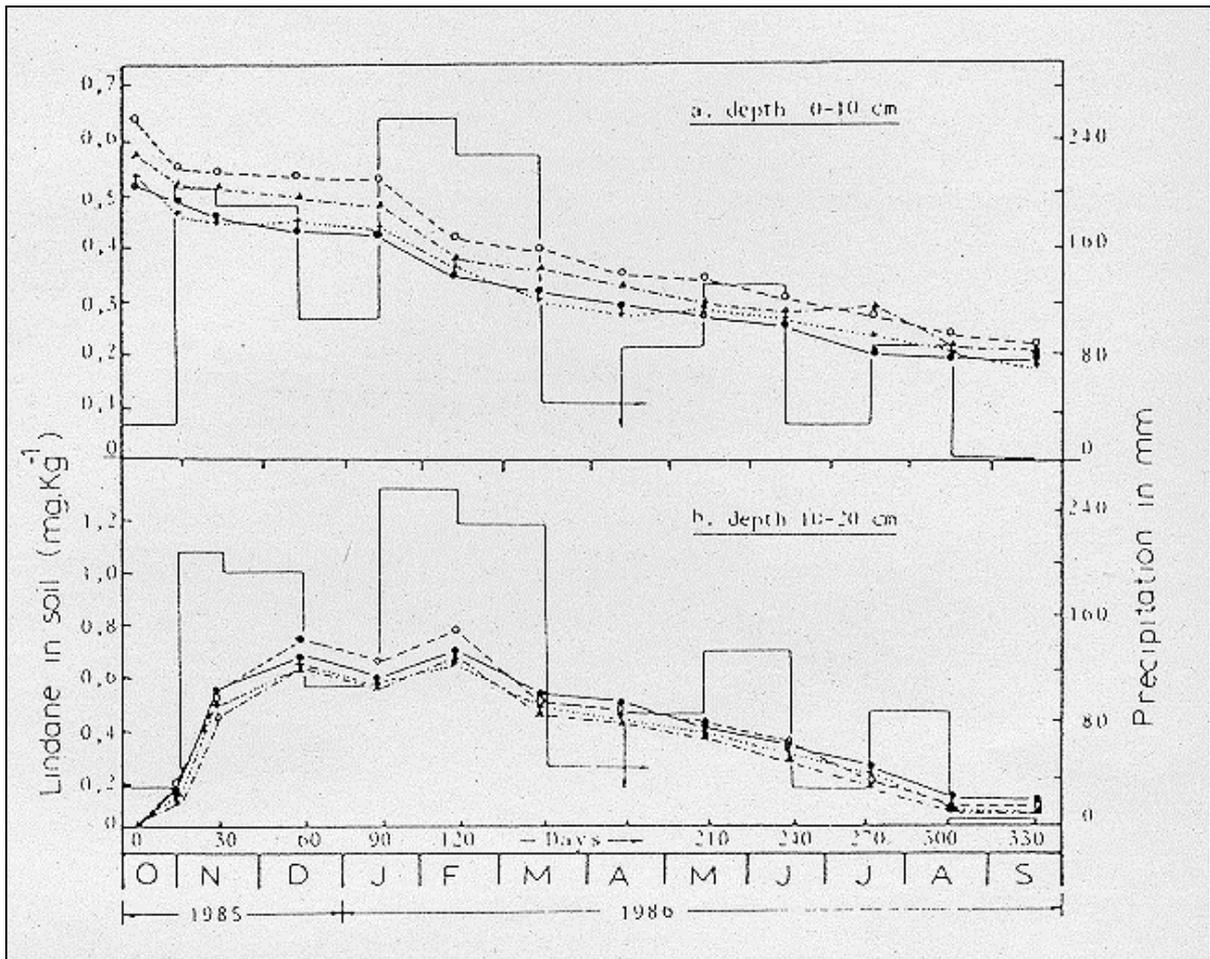


Abbildung 51: Lindan-Konzentrationen (mg/kg) in verschiedenen Bodentiefen in Abhängigkeit von Zeit und Niederschlag (offene Kreise = sandiger Lehm, Dreiecke = sandig-toniger Lehm, volle Kreise = Lehm, Kreuze = Ton) (Albanis et al., 1988a)

In Freilandlysimeterversuchen untersuchten dieselben Autoren (Albanis et al., 1988b) das Auswaschverhalten an drei weiteren Böden (Tabelle 48).

Soil type	Mechanical analysis			Chemical characteristics		
	Sand*	Silt*	Clay*	pH	CaCO ₃	Organic matter
	(%)	(%)	(%)		(%)	(%)
Clay	20	26	54	7.0	1.0	2.8
Loam	35	42	23	7.3	4.2	2.3
Silt-loam	22	53	25	7.6	2.6	0.7

Tabelle 48: Zusammensetzung der verwendeten Böden aus dem Ioannina-Gebiet (Albanis et al., 1988b)

Die Lysimeter waren Würfel von 1 m Kantenlänge. Die Transportraten durch die 1 m mächtigen Bodenschichten mit dem natürlichen Regen betragen in der Zeit vom 15. Oktober 1985 bis

15. April 1986 0,16 % der aufgegebenen Lindanmenge im Ton, 0,15 % im Lehm und 0,19 % im schluffigen Lehm (Abbildung 52).

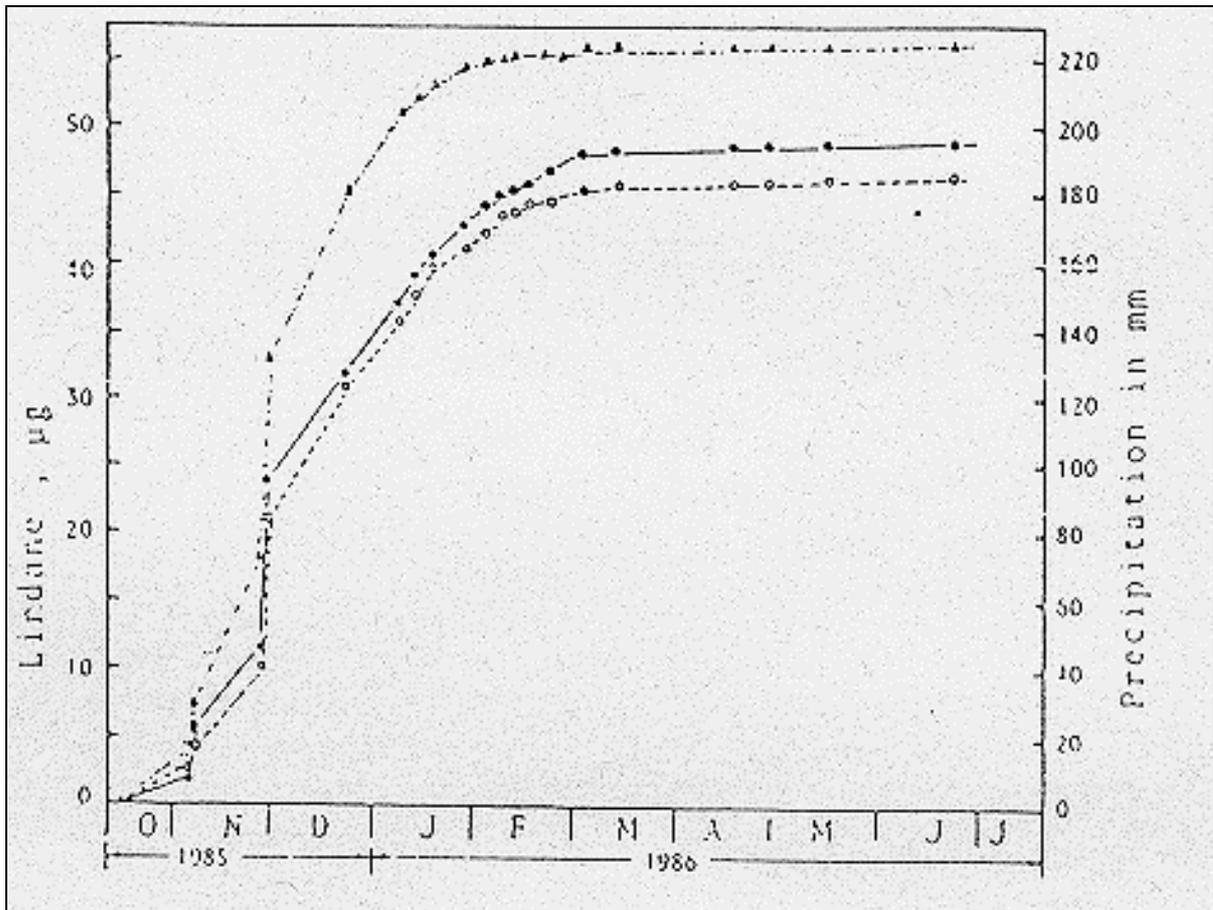


Abbildung 52: Lindan-Transportraten (μg) durch 1 m mächtige Bodenlysimeter in Abhängigkeit von Zeit und Niederschlag (volle Kreise = Ton, offene Kreise = Lehm, Dreiecke = schluffiger Lehm) (Albanis et al., 1988b)

Während der ersten 100 Tage waren bereits 87-97 % des insgesamt ausgewaschenen Lindan eluiert. 190 Tage nach Applikation war in keinem der Lysimeter mehr Lindan im Sickerwasser zu finden (im schluffigen Lehm sogar schon sechs Wochen vorher). Die Autoren schließen aus ihren Ergebnissen, daß die Verwendung großer Lindan-Mengen in der Landwirtschaft zu Kontaminationen des Grundwassers führen kann.

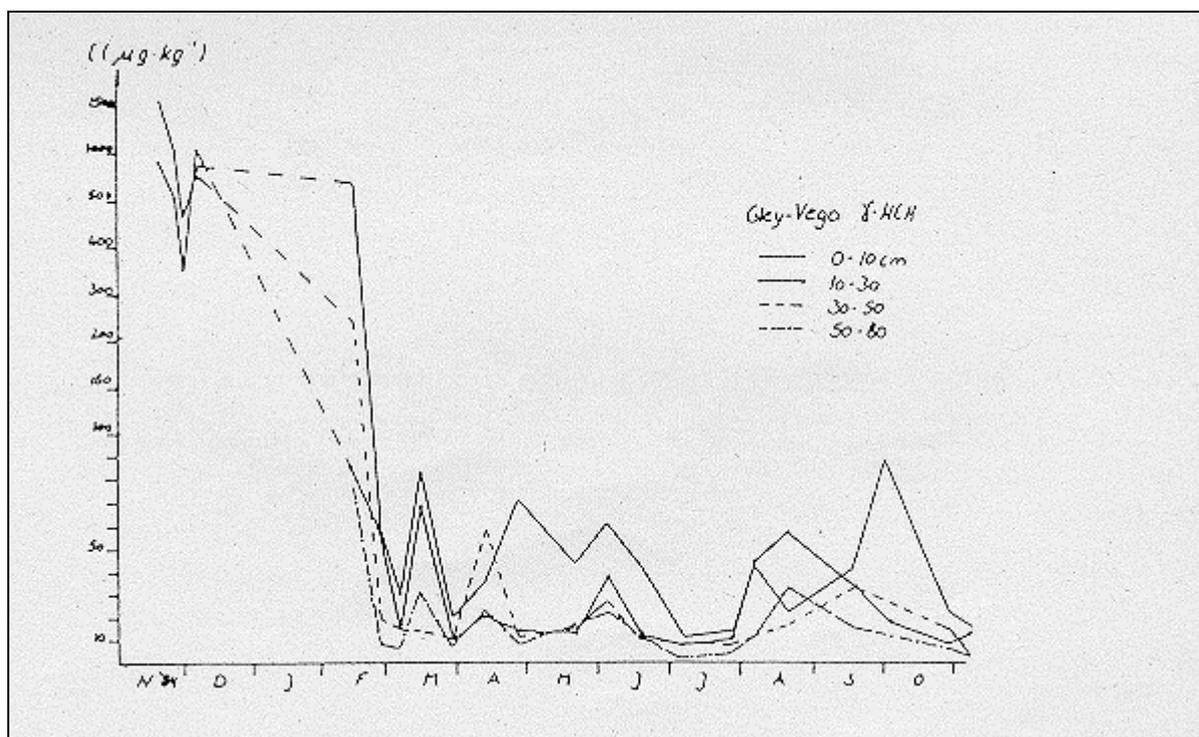
Herrmann et al. (1986a) untersuchten das Migrationsverhalten von γ -HCH in einer Flußauwe. Erhöhte Lindaneinträge zu Beginn der Versuchsperiode kamen durch Regenfälle, verbunden mit einer Lindan-Applikation in umliegenden Forsten zustande. Der untersuchte Boden war eine relativ homogen aufgebaute Gley-Vega in der die Sandfraktion überwog (Tabelle 49).

Körnung (Gew. %)								
Bodentyp	gS	mS	fS	gU	mU	fU	T	Klasse
Gley-Vega								
Ah	9,6	43,7	27,4	4,4	1	2	12	1S
M	4,0	44,2	31,3	4,5	2	1	13	1S
Gor	3,7	34,7	35,5	7,1	2	3	14	tS
Gr	3,1	44,5	27,7	6,7	3	1	14	tS

Bodenphysikalische Kenndaten				
Bodentyp	Tiefe [cm]	dF [g cm ⁻³]	dB [g cm ⁻³]	PV [cm ³ cm ⁻³]
Gley-Vega				
Ah	0- 20	2,62	1,52	41,5
M	20- 70	2,60	1,52	42,0
Gor	70-120	2,59	1,59	38,5
Gr	120 +	2,60	1,64	36,0

Tabelle 49: Eigenschaften der Gley-Vega (Herrmann et al., 1986a)

In Abbildung 53 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf von γ -HCH in verschiedenen Bodentiefen wiedergegeben.

Abbildung 53: Konzentrationsverlauf von γ -HCH in der Gley-Vega (Herrmann et al., 1986a)

Die starken Schwankungen im Konzentrationsprofil sind durch Einträge über Niederschläge sowie Austräge über Verdunstung und Auswaschung zu erklären. Die Profile zeigen, daß Lindan im Freiland auch in kurzen Zeitspannen mit dem Wasserstrom verlagert werden kann. Untersuchungen an weiteren Böden (die Gley-Vega besitzt kein sekundäres Porensystem) haben ergeben, daß vor allem im Sommer der Transport in Sekundär- bzw. Makroporen von wesentlicher Bedeutung ist. Starke Regenfälle bewirkten hier eine rasche Konzentrationserhöhung in den tieferen Bodenbereichen. Tabelle 50 verdeutlicht nochmals, daß die Konzentrationen in der Gley-Vega zwar mit der Tiefe abnehmen, daß aber auch, wie die Bodenwasserkonzentrationen zeigen, ein Nettofluß von der Bodenoberfläche Richtung Grundwasser besteht (Durner und Herrmann, 1987).

DEPTH	soil matrix				soil water				groundwater
	0-10	10-30	30-50	50-80	25.0	35.	65.	80.	
DATE									
26. 4.85	72.4	14.	11.6	7.8	...	1.3	2.2	...	6.1
21. 5.85	44.2	12.8	15.0	16.	...	1.7	9.7	4.2	7.7
4. 6.85	62.2	37.	27.	22.2	...	12.2	10.2	3.8	3.6
18. 6.85	43.7	13.4	10.3	10.6	5.3	7.9	11.7	...	9.3
4. 7.85	11.9	8.6	8.1	2.6	2.9	8.4	7.7	7.9	5.0
27. 7.85	14.3	10.7	8.4	4.2	...	3.5	7.9	10.7	3.7
Average of resulting K_p - values ($l \cdot kg^{-1}$) :					3.4	2.2	1.7		1.3

Tabelle 50: Gemessene γ -HCH-Konzentrationen in der Bodenmatrix (ng/kg), im Bodenwasser (ng/l) und im Grundwasser (ng/l) (Durner und Herrmann, 1987)

Betrachtet man die aus den Bodenmatrix- und Bodenwasserkonzentrationen abgeleiteten in situ Verteilungskoeffizienten K_p , so sind diese weder konstant, noch bewegen sie sich in dem erwarteten Bereich. Die K_p -Werte variieren zwischen 1 und 10 und nehmen mit der Tiefe ab (Tabelle 50). Batch-Versuche ergaben dagegen K_p -Werte von 11 für den A_p -Horizont und von 3,5 für den G_{OR} . Die Autoren gelangen daher zu dem Schluß, daß die Verteilungskoeffizienten im Freiland, aufgrund vermutlich nicht vorliegender Gleichgewichte, geringer sind als die im Labor über Schüttelversuche gewonnenen. Mit anderen Worten, solche Laborversuche können zur Unterschätzung des Auswaschungspotentials im Freiland führen. Den gleichzeitigen Anstieg der γ -HCH-Konzentrationen in allen Bodentiefen zwischen Mitte Mai und Anfang Juni (vgl. Abbildung 53) nach heftigen Regenfällen führen Durner und Herrmann (1987) auf den Transport von Lindan sowohl in gelöster Form als auch auf die Verlagerung von partikulär gebundenem Lindan in den Makroporen zurück.

Im nordostbayerischen Karstgebiet wurden die α - und γ -HCH-Konzentrationen im Schnee, im Schmelzwasser und im Karstgrundwasser gemessen. Trotz der großen Durchlässigkeit solcher Karstsysteme konnten in keinem Fall mehr als 3 % der im Schmelzwasser enthaltenen HCH-Isomere im Karstwasser wiedergefunden werden. Die Autoren führen diese Erscheinung auf die Adsorption in den Oberböden zurück (Simmleit et al., 1986; Simmleit und Herrmann, 1987a). In einer Folgestudie skizzierten Simmleit und Herrmann (1987b) Input und Output für Lindan in diesem Karstsystem.

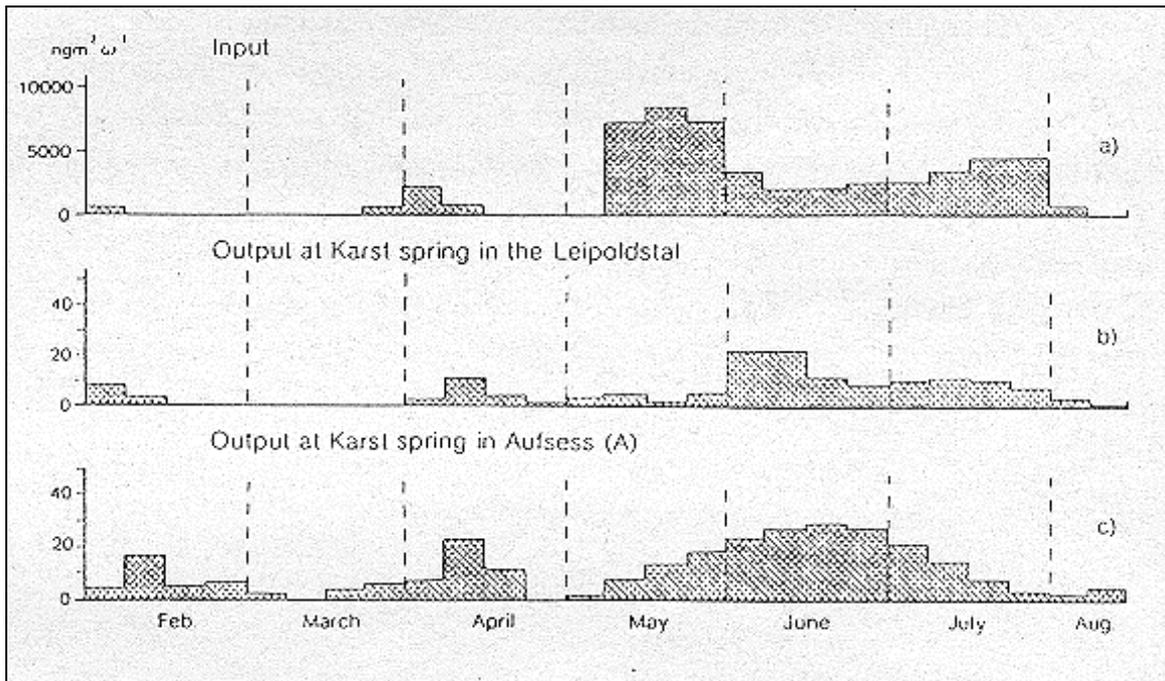


Abbildung 54: Verteilung des Lindan (ng/m²/d) in einem landwirtschaftlich und in einem forstlich genutzten Karstgebiet in der Zeit von Februar bis August 1984. (a) wöchentlicher Eintrag über Niederschläge. (b, c) wöchentliche Fracht in den Karstquellen bezogen auf ihr Einzugsgebiet (Simmleit und Herrmann, 1987b)

Wie Abbildung 54 (a) zeigt, lag die höchste wöchentliche Depositionsrates für Lindan im Mai, während der Zeit seiner Anwendung im Forst. Nach kurzer Verzögerung (Kreuz-Korrelation ergab signifikante Beziehung zwischen HCH-Deposition und HCH-Fracht in der Aufsess-Quelle nach einer Periode von zwei Wochen) spiegelte sich die erhöhte Deposition für zehn Wochen in erhöhten HCH-Frachten des Karstwassers wider (Abbildung 54 (b, c)). Allerdings waren die wöchentlichen Frachten der beiden Quellen um Faktor 150 bis 400 im Vergleich zum Eintrag reduziert.

Herzel (1971) untersuchte das Auswaschverhalten von Lindan in 20 Lysimetern von je 1 m² Grundfläche und einer Tiefe von 1,35 m. Diese wurden mit zwei Testböden, einem mittleren Sand und einem sandigen Lehm, beschickt, die beide zum Teil noch eine 20 cm starke Deckschicht aus Ackerkrume erhielten. Im Programm I wurde auf die eine Hälfte der Lysimeter Lindan in Form eines käuflichen Präparats mit der praxisüblichen Aufwandmenge aufgesprüht. Die Bewässerung erfolgte im Umfang der langjährigen mittleren Niederschlagsmengen um möglichst natürliche Verhältnisse nachzuahmen. Die zweite, gleichartige Hälfte der Lysimeter sollte einer Oberflächenwasserversickerung nahekommen. Daher wurden hier täglich 10 mm Wasser aufgegeben, mit 0,15 µg/l Lindan sowie Nitrat- und Phosphorkonzentrationen, die in einem durchschnittlich belasteten Oberflächenwasser anzutreffen sind. Nach acht Monaten wurden Bohrkern von 50 cm Länge entnommen und der Lindangehalt in verschiedenen Tiefen gemessen. Außerdem wurden während der ganzen Versuchszeit die Ablaufwässer der Lysimeter analysiert. In einem anschließenden zweiten Versuchsdurchlauf (Programm II) wurde ein "Kleinunfall" simuliert, indem 10 ml des konzentrierten Lindanpräparates punktförmig appliziert wurden. Auch hier wurde ein Teil der Gefäße "natürlich" ein anderer Teil mit 10 mm/Tag bewässert. Die Lindankonzentration in Bodenprofilen aus Programm I sind in Tabelle 51 dargestellt.

A: starke Bewässerung
mit verdünnter wäßri-
ger Insektizidlösung

Bodentiefe [cm]	Lindan	
	A	B
Sand		
0—4	1,9	9,4
4—10	0,8	3,8
10—20	1,0	<0,5
20—50	<0,5	3,4
Lehmiger Sand		
0—4	4,2	15
4—10	<0,5	<0,5
10—20	<0,5	<0,5
20—50	<0,5	1,0

Tabelle 51: Lindan-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in Sand und lehmigem Sand nach Versuchsprogramm I (Herzel, 1971)

Der Sandboden zeigte erwartungsgemäß eine deutlich langsamere Abnahme der Lindankonzentration im Profil. Wesentlich verändert stellten sich die Verhältnisse in Programm II ("Kleinunfall") dar. Hier waren die Eindringtiefen für Lindan wesentlich höher (Tabelle 52). Überraschend war, daß der Grad der Bewässerung scheinbar keinen Einfluß auf die Eindringtiefe hatte, was wohl auf die seitliche Verlagerung bei hohen Wassergaben zurückzuführen war. Im Programm I war Lindan praktisch nicht ausgewaschen worden. Die Lindangehalte in einigen Lysimeterabläufen aus Programm II sind in Abbildung 55 dargestellt.

Bei den Sandlysimetern war die Durchlässigkeit für Lindan zuweilen ausgeprägt. Schon bei normaler Bewässerung konnte es nach acht Monaten in steigenden Mengen nachgewiesen werden (Kurve C). Bei starker Bewässerung trat, wie Kurve E zeigt, schon nach sechs Wochen ein massiver Durchbruch ein, der sich im Verlaufe von weiteren drei Monaten auf $200 \mu\text{g}/\text{l}$ steigerte. Die Ergebnisse zeigen, daß Lindan eine ausreichende Beweglichkeit besitzt, um Sandböden relativ rasch zu durchwandern, insbesondere bei starken Kontaminationen ("Kleinunfall") und hohen Bewässerungs- oder Niederschlagsmengen. Selbst im lehmigen Boden war Lindan in den Bodenprofilen deutlich bis zu einer Tiefe von mehr als 50 cm eingewandert.

Bodentiefe (cm)	Lindan	
	N	Sc
Sandboden		
0— 8		498
8— 20	542	433
20— 30	0,60	1,13
30— 50	0,03	0,45
50—100	0,21	0,10
sandiger Lehm		
0— 8	1,35	245
8— 20	9,88	2,16
20— 30		1,45
30— 50	0,47	0,70
50—100	0,315	0,27
Sand + Krume		
0— 8	9,4	
8— 20	0,24	
20— 30	0,22	
30— 50	0,07	
50—100	0,04	
Lehm + Krume		
0— 8	196	
8— 20	0,08	
20— 30	0,56	
30— 50	0,33	
50—100	0,35	

Tabelle 52: Lindan-Konzentrationen (mg/kg) in verschiedenen Bodentiefen nach Versuchsprogramm II (Herzel, 1971)

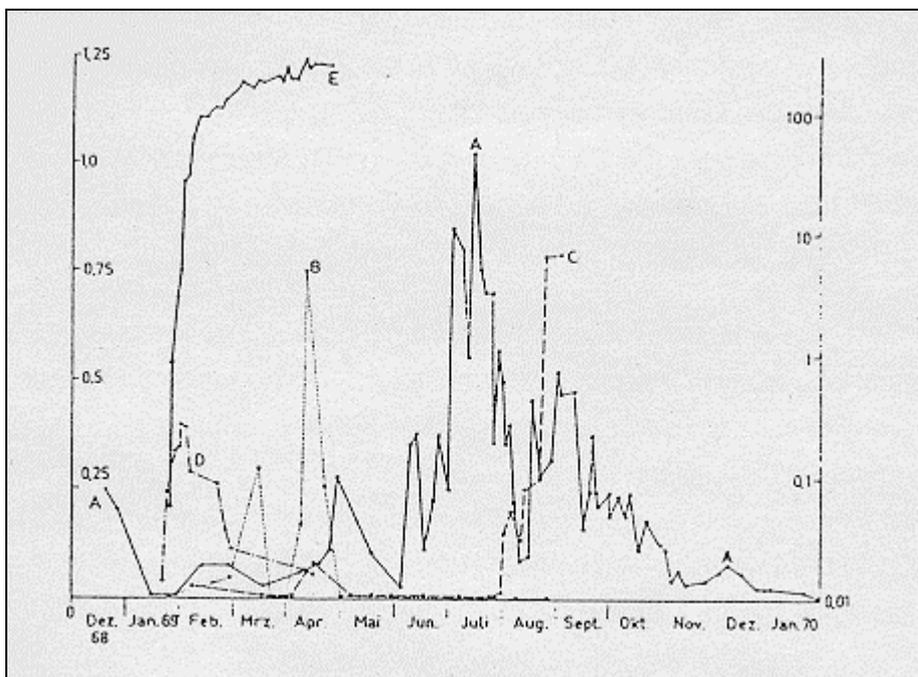


Abbildung 55: Lindan-Konzentrationen in Lysimeterabläufen (µg/l) (Herzel, 1971)
Für Kurven A, B, C und D gilt die lineare (links), für Kurve E die logarithmische Ordinate (rechts)

Kurve A: noch aus Programm I kontaminierte Sandlysimeter, die in Programm II nicht mehr mit Lindan kontaminiert worden waren, "natürliche Bewässerung"

Kurve B: sandiger Lehm, mit Lindan-"Kleinunfall", starke Bewässerung

Kurve C: Sandlysimeter, Lindan-"Kleinunfall", "natürliche" Bewässerung

Kurve E: Sandlysimeter, Lindan-"Kleinunfall", starke Bewässerung

Leaching-Experimente an Bodensäulen im Labor bestätigten diese Aussagen (Beit et al., 1981).

Schmaland (1983) unternahm ähnliche Versuche wie Herzel, mit dem Unterschied, daß die Lysimeter dem natürlichen Niederschlag ausgesetzt wurden. Die Aufwandmenge für Lindan betrug 0,05 g/m². Applikationen erfolgten jeweils im Juli der Jahre 1976, 1977 und 1979. Entstehende Perkolate wurden monatlich gesammelt und in toxikologischen Versuchen an Guppies (*Poecilia reticulata*) und Daphnien (*Daphnia magna*) getestet. Die aus der LC₅₀ für *P. reticulata* errechneten durchschnittlichen Maximalkonzentrationen des Lindan in den Perkolaten schwankten zwischen etwa 0,2 und 0,5 mg/l (wobei Synergismen mit anderen ausgewaschenen Stoffen eine geringere Konzentration vermuten ließen). Lehmböden zeigten prinzipiell die gleichen Tendenzen in den Auswaschraten wie die Sandböden, nur daß in ersteren die vergleichbaren Erscheinungen etwas später einsetzten. Ein Schutz vor Penetration war also wider Erwarten auch in den Lehmböden nicht gegeben.

Auswaschversuche in Bodensäulen wurden von Huggenberger et al. (1972) durchgeführt. Wesentliches Ergebnis dieser Untersuchung war, daß eine höhere Aufgabemenge an Lindan zwar die maximale Konzentration in einer gewissen Bodentiefe erhöhte, nicht aber die Eindringtiefe. Allerdings bewegten sich diese Messungen im cm-Bereich (Bodensäule ca. 10 cm lang) und wurden nur über wenige Tage durchgeführt. Das Langzeitverhalten von Lindan in einem Freilandboden kann daher mit diesen Resultaten nur schlecht abgeschätzt werden.

Andere Untersuchungen sprechen ebenfalls gegen diese Ergebnisse. In Laborversuchen an vier verschiedenen Böden aus dem Darmstädter und Mainzer Raum wurde das Einwaschverhalten von Lindan untersucht. Auf wassergesättigte Bodensäulen von je 30 cm Länge und 5 cm Durchmesser wurde Lindan in der praxisüblichen Menge aufgebracht. Nach künstlicher Beregnung mit 400 ml Wasser über zwei Tage kontinuierlich bzw. mit 100 ml über fünf Tage diskontinuierlich wurden die Lindankonzentrationen im Sickerwasser und in den Säulensegmenten bestimmt (Tabelle 53).

Herkunft	Bodentyp	pH	AT %	Humus %	Beregnung ml/Tage	% der Gesamtwiederfindung						
						Bodenprofil [cm]					Sickerwasser	
						0-5	5-10	10-15	15-20	20-25		25-30
Ingelheim	S	7.7	3.2	0.21	400/2	16.7	28.0	28.5	19.6	4.4	0.79	0.47
					100/5	95.6	1.2	3.2				
Stubenwald	uS	5.8	12.0	0.6	400/2	96.0	4.0					
Schwabenheim humöser	tS	6.8	25.4	5.2	400/2	100.0						
					100/5	100.0						
Schwabenheim	IS	7.5	31.66	1.39	400/2	100.0						

Tabelle 53: Einwascheffekt von Lindan in verschiedenen Bodenarten (% der Gesamtwiederfindung) (Sieper, 1972)

Bei extrem armen Sandböden kann demnach eine Grundwasserkontamination selbst bei praxisgerechter Anwendung von Lindan nicht ausgeschlossen werden (Sieper, 1972).

Das Transportverhalten von γ -HCH bei aktivem Wasserfluß bestimmte Breitung (1988) mit Hilfe von Bodensäulen (40 g Boden, Höhe 6 cm). Beim Elutionsversuch mit Bindlacher Boden (sandig schluffiger Lehm, 1,34 % organisch C, Porenvolumen $14,3 \text{ cm}^3$) als Adsorbens ließen sich 91,4 % der aufgegebenen γ -HCH-Menge ($22 \mu\text{g}$) auswaschen. Das Maximum der eluierten Stoffmenge trat nach 13 durchspülten Porenvolumina aus (Abbildung 56). Beim Oberseeser Sediment (1,95 % organisch C, Porenvolumen $13,7 \text{ cm}^3$) konnten dagegen nur 39,4 % der aufgegebenen Lindanmenge ($19,3 \mu\text{g}$) ausgewaschen werden, wobei das Stoffmengenmaximum erst nach 142 Porenvolumina eluiert wurde (Abbildung 57).

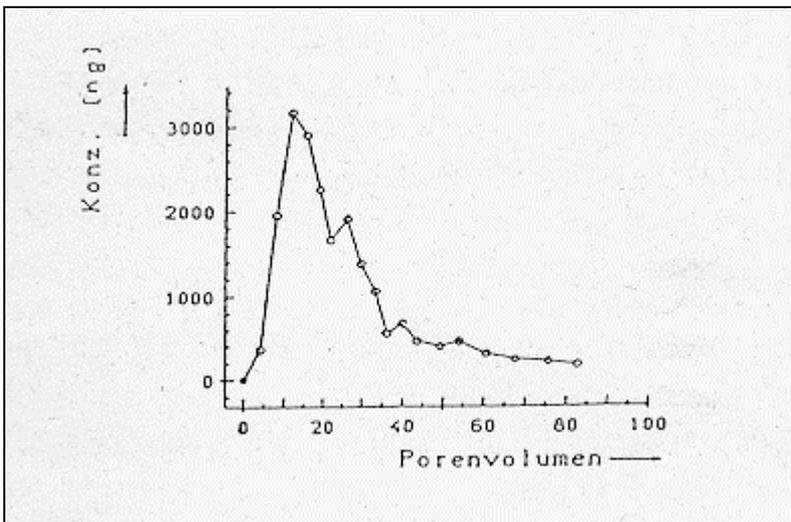


Abbildung 56: Lindan-Säulenelution am Bindlacher Boden (Breitung, 1988)

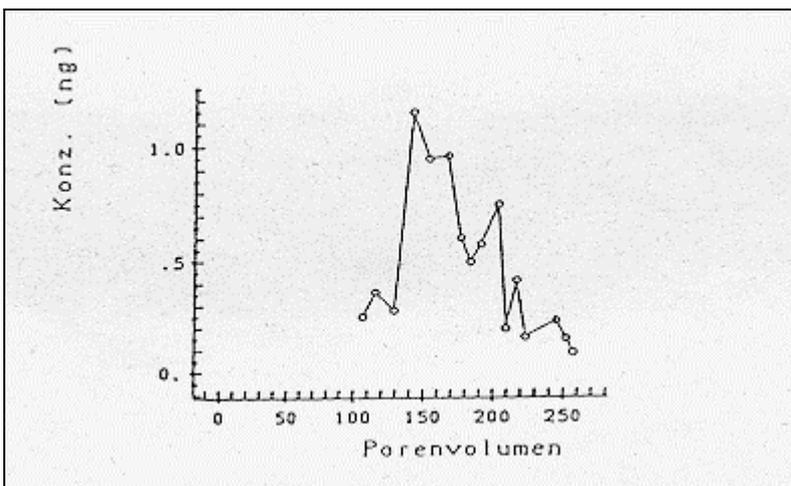


Abbildung 57: Lindan-Säulenelution am Oberseeser Boden (Breitung, 1988)

Mit zunehmendem organischem Kohlenstoffgehalt sank also die Mobilität von Lindan deutlich.

Herklotz (1985) untersuchte die Mobilität von Lindan in Laborsäulen (Durchmesser 19 cm) an zwei Referenzböden (Tabelle 31). Die Abflußsummen von Lindan (Ausgangsmenge

200 mg/Oberfläche) durch die 10 cm hohen Bodenschichten nach 1 000 mm (entspricht 28,4 l) Niederschlagssimulation waren folgende:

BBA-Boden (Parabraunerde) 23,06 mg

HB-Boden (Anmoor) n.n.

Nur beim BBA-Boden war also Lindan im Perkolat nach 1 000 mm Niederschlag nachzuweisen. Aus den in Tabelle 54 zusammengestellten Ergebnissen zeigt sich für den BBA-Boden im Vergleich zum HB-Boden ein geringeres Rückhaltevermögen bei einer weitaus höheren vorhandenen Bodentrockenmasse und Lagerungsdichte. Damit wird die enge Beziehung zwischen dem organisch C-Gehalt des Bodens und seinem Retentionsvermögen für Lindan nochmals unterstrichen.

Probenmaterial	mittleres Retentionsvermögen	mittleres Bodengewicht/Säule		Wasser- [*] gehalte		Lagerungs- dichte	Retentions- vermögen be- zogen auf 100 g Bodentrocken- masse
	mg	g	g	s	Gew. %	g·cm ⁻³	mg
BBA-Boden	176,94	3612	3270,2	106,7	10,5	1,15	5,41
HB -Boden	200	2510	1660,1	90,4	51,4	0,59	-

* Wassergehalte zum Zeitpunkt des Bodeneinbaues in die Laborsäulen
s Standardabweichung

Tabelle 54: Retentionsvermögen von 10-cm-Bodenschichten gegenüber Lindan nach 1 000 mm Niederschlagssimulation (= 28,4 l), Ausgangsmenge 200 mg Lindan/Oberfläche. Auf eine Beziehung auf 100 g Trockenmasse wurde beim HB-Boden verzichtet, da Lindan im Perkolat nicht nachzuweisen war (Herklotz, 1985)

Miles (1980) verglich die Mobilität von Lindan in einem Sandboden (0,7 % organische Substanz) mit der in einem Dung (75 % organische Substanz). Die "Böden" wurden in dieser Reihenfolge mit 2 und 4 mg/kg Lindan versetzt. Je 10 g der so behandelten Böden wurden in Glassäulen (4,5 cm Durchmesser) gegeben und mit destilliertem Wasser eluiert. Die Befunde in den Eluat (jeweils 200 ml Portionen) waren folgende:

Tabelle 54a: ausgewaschener Anteil von der applizierten Lindanmenge (%)

Portion	1	2	3	4	5	gesamt 10 Portionen
Sandboden (0,7 % org.C)	20	18	11	9	7	93
Dung (75 % org.C)	1	3	5	5	4	34

Demnach konnte aus dem an organischer Substanz reichen Dung wesentlich weniger Lindan ausgewaschen werden als aus dem Sandboden.

Für Lindan wird ein Auswaschungsindex von 1 berichtet, d.h. in einem mittleren Lehmboden (ca. 1 % C, pH 6, 25°C) wird Lindan bei einer jährlichen Niederschlagsmenge von 1 500 mm um <10 cm in die Tiefe verlagert (Ottow, 1982).

Jury et al. (1987) modellierten das Migrationsverhalten von Pestiziden (darunter Lindan) anhand von K_{OC} -Werten und Halbwertszeiten des biologischen Abbaus. Dabei wurden zwei Szenarien durchgespielt. Im Szenario mit niedrigem Gefährdungspotential (hoher f_{OC} von 0,03, hoher volumetrischer Wassergehalt $h = 0,5$, starker Bioabbau bis 1 m Tiefe, geringe Drainagerate 0,5 m/Jahr) gelangte Lindan nach den Berechnungen überhaupt nicht bis in 3 m Bodentiefe, während im Szenario mit hohem Gefährdungspotential ($f_{OC} = 0,005$, $h = 0,2$, starker Bioabbau bis 0,5 m Tiefe, Drainagerate 1 m/Jahr) nach 29,8 Jahren 0,04 % der aufgegebenen Lindanmenge in 3 m Bodentiefe ankommen sollen.

Smith et al. (1987) haben das Sorptionsverhalten von Lindan an granulärer Aktivkohle in Abhängigkeit von der Huminsäure-Konzentration untersucht und modelliert. Die berechneten Durchbruchkurven (Abbildung 99 und 100) zeigen deutlich, daß Lindan mit zunehmender Huminsäurekonzentration besser ausgewaschen wird. Außerdem zeigte sich die Lindanadsorption im Modell in Gegenwart von Huminsäuren durch eine pH-Erniedrigung von 7 auf 4 signifikant erniedrigt (vgl. Kapitel 12.2).

Einer Studie von Chiou et al. (1986) zufolge, erhöht die Gegenwart gelöster Humin- und Fulvosäuren die Wasserlöslichkeit einiger organischer Schadstoffe. Während die Löslichkeit relativ wasserunlöslicher Substanzen, wie z.B. DDT, deutlich mit steigender Humin- oder Fulvosäurekonzentration zunahm, zeigten sich beim relativ gut löslichen Lindan keine spürbaren Auswirkungen im untersuchten Konzentrationsbereich der Huminstoffe (0-100 mg/l).

9.2.4 Diffusion

Shearer et al. (1973) untersuchten die Diffusion von Lindan in einem schluffigen Lehm (0,6 % organisch C). Dazu brachten sie zwei jeweils gleichbehandelte (d.h. auf gleichen Wassergehalt eingestellt, gleiche Lagerungsdichte von $1,26 \text{ g/cm}^3$) Bodenzellen zusammen, von denen eine mit ^{14}C -Lindan kontaminiert worden war. Nach einer gewissen Zeit wurden die zwei Hälften wieder getrennt und ihre Radioaktivität bestimmt. Die Autoren unterscheiden zwischen einem Dampfdiffusionskoeffizienten (D_v') und einem Diffusionskoeffizienten in der Nicht-Dampfphase (D_s'). Letzterer ist auf eine Diffusion in den Grenzschichten Wasser/Luft und Wasser/Boden sowie im Wasser selbst zurückzuführen.

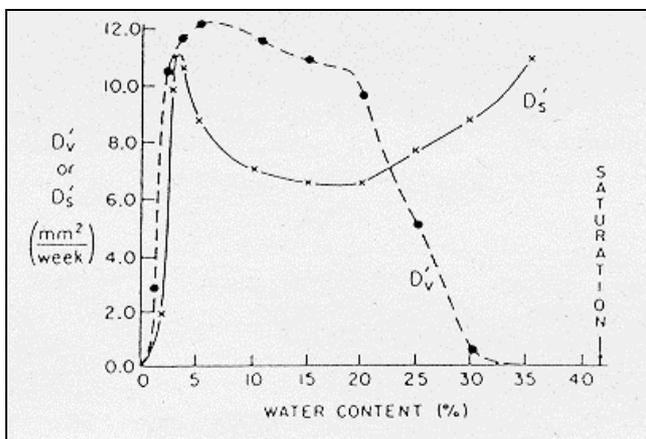


Abbildung 58: Einfluß des Wassergehaltes auf den Dampfdiffusionskoeffizienten (D_v') und den Diffusionskoeffizienten in der Nicht-Dampfphase (D_s') (Shearer et al., 1973)

Wie Abbildung 58 zeigt, stieg D_v' bis zu einem Wassergehalt von 4 % stark an, nahm dann bis zu einem Wassergehalt von 20 % leicht und anschließend wieder stark ab. Auch der Nicht-Dampfdiffusionskoeffizient D_s' erreichte sein Maximum bei 4 % Wassergehalt, nahm bis zu einem Wassergehalt von 20 % ab und stieg im Anschluß wieder an. Die Autoren kommen aufgrund ihrer Ergebnisse zu dem Schluß, daß die Diffusion in der Grenzschicht Wasser/Boden von einem Wassergehalt von 4 % aufwärts konstant ist. Dagegen nimmt die Diffusion in der Luft/Wasser-Grenzschicht bei 4 % Bodenfeuchte einen Maximalwert an und sinkt mit steigendem Wassergehalt wieder. Die Diffusion in der Wasserphase ist unterhalb 15 % Wassergehalt nahe Null und steigt mit zunehmender Bodenfeuchte an. Diese Ergebnisse sind nochmals anhand der Diffusions-Summenkurve (D_{vs}) und den anteiligen Diffusionskoeffizienten in Abbildung 59 veranschaulicht.

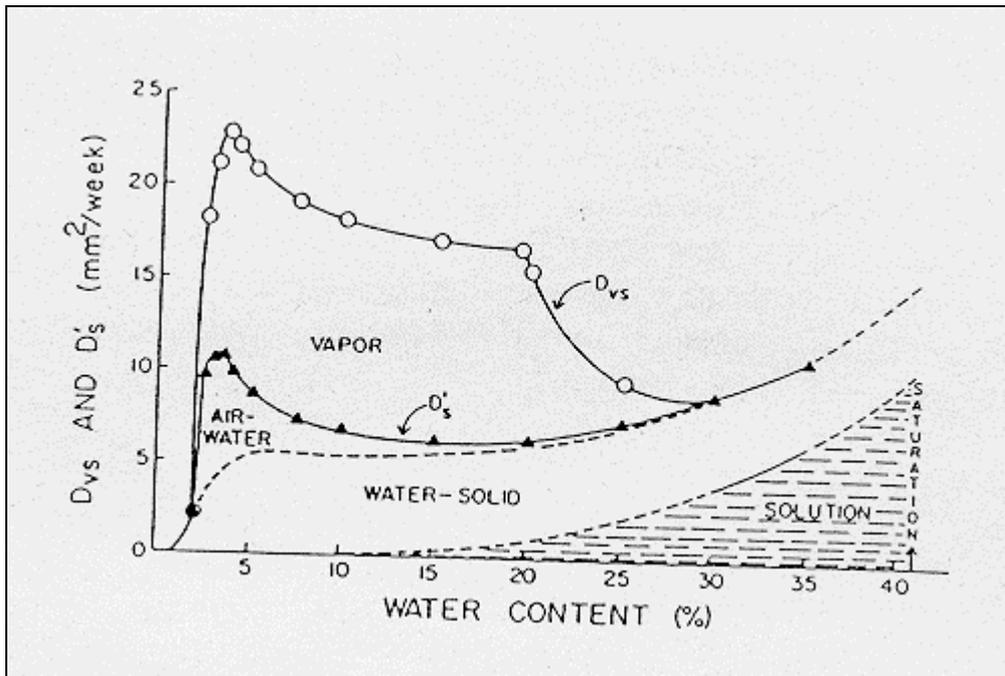


Abbildung 59: Vorgeschlagene Verteilung der verschiedenen Transportwege für die Lindandiffusion in dem schluffigen Lehm (Shearer et al., 1973)

Zu bemerken bleibt, daß diese Werte nicht ohne weiteres auf andere Bodenarten übertragen werden können, da Aggregation und Adsorptionseigenschaften das Diffusionsverhalten maßgeblich beeinflussen.

Die in obiger Studie erzielten Resultate wurden von Jury et al. (1984) mit Modellrechnungen verglichen (Abbildung 60). In dem Bereich über 20 % Bodenfeuchte stimmen die errechneten Werte gut mit den experimentell ermittelten überein. Bei geringen Wassergehalten werden über das verwendete Modell allerdings zu hohe Diffusionskoeffizienten ermittelt, was wohl auf die Nichtberücksichtigung der Aggregation der Bodenpartikel zurückzuführen ist (Shearer et al., 1973).

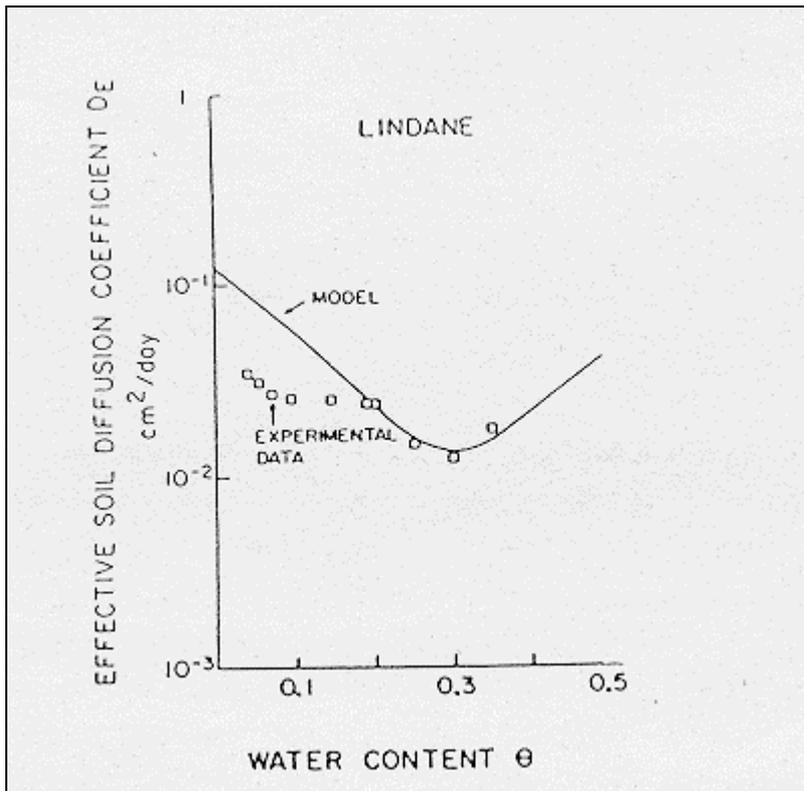


Abbildung 60: Gemessene effektive Diffusionskoeffizienten für Lindan verglichen mit Modellrechnungen (Jury et al., 1984)

9.2.5 Gebundene Rückstände

In Versuchen unter Freilandbedingungen mit ¹⁴C-Lindan waren keinerlei nichtextrahierbare Rückstände nachzuweisen (Klein und Scheunert, 1982). Allerdings gibt es Hinweise dafür, daß γ -HCH in geringem Ausmaß irreversibel in Tonminerale eingelagert werden kann (vgl. Kapitel 9.2.2).

9.3 Persistenz

Chessells et al. (1988) studierten die Verteilungen von vier HCH-Isomeren (α - δ) im Boden, die nach mehrjähriger Anwendung einer technischen HCH-Formulierung (70 % α -, 6,5 % β -, 13,5 % γ - und 5 % δ -HCH) im Zuckerrohranbau aufgetreten waren. Ein Vergleich der Isomerenverhältnisse im Boden (durchschnittlich α -, β -, γ - und δ -HCH mit 32, 437, 16 und 28 $\mu\text{g}/\text{kg}$) mit der Zusammensetzung des technischen HCH ergab folgende Persistenzreihe:

$$\beta \gg \delta > \gamma > \alpha$$

Die hohen β -HCH-Konzentrationen wurden auf seine hohe Stabilität und geringe Wasserlöslichkeit zurückgeführt. Die geringe Persistenz des α -HCH führten die Autoren auf die vergleichsweise hohe Flüchtigkeit zurück. Beim γ -HCH spielten Flüchtigkeit, Wasserlöslichkeit und Bioabbau eine Rolle. Beim δ -HCH war eine erstaunlich hohe Persistenz festgestellt worden, obwohl Wasserlöslichkeit und Dampfdruck gegenteiliges vermuten ließen. Vermutlich wird δ -HCH, wie der hohe K_{OW} -Wert ($\log K_{OW} = 4,14$) anzeigt, so stark an die organische

Bodenfraktion gebunden, daß ein Transport über Verflüchtigung und Auswaschung sehr erschwert ist. Hinzu kommt noch, daß δ -HCH mit nur einem axialen Chlorsubstituenten ein thermodynamisch stabiles Isomer ist.

Die Persistenzstudien von Suzuki et al. (1975) wurden bereits in Kapitel 8.2.2 dargelegt (vgl. Abbildungen 22 mit 25). Das β -HCH war in den untersuchten Freilandböden insgesamt am persistentesten, gefolgt vom δ -HCH. In dieser Studie war die Persistenz des HCH unabhängig vom Gehalt der Böden an organischer Substanz. Ein Jahr nach der Behandlung mit technischem HCH war folgende Verteilung der HCH-Isomere zu beobachten:

α -HCH	7 %
β -HCH	59 %
γ -HCH	12 %
δ -HCH	21 %

Kawahara et al. (1981) untersuchten die Reisböden in verschiedenen japanischen Regionen auf ihre HCH-Gehalte. In allen Gebieten war technisches HCH zur Anwendung gekommen, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß. Das Isomer mit den höchsten Bodenkonzentrationen sowohl im Oberboden (0-20 cm) als auch im Unterboden (>20 cm) war das β -HCH. Ihm folgten α -HCH > γ -HCH > δ -HCH. Aus den Isomerenverhältnissen ging hervor, daß β -HCH das am weitaus persistentesten Isomer war.

Über die Verweildauer von Lindan im Boden gibt es sehr unterschiedliche Aussagen. Dies ist wegen der Verschiedenheit der Böden und der variablen klimatischen Bedingungen auch nicht anders zu erwarten.

Frühere Befunde bezüglich der Persistenz von Lindan hat Sieper (1972) zusammengefaßt (Tabelle 55).

Beran/Guth 1965	30-60 % nach 13 Monaten	Sand, Lehm, Ton. Laborversuche	2 kg/ha
Allen et al. 1954	6 % nach 4 1/2 Jahren (38 % DDT 18 % Aldrin)		
Stewart/Fox 1971	n.n. nach 12 Jahren (25 % Dieldrin)	Lehm, 1 Appl. Oberfl.behdlg.	1 kg/ha
Voerman/Besemer 1970	8 % nach 15 Jahren (35 % DDT, 19 % Dieldrin, 0,1 % Parathion)	leichter Sand jährl. Appl.,	25 kg/ha insgesamt
Lichtenstein et al. 1971	43 % nach 1/2 Jahr 5 % nach 3 Jahren 0,5 % nach 10 Jahren 0,2 % nach 15 Jahren (10,6 % DDT, 5,8 % Aldrin)	Lehmböden, Freiland	10 kg/ha einmalige Applikation
Bowman et al. 1965	20-60 % pro Jahr (23-80 % DDT n. 7 Jahr.)	8 Bodentypen	
Wheatley 1965	Oberflächenbehandlung 50 % nach 4-6 Wochen 90 % nach 30-40 Wochen Einarbeitung 50 % nach 15-20 Wochen 90 % nach 2-3 Wochen	Versch. Böden, Freiland	praxiskonform
Mac Rae et al. 1967	1 % nach 50-70 Tagen	Überflutete Böden, Laborversuche	3-fache Überdosierung
Edwards 1966	5 % nach 3-10 Jahren (Mittel 6 1/2 Jahre) (DDT 5 % nach 4-30 J.)	„based on all available data“	1-2 1/2 kg/ha

Tabelle 55: Daten zur Persistenz des Lindan (Sieper, 1972)

Für Lindan werden Persistenzzeiten (75-100 %ige Eliminierung) im Boden von 3-30 Jahren bzw. unter günstigen Bedingungen in Ackerböden von >3 Jahren in Aeroben und 1-3 Jahren in Anaeroben berichtet (ohne weitere Angaben) (Khan, 1980; Verschueren, 1977/83; Ottow, 1982; Blume und Brümmer, 1987). An anderer Stelle wird für Lindan im Boden eine Halbwertszeit von etwa 600 Tagen angegeben (Laskowsky et al., 1983; Mattheß et al., 1985).

In Laborversuchen an vier Böden stellten Piasecki et al. (1981) fest, daß HCH (ob es sich um Lindan oder technisches HCH handelt geht aus der Studie nicht hervor) im allgemeinen bei höherer Bodenfeuchte weniger persistent war. Die Versuche wurden in Petrischalen (60 g Boden, große Oberfläche, geringe Bodenschichtdicke) durchgeführt, wobei das HCH (0,6 g) in kristalliner Form appliziert wurde. Bei 30°C lagen die HCH-Verluste nach 72 Tagen bei 40 % Bodenwassergehalt zwischen 4,6 und 9,9 % der aufgegebenen Menge, wogegen bei einem Wassergehalt von 95 % zwischen 16 und 26,3 % verlorengegangen waren. Daß hierbei auch Abbauprozesse eine Rolle gespielt haben, ist nicht auszuschließen. Überwiegend dürften die Verluste allerdings mit Verflüchtigung zu erklären sein, wie auch andere Untersuchungen (vgl. Kapitel 9.2.1) gezeigt haben.

Die Halbwertszeit für γ -HCH wurde im Labor in humusreichen (Boden 2) bzw. humusarmen (Boden 1) Böden (Tabelle 56) mit 106 bzw. 415 Tagen ermittelt. Für β -HCH ist mit durchschnittlich acht Jahren zu rechnen (DFG, 1982; Kampe, 1983a,b).

Tabelle 56: Eigenschaften der Böden (Kampe, 1983a)

Parameter	Boden 1	Boden 2
Organisch C in %	0,50	2,89
Abschlämbbare Teile < 0.02 in %	5,5	16,4
pH-Wert	6,6	6,9
Kationenaustauschkapazität mval/100 g	3,4	12,5

Freilandversuche zur Persistenz von HCH (nicht näher spezifiziert, aber vermutlich Lindan) in einem Steppenboden (3,8 % organische Substanz, pH 7,45) wurden durchgeführt. Im relativ trockenen Jahr 1972 (Niederschläge im Juni 47 mm, im Juli 9 mm, mittlere Bodentemperatur während dieser Monate 31°C, Maximum 65°C) wurde in der obersten Bodenschicht (5 cm) eine Halbwertszeit für das HCH mit 50 Tagen und die Zeit bis zum vollständigen Verschwinden (99 %) mit 500 Tagen gemessen. Das Jahr 1973 war feuchter (Niederschläge Juni 109 mm, Juli 60 mm) und kühler (mittlere Bodentemperatur 24°C). In diesem Jahr lag die Halbwertszeit bei zwei Tagen und die Zeit für eine vollständige Eliminierung bei 40 Tagen (Tarasov et al., 1978).

Im Gegensatz zu zahlreichen Studien, die einen besseren Abbau der HCH-Isomere unter anaeroben Bedingungen berichten, fanden einige Autoren (Doelman et al., 1985, 1988a,b; Bachmann und Zehnder, 1988) einen verbesserten Abbau von α -HCH im Aeroben, insbesondere bei den in Mitteleuropa anzutreffenden Bodentemperaturen (vgl. Kapitel 8.2.2 und 12.1.1).

In japanischen Böden wurde für Lindan eine relativ kurze Verweildauer aufgrund hoher Feuchte bestimmt. Innerhalb von sechs Wochen wurde Lindan zu 30 % abgebaut bei 60-80 % der Wasserkapazität und zu 100 % bei 100 % der Wasserkapazität (Ebing, 1985).

In sandigen Lehmböden (Freiland) aus der Gegend um Moskau nahm die Lindankonzentration im Mittel während zwei Jahren von 1,9 auf 1,2 mg/kg ab. Hieraus läßt sich die Zeit für eine vollständige Eliminierung (99 %) mit 20 Jahren ermitteln. In Modellökosystemen wurde Lindan dagegen in verschiedenen Böden bei 20°C schon innerhalb von 560-600 Tagen zu 99 % abgebaut (IRPTC, 1983).

Die Verweilzeit von Lindan in zwei Böden aus der Umgebung von Sao Paulo (Brasilien) wurde unter Freilandbedingungen untersucht. Hierzu wurden Plastikzylinder in ungestörten Böden eingeführt und radioaktiv markiertes Lindan auf die Bodenoberfläche appliziert. In dem an organischer Substanz reichen, humosen Gley nahm die extrahierbare Aktivität von 96,7 % (sieben Tage nach Applikation) auf 30,1 % (300 Tage nach Applikation) ab, während im Latosol (organisch C arm) eine Abnahme von 94,9 % auf 17,9 % zu verzeichnen war (Rueegg et al., 1987).

10. Verhalten in der gesättigten Zone

10.1 Vorkommen im Grundwasser

Eine Kontamination des Grundwassers ist selbst bei praxisüblicher Anwendung von γ -HCH nicht auszuschließen (vgl. Kapitel 9.2.3). Dies trifft insbesondere für humusarme Sandböden und Karstgebiete zu.

Als typisches Beispiel kann ein Schadensfall im Schwäbischen Jura genannt werden, bei dem Lindan in einem Waldgebiet oberhalb einer Trinkwassergewinnungsanlage angewendet wurde. Wegen starker geschmacklicher Beeinträchtigung mußte die Förderung des Wassers eingestellt werden. Obwohl die Anwendung von Lindan bereits im Frühjahr 1972 abgeschlossen war, konnten im Trinkwasser im Mai 1972 20 $\mu\text{g/l}$, im August 2,7 $\mu\text{g/l}$ und im März 1973 noch 0,8 $\mu\text{g/l}$ Lindan gefunden werden. Daraus wird auch ersichtlich, wie schleppend eine HCH-Belastung des Grundwassers zurückgehen kann (Quentin et al., 1973).

Aber auch unter weniger ungünstigen hydrogeologischen Bedingungen gelangt Lindan ins Grundwasser. Wasserproben aus der Bronnbachquelle wurden im Jahre 1985 auf Lindan und α -HCH untersucht. Die Bronnbachquelle, mit einer mittleren Schüttung von 450 l/s, liefert Trinkwasser für die Stadt Rottenburg am Neckar. Das Einzugsgebiet umfaßt ca. 90 bis 100 km^2 und liegt im "Oberen Gäu" (Muschelkalk mit Lettenkeuperauflage). Die Böden dieses Einzugsgebietes sind überwiegend Lößlehme von in der Regel mehreren Metern Mächtigkeit. Die Sohlschicht des Grundwasserleiters (oberer Muschelkalk) liegt im Mittel in 80 m Tiefe. Das Einzugsgebiet wird vornehmlich landwirtschaftlich genutzt. Lindan war in allen untersuchten Proben nachweisbar:

16.04.1985	0,01 $\mu\text{g/l}$
17.05.1985	0,04 $\mu\text{g/l}$
21.08.1985	0,08 $\mu\text{g/l}$

Das α -Isomer wurde dagegen nicht gefunden. Angaben über den Umfang des Lindaneinsatzes im Einzugsgebiet fehlen (Hurle et al., 1987).

Studien über das Verhalten von γ -HCH in einem Lößboden (vgl. Kapitel 9.2.1), der offenbar keine direkte Lindanapplikation erfahren hatte, zeigten, daß der γ -HCH-Gehalt im Grundwasser niederschlagsbedingt von 4 auf 9 ng/l anstieg (vgl. Abbildung 36) (Bierl et al., 1984; Kaa et al., 1984).

Stärkere Verunreinigungen des Grundwassers sind über Sickerflüssigkeiten HCH-haltiger Deponien zu erwarten, was vor allem die leichter wasserlöslichen Isomere betrifft, die trotz guter Adsorptionseigenschaften des Bodens in den Untergrund verfrachtet werden können (vgl. Kapitel 9.2.3) (DFG, 1982).

Grundwasserproben aus verschiedenen Brunnen im unmittelbaren Bereich der Deponie Georgswerder (Hamburg), aber auch aus weiter entfernt liegenden Brunnen, wiesen HCH-Kontaminationen auf. Es wurden HCH-Gehalte zwischen 50 und 540 ng/l gefunden. Ein Brunnen außerhalb des Deponiebereiches zeigte sogar einen HCH-Wert von 4330 ng/l ; bei der

Nachkontrolle konnte HCH dann nicht mehr nachgewiesen werden. In einem weiteren Beobachtungsbrunnen (Standort unbekannt) wurde eine HCH-Konzentration von 1 200 ng/l gemessen (Baubehörde Hamburg, 1984).

Auch das Grundwasser in der Umgebung der stillgelegten Pestizidfabrik Hamburg-Moorfleet ist mit HCH kontaminiert (Jürgens und Roth, 1987; Jürgens et al., 1988; Tabarasan, 1988). Innerhalb des Werksgeländes wurden HCH-Konzentrationen von 1 000 bis 24 000 ng/l gemessen, während es außerhalb des Geländes 0 bis 5 000 ng/l HCH waren.

An anderer Stelle wird ein HCH-Gehalt im Grundwasser unter einer Pestizidfabrik von 356 000 ng/l berichtet (Van Luin, 1988).

Dahl (1986) schreibt, daß die vier HCH-Isomere (α - δ) im Grundwasser im Bereich einer kalifornischen Pestizid- und Düngerefabrik gefunden wurden (Konzentrationsangaben fehlen).

Auch durch Infiltration kontaminierten Flußwassers kann es zu einer Verschmutzung des Grundwasserleiters mit HCH kommen (vgl. Kapitel 10.3).

Aus der Zusammenstellung in Tabelle 57 wird ersichtlich, daß die Grundwässer im Rhein-Main-Gebiet (Frankfurt-Offenbach, Hessisches Ried) etwa zwei- bis fünfmal so hoch mit HCH-Isomeren belastet sind wie die im Gebirge (Quellwasser Schweiz). Außerdem sind in der Schweiz die Verhältnisse von γ -HCH zu α - bzw. β -HCH deutlich größer, was dafür spricht, daß im Rhein-Maingebiet eine Kontamination aus der Produktion bzw. Ablagerung von HCH-Isomeren vorliegt (Kussmaul und Borneff, 1983).

Das Vorkommen der HCH-Isomere in verschiedenen Grund- und Trinkwasserproben ist in Tabelle 57, z.T. mit Bezug auf mögliche Kontaminationsquellen, dargestellt.

Tabelle 57: Vorkommen der HCH-Isomere in Grund- und Trinkwässern

Medium Ort	Jahr	α -HCH ¹	β -HCH ¹	γ -HCH ¹	δ -HCH ¹	Bemerkung	Zi- tat
Grundwasser							
Frankfurt- Offenbach	1973-79	0,5	Spuren	0,5			a
Hessisches Ried Neuenkirchen (40 km südöstl. Braun- schweig)	1973-79	0,4	0,3	0,6 4-9		unter Lößboden, keine direkte Lindanapplikation	a b,c
unbekannt				2 500			d
USA				n.n.-21			g
Slowakei	1971-73		20	90			h
Schweiz (Quellwasser)	1973-79	0,1	0,1	0,3			a
Georgswerder	1981		Gesamt- HCH 50-4 330			Gemischtmüll- deponie	e
Hamburg- Moorfleet			Gesamt- HCH 1 000- 24 000			HCH-Fabrik	f
Uferfiltrat							
Rhein				30 10-30		- Flußwasser - Uferfiltrat	i
Schweiz		1,4 0,6	2,3 1,1	1,1 0,5	0,3 0,2	- Flußwasser - Uferfiltrat	a
Niederrhein	1974-75	ca. 113 ca. 44	ca. 17 ca. 12	ca. 36 ca. 33		- Flußwasser - Rohfiltrat (80% Uferfiltrat, 20% Grundwas- ser)	a
		ca. 4	ca. 1	ca. 2		- Trinkwasser nach Aufbereitung	
Trinkwasser							
BRD	1970-72			0,1-0,8		aus 19 Talsperren	a
Schwäbischer Jura	1972			20 000		Applikation im Forst, Karstgebiet	j
Ferrara				100		Maximalwert	k
USA		6 000		22 000	3 800	Maximalwerte	l

¹ HCH-Konzentration (ng/l)**Quellen:**

a) Kussmaul und Borneff, 1983; b) Bierl et al., 1984; c) Kaa et al., 1984; d) Mattheß et al., 1985; e) Baubehörde Hamburg, 1984; f) Jürgens et al., 1988; g) Kiper, 1986; i) Zoeteman et al., 1980; h) Heinisch, 1978; j) Quentin et al., 1973; k) Sieper, 1973; l) Pancorbo und Varney, 1986

10.2 Sorption

Die Theorie zum Adsorptionsverhalten von HCH an Böden und Grundwasserleitermaterialien wurde zu Beginn von Kapitel 9.2.2 dargelegt. Ein grundlegender Unterschied zwischen diesen beiden Adsorbenten besteht darin, daß Aquifermaterialien meist einen wesentlich geringeren Gehalt an organischer Substanz aufweisen als Böden. Daher sind Ausmaß und Intensität der HCH-Adsorption in einem Grundwasserleiter oftmals sehr gering.

Boucher und Lee (1972) untersuchten die Adsorption von Lindan an einem Aquifer-Sand (mittlere wirksame Korngröße 0,18 mm, Gleichförmigkeitsgrad 2,0). In Schüttelversuchen (50 cm³ wäßrige Lindanlösung + 100 g Sand bei 5°C) mit verschiedenen Lindankonzentrationen (5-500 µg/l) wurden Adsorptionskapazitäten im Nanogramm pro Gramm-Bereich ermittelt (Abbildung 61).

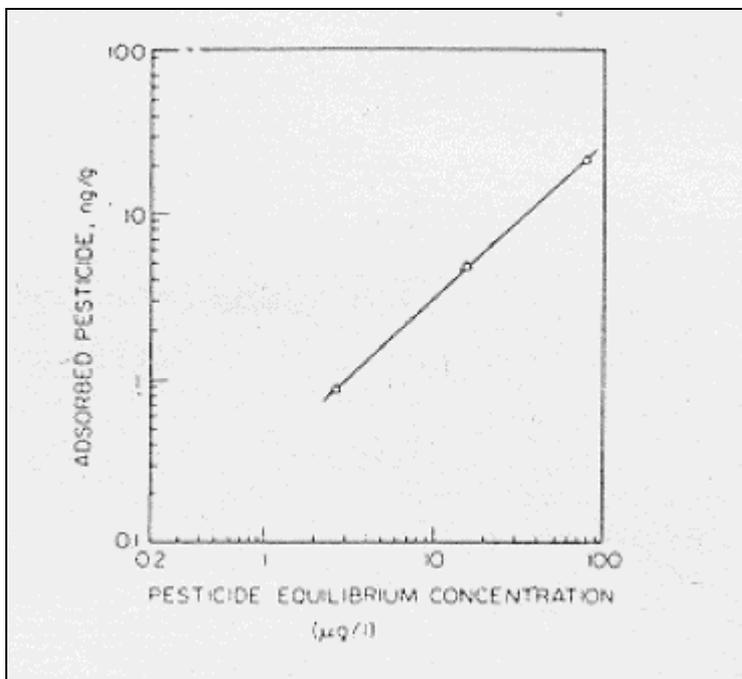


Abbildung 61: Lindanadsorption an einem Aquifer-Sand (Boucher und Lee, 1972)

Änderungen von Temperatur (5-40°C), Korngrößen und pH (4,3-8,9) sowie die Gegenwart von DOC zeigten nur geringfügige Auswirkungen auf die Adsorption des Lindan. Desorptionsexperimente (100 g Sand mit 3mal je 150 cm³ Wasser) ergaben, daß das adsorbierte Lindan auch leicht wieder desorbiert werden konnte (Tabelle 58).

**Tabelle 58: Lindan-Desorption von einem Aquifersand (Boucher und Lee, 1972):
Desorption (%) vom insgesamt adsorbierten Lindan**

ng adsorbiertes Lindan/g Aquifersand	1. Desorption	2. Desorption	3. Desorption	Summe
22,8	52,0	12,2	3,6	67,8
25,3	29,5	6,7	2,4	38,6
20,9	31,0	29,4	11,9	72,3
26,5	47,3	16,9	9,0	73,2

Auch Uchrin und Katz (1985) studierten die Adsorption von Lindan an zwei Aquifer-Substraten (aus dem Küstenbereich), die allerdings relativ hohe Gehalte an organischer Substanz aufwiesen. Die Eigenschaften dieser Materialien waren folgende:

	Bodenart	organische Substanz (%)
Cohansey-Boden	Sand	4,4
Potomac-Raritan-Magothy	sandiger Lehm	2,2

In Batch-Versuchen wurden Adsorptions- und Desorptionsisothermen bestimmt (Abbildung 62), die eine deutliche Hysterese zeigten, d.h. die Adsorption war nicht vollständig reversibel.

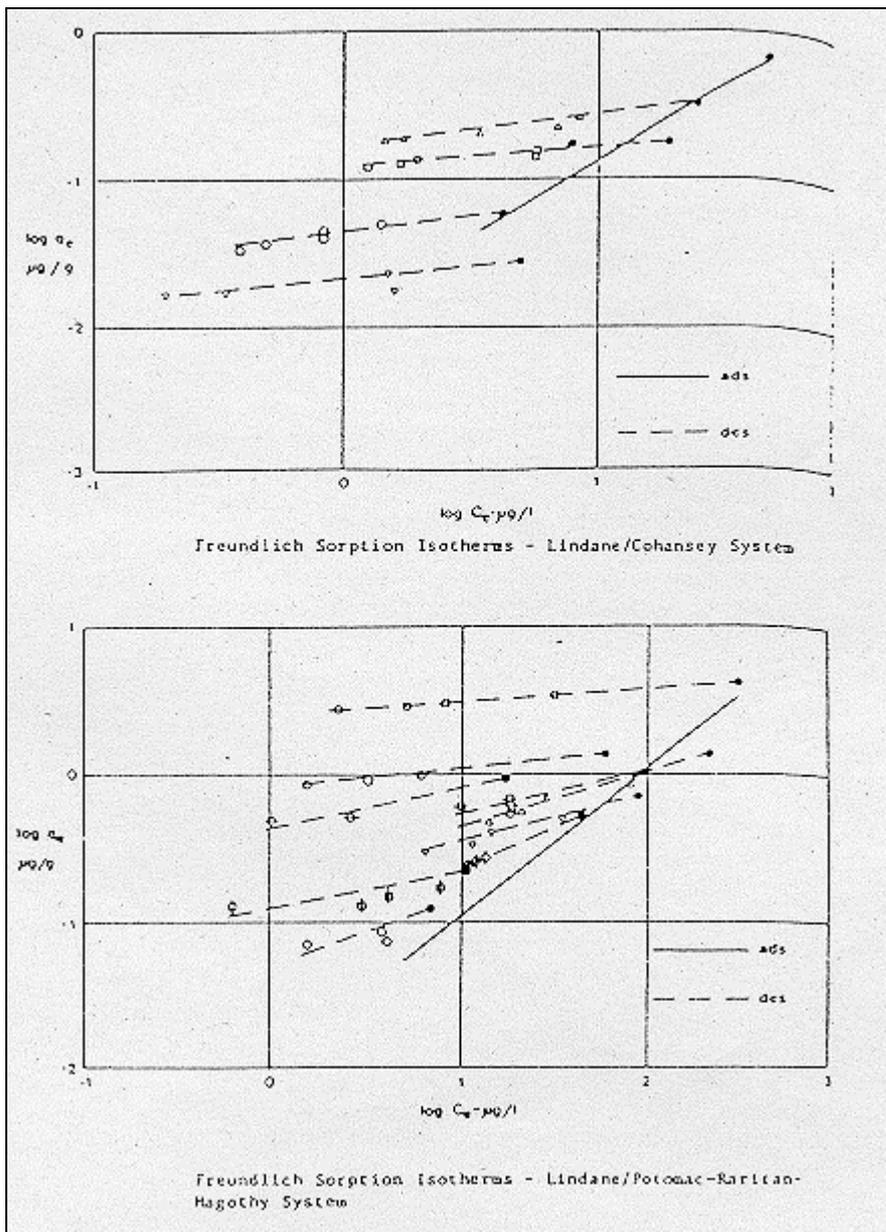


Abbildung 62: Freundlich-Isothermen der untersuchten Substrate (Uchrin und Katz, 1985)

$\log q_e = \log (x/m)$

$\log C_e = \log C$

Die Studien von Miller und Weber (1986) und Weber und Miller (1988) zeigen, daß die Adsorption von Lindan an Aquifer-Sanden (Tabelle 59) nichtlinearer Natur ist. Die Sorptionsraten in den untersuchten Batch-Systemen stiegen zu Beginn schnell an und nahmen dann in einem mehrere Tage dauernden Prozeß langsam weiter zu. Am besten beschreiben daher die Freundlich- und Langmuir-Gleichungen den Adsorptionsprozeß an diesen Aquifer-Substraten (Abbildung 63).

Property	Ann Arbor soil	Delta soil	Michaywe soil	Portage soil
Median grain-size diameter (mm)	0.232	0.221	0.432	0.393
Grain-size uniformity coefficient (d_{60}/d_{10})	2.616	3.098	2.462	2.500
Hydraulic conductivity coefficient (cm sec^{-1})	4.15×10^{-3}	1.18×10^{-3}	1.10×10^{-3}	2.60×10^{-3}
Percent total organic carbon content	1.14	0.12	0.13	0.10
Cation exchange capacity (meq per 100 g)	6.9	5.0	7.0	7.0

Tabelle 59: Eigenschaften der untersuchten Substrate (Miller und Weber, 1986)

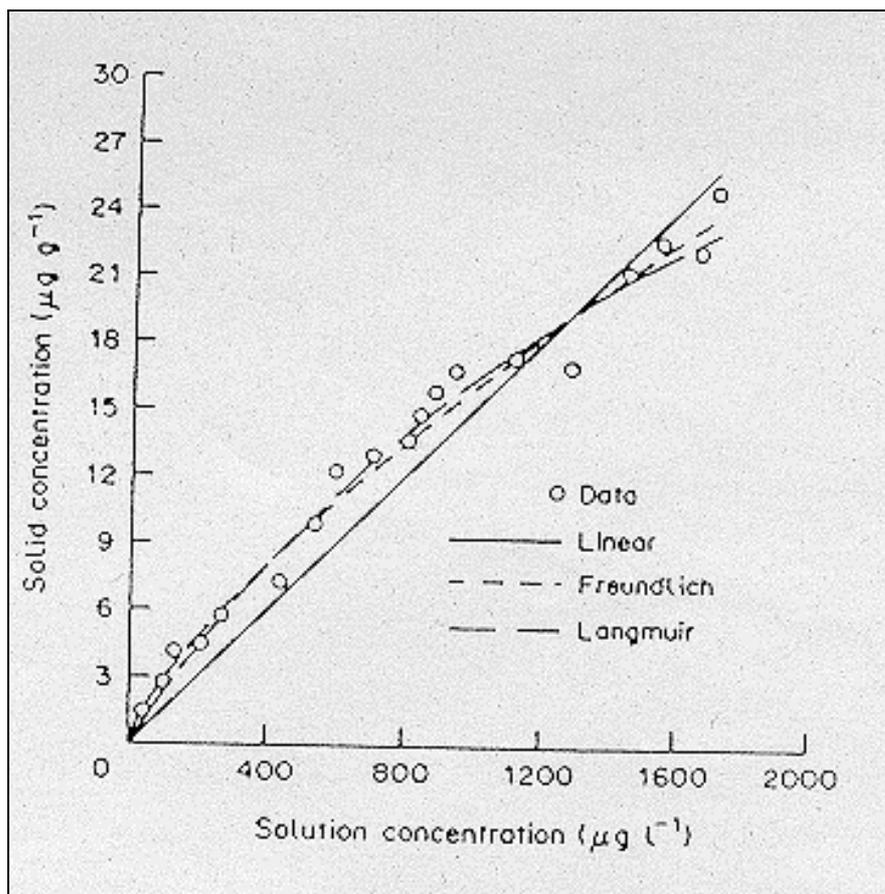


Abbildung 63: Vergleich der Isothermen für die Lindanadsorption an Ann Arbor Aquifer-Material (Weber und Miller, 1988)

Die Daten für die einzelnen Modelle (linear, Freundlich, Langmuir) sind in Tabelle 60 zusammengefaßt.

Tabelle 60¹: Repräsentative Konstanten der Sorptions-Isothermen (Miller und Weber, 1986)

????

wobei:

$$x/m = K_p * C \quad (\text{linear})$$

$$x/m = K_F * C^n \quad (\text{Freundlich})$$

$$x/m = Q^0 b C / (1 + b C) \quad (\text{Langmuir})$$

x/m = Konzentration am Adsorbenten ($\mu\text{g/g}$)
 C = Konzentration in der Gleichgewichtslösung ($\mu\text{g/l}$)
 K_p, K_F, Q^0 = Verteilungskoeffizienten
 n, b = charakteristische Koeffizienten, die ein Maß für die Sorptionsenergie darstellen

Um herauszufinden welchen Einfluß der organische Kohlenstoffgehalt auf die Sorption besitzt, wurde ein Aquifer-Substrat (Ann Arbor, organisch C 1,14 %) einer Perchlorat-Oxidation unterzogen und damit die organische Substanz entfernt. Dies hatte einen starken Rückgang der Adsorptionskapazität zur Folge (Abbildung 64).

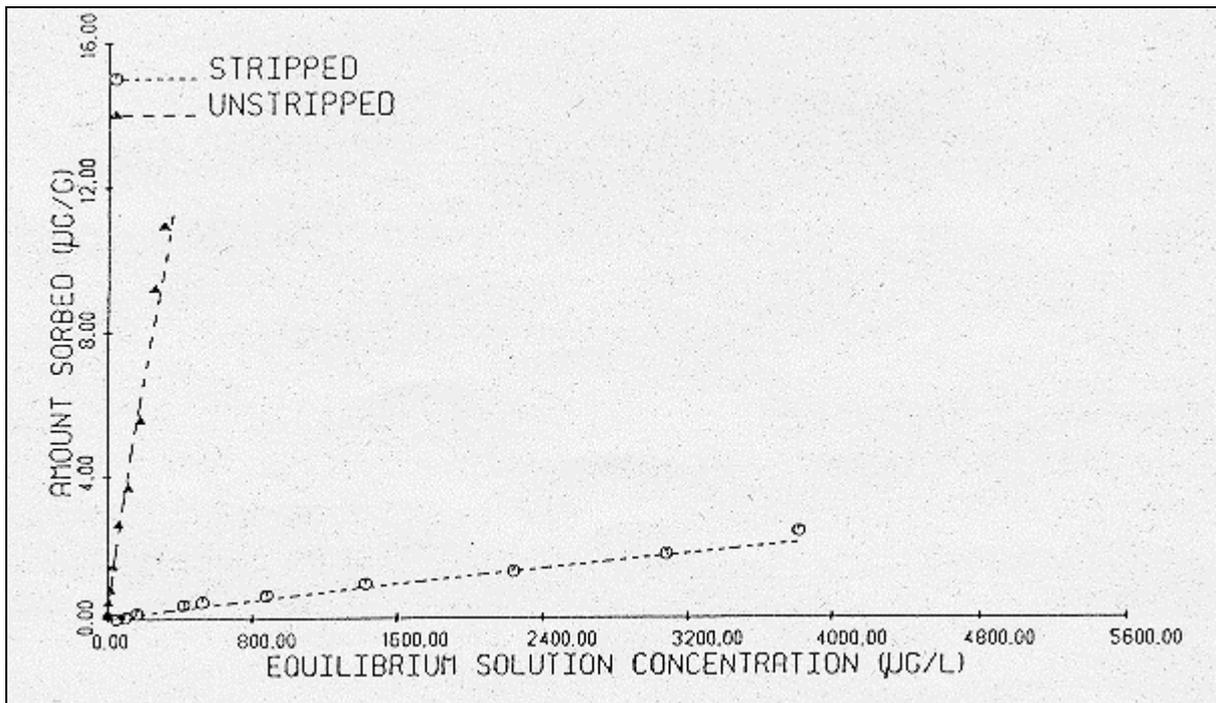


Abbildung 64: Vergleich der Lindansorption vor (unstripped) und nach (stripped) der Perchlorat-Oxidation (Miller und Weber, 1986)

¹Anmerkung des Bearbeiters: Diese Tabelle ist im Papierdokument nicht enthalten.

10.3 Verlagerung im Grundwasser

Einige Untersuchungen über das Verhalten der HCH-Isomere im gesättigten Untergrund beschäftigen sich mit der Uferfiltration (vgl. Tabelle 57). Abbildung 65 zeigt die Konzentrationsverminderung von α -, β - und γ -HCH bei Uferfiltration und anschließender Trinkwasseraufbereitung im Gebiet des Niederrheins aus den Jahren 1974 und 1975 (Kussmaul und Borneff, 1983).

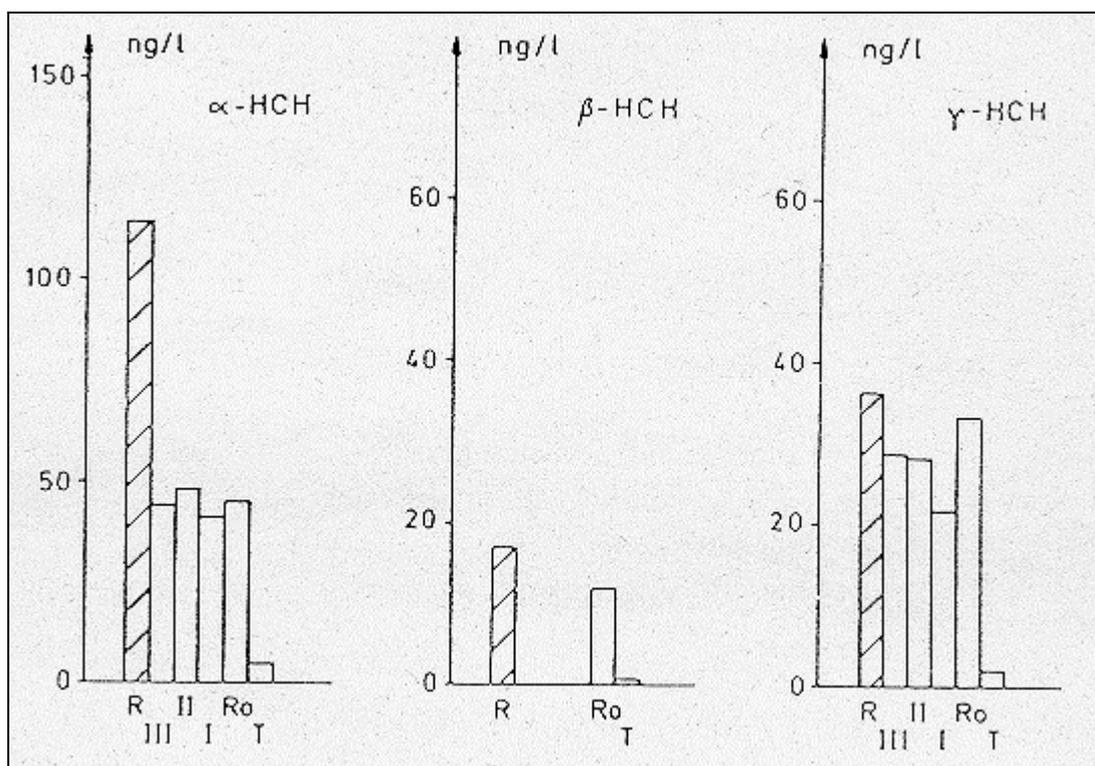


Abbildung 65: Verhalten von α -, β - und γ -HCH bei Uferfiltration und anschließender Trinkwasseraufbereitung im Gebiet des Niederrheins; Durchschnittswerte der Jahre 1974 und 1975;; (Kussmaul und Borneff, 1983)

Man beachte die grobere Skalierung für das α -HCH

R = Rheinwasser

I, II, III = Beobachtungsbrunnen zwischen Fluß und Fördergalerie (reines Uferfiltrat)

Ro = Mischgrundwasser (80 % Uferfiltrat, 20 % landseitiges Grundwasser)

T = Trinkwasser nach Aufbereitung

Zu erkennen ist, daß das α -HCH bei der Uferfiltration etwa zur Hälfte, β - und γ -HCH dagegen um weniger als ein Viertel abnahmen. Vergleicht man die Konzentrationen im Flußwasser (R) mit denen in den Beobachtungsbrunnen (III-I), so sieht man, daß die Elimination fast ausschließlich in unmittelbarer Ufernähe stattfand (Vergleich R mit ufernahem Brunnen III), während bei der weiteren Untergrundpassage keine wesentlichen Konzentrationsänderungen mehr auftraten.

Dies legt die Vermutung nahe, daß die HCH-Isomere zum einen (insbesondere β - und γ -HCH) durch Uferfiltration nur schlecht eliminiert werden können und daß sie zum anderen - sind sie

einmal ins Grundwasser gelangt - über weite Strecken ohne große Verluste transportiert werden können.

Für diese Aussagen sprechen auch Ergebnisse aus der Schweiz (Tabelle 61). Hier wurden durch Uferfiltration die ohnehin geringen Gehalte an HCH-Isomeren nur um 30-60 % vermindert (Kussmaul und Borneff, 1983).

	Flußwasser	Filtrat	Elimination
α -HCH	1,4 ng/l	0,6 ng/l	57%
β -HCH	2,3 ng/l	1,1 ng/l	52%
γ -HCH	1,1 ng/l	0,5 ng/l	55%
δ -HCH	0,3 ng/l	0,2 ng/l	33%

Tabelle 61: Konzentrationen der HCH-Isomere im Flußwasser und dessen Filtrat im Bereich eines Schweizer Wasserwerkes (Kussmaul und Borneff, 1983)

In einem weiteren Untersuchungsgebiet (Trinkwassergewinnungsanlage Wiesbaden-Schierstein) wird Rheinwasser nach Passage eines Längssandfanges und einer siebenstufigen Belüftungskaskade einerseits über ein Beckensystem und andererseits, nach zusätzlicher physikalisch-chemischer Aufbereitung mit Flockung, Sand- und Aktivkohlefiltration, über eine weiter landseitig gelegene Infiltrationsbrunnenreihe in den Untergrund infiltriert (Abbildung 66).

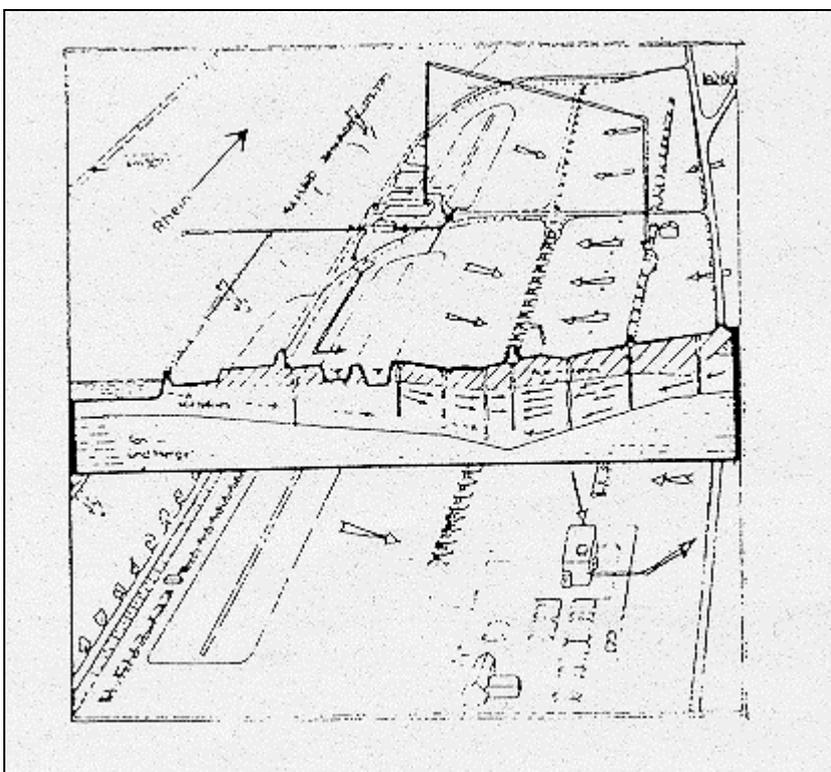


Abbildung 66: Fließwege und Untersuchungsprofil in Wiesbaden-Schierstein (Haberer, 1984)

Die Fließstrecke zwischen den Infiltrationsbrunnen oder -becken und dem Entnahmehauptbrunnen beträgt jeweils etwa 160 m. Der landseitige Zufluß an echtem Grundwasser beträgt nur ca. 15

bis maximal 20 % der geförderten Wassermenge. Abbildung 67 stellt die zeitlichen Konzentrationsverläufe (1979-1981) des γ -HCH entlang eines Untersuchungsprofils in diesem Gebiet dar.

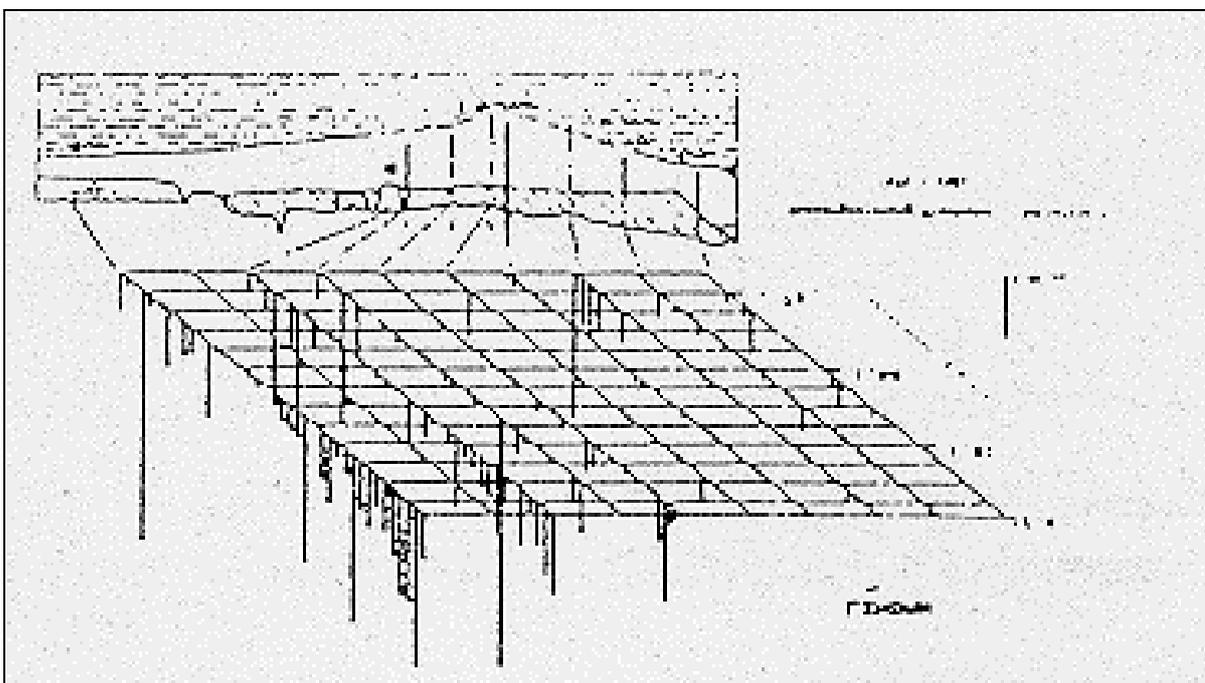


Abbildung 67: Zeitliche Konzentrationsverläufe für γ -HCH 1979-1981 an verschiedenen Entnahmestellen des Untersuchungsprofils Wiesbaden-Schierstein (Haberer, 1984)

Die γ -HCH-Konzentrationen schwanken in der Bodenstrecke wie im Rheinwasser um mehrere Größenordnungen. Hierbei scheint es leicht zu Durchbrüchen des γ -HCH zu kommen, wobei die im angereicherten Grundwasser auftretenden Werte im (durchaus noch meßbaren) Bereich unter 5 ng/l liegen (Haberer, 1984).

Von der Rheinwasser-Infiltration in der Bundesrepublik und in den Niederlanden wird berichtet, daß die γ -HCH-Konzentration von 30 ng/l im Fluß durch Uferfiltration (Verweilzeit 1-12 Monate) überhaupt nicht und durch Dünenfiltration (Verweilzeit 2-3 Monate) auf 10 ng/l vermindert wurde (Zoeteman et al., 1980). γ -HCH erweist sich demnach als äußerst mobil bei der Untergrundpassage. Aus diesen Daten schätzen Zoeteman et al. (1980) die Halbwertszeit von γ -HCH im Grundwasser auf über 300 Tage. Von einer ähnlichen Halbwertszeit berichten auch Mattheß et al. (1985).

Tomson et al. (1985) berichten von Untersuchungen an vier Schnellinfiltrationsgebieten, in denen Lindan als einziges der untersuchten Pestizide die Hintergrundwerte für das Grundwasser signifikant überschritt.

Mühlhausen (1986) berichtet von folgenden Eliminationsraten für γ -HCH:

Beckeninfiltration	62 %
Uferfiltration	97 %

Aus Untersuchungen des Schweizer Flusses Glatt (vgl. Fiedler et al., 1990a, Kapitel 10.3), der in einen fluvioglazialen Niederterrassenschotter infiltriert, wurden die in Tabelle 62 dargestellten Retardationsfaktoren für α -HCH berechnet (Schwarzenbach et al., 1983a,b).

Tabelle 62: Abgeschätzte Retardationsfaktoren für α -HCH in einem Fluß/Grundwasser-Infiltrationssystem (Schwarzenbach et al., 1983a,b)

Kompartiment Entfernung zum Fluß)	Anteil Fein- fraktion f $\varnothing < 125 \mu\text{m}$	Organischer Koh- lenstoffgehalt f_{OC}	Berechnete mittlere Retardations- faktoren (a)
Flußsediment (~0,1 m)	0,2-0,4	0,01-0,02	32-123
Aquifer in Flußnähe (<5 m)	0,2-0,4	0,001-0,01	4-62
Aquifer in weiterer Entfer- nung vom Fluß (>5 m)	$\leq 0,2$	$\leq 0,001$	1-4

(a) Gleichung zur Berechnung vgl. Fiedler et al. 1990a; für Berechnung von K_p nur Korngrößenfraktion $\varnothing < 125 \mu\text{m}$ berücksichtigt

Im Infiltrationssystem der Glatt wurden α - und γ -HCH zweimal mittels einer hochempfindlichen Methode bestimmt. Im Fluß lagen die α - und γ -HCH-Gehalte bei 4 ng/l, in den Beobachtungsbrunnen G2 und G3 (5 und 14 m von Flußsohle entfernt) bei 2 ng/l und im Beobachtungsbrunnen G4 (120 m von Flußsohle entfernt) bei unter 1 ng/l.

Mehrere Arbeitsgruppen um den Bayreuther Hydrologen Herrmann (Herrmann et al., 1986a,b; Herrmann, 1987; Durner und Herrmann, 1987) beschäftigten sich mit dem Verhalten von γ -HCH bei der natürlichen Infiltration eines Flusses in seine Talaue (Boden vgl. Tabelle 63).

Depth	Clay %	Silt %	Sand %	Organic matter %	pH	CEC mval/100g	K_f m/d
0-10	12	19	69	1.8	3.9	11.6	0.04
10-30	13	21	66	0.8	4.5	9.7	0.83
30-50	14	26	60	0.4	4.9	11.0	1.62
50-80	14	25	61	0.3	5.2	8.0	2.64

Tabelle 63: Eigenschaften des untersuchten Bodens (Herrmann et al., 1986b)

Nach Durchgang einer Hochwasserwelle (Spitzenwerte im Fluß ca. 30 ng/l γ -HCH) wurde γ -HCH, aufgezeigt durch einen in die Aue gerichteten hydraulischen Gradienten, ins Grundwasser infiltriert (maximaler Substanzfluß 1 470 ng/m²*h). Während im Vorfluter (Rotmain) extreme Konzentrationsschwankungen zu beobachten waren, zeigten sich die Konzentrationsänderungen von γ -HCH im Grundwasser gedämpft (4-12 ng/l) und um einige Stunden bis Tage nach hinten verschoben (Abbildung 68).

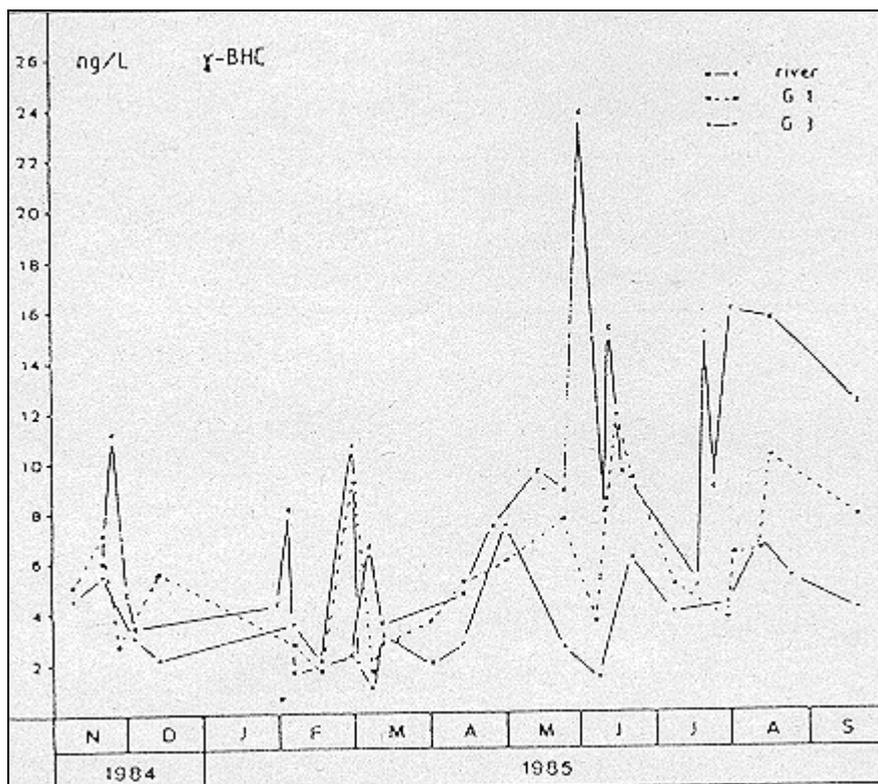


Abbildung 68: Monatliche Durchschnittskonzentrationen für γ -HCH im Rotmain und in den Beobachtungsbrunnen G 1 (Uferbank) und G 2 (Talaue) (Herrmann et al., 1986b)

Schmidt et al. (1983) bewerteten das Ausbreitungsverhalten von Stoffen im Grundwasser anhand stoffspezifischer Größen wie in Tabelle 64 dargestellt.

Wasserlöslichkeit (mg/l)	Octanol-Wasser- Verteilungskoeffizient (log k_{ow})	Sorption	Transport
> 100	< 3	gering	schnell
100-0,1	3-4	besser bis gut	verzögert
< 0,1	> 4	sehr gut	gering

Tabelle 64: Transport und Sorptionsverhalten organischer Substanzen in Relation zu stoffspezifischen Größen (Schmidt et al., 1983)

Demnach (vgl. Tabelle 5) fielen die HCH-Isomere in die Kategorie der besseren bis guten Sorption und des verzögerten Transportes.

Einige Studien berichten über das Verhalten von Lindan in künstlichen Grundwassergerinnen (Betz et al., 1983; Herklotz, 1985; Herklotz und Pestemer, 1987). Die hierbei benutzten Leiter waren etwa 100 m lang, 1,5 m tief und besaßen eine durchflossene Breite von 1 m (Abbildung 69).

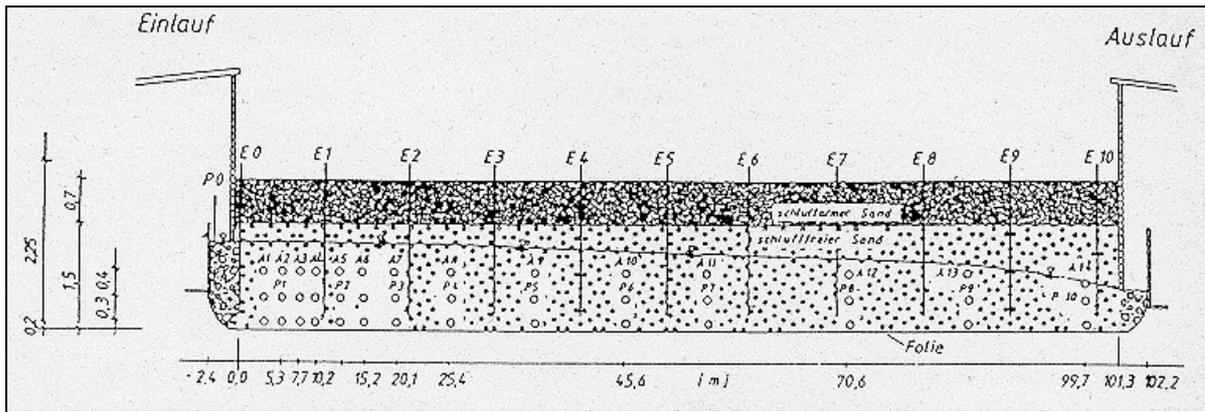


Abbildung 69: Aufbau des Porengrundwasserleiters (Herklotz und Pestemer, 1987)

A1 bis A14: Probenentnahmestellen in drei Höhen

P0: Stechpegel zum freien Wasserspiegel

E0 bis E10: Messung der Wasserstände durch Ultraschall-Pegel

Die Gerinne waren mit einer Polyethylen-Folie gegen den Untergrund abgedichtet. Die Füllung bestand aus einer 1,5 m mächtigen mittel- bis grobkörnigen Sandschicht (Ungleichförmigkeitsgrad 2,6 bis 4,3). Grundwasserleiter A wurde mit einer 0,7 m mächtigen, fein- bis grobkörnigen Sandschicht und Grundwasserleiter C mit einer ebenso mächtigen, verdichteten Lehmschicht überdeckt. Alle Gerinne wurden mit echtem Grundwasser aus einem benachbarten Brunnen beschickt. Über einen Vorratsbehälter (1 m³) lief das Grundwasser in den mit Grobschotter (ca. 1,5 m Kies und Schotter am Anfang und Ende der Gerinne) gefüllten Einlauf des Grabens. Außerdem wurde den Grundwasserleitern im Einlaufbereich Müllsickerwasser über einen Sandfilter zugegeben und zwar im Verhältnis Grundwasser:Sickerwasser = 10:1. Gerinne A wurde dabei mit Sickerwasser aus einer anaeroben Deponie (hohe organische Belastung) und Gerinne C mit Sickerwasser aus einer aeroben Deponie (niedrige organische Belastung) beschickt. Da diese Porengrundwasserleiter kein Gefälle besaßen, wurde die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers durch das Einstellen bestimmter Wasserstände an Ein- und Auslauf geregelt. So betragen die mittleren Grundwassermächtigkeiten im Einlaufbereich ca. 1,3 m und im Auslaufbereich zwischen 0,5 und 0,8 m. Nach Auswertung von Korngrößenanalysen lagen die mittleren Wasserleitfähigkeiten der Grundwasserleiter bei $6,32 \cdot 10^{-4}$ m/s (A) und $4,55 \cdot 10^{-4}$ m/s (C). Während das Ausgangsmaterial der Gerinnefüllung nahezu frei von organischer Substanz war, kann es durch den Zufluß der Müllsickerwässer zu einer Anreicherung organischen Materials über die Gerinnestrecke kommen. Im Grundwasserleiter A konnten Anfang 1989 kurz hinter dem Einlauf (0,7 m) organische C-Gehalte von 0,6-1,1 % und im dahinterliegenden Bereich von 0,01-0,04 % gemessen werden, d.h. im Laufe der 5jährigen Betriebszeit war es mit Ausnahme des Einlaufbereiches zu keiner wesentlichen Anreicherung an organischer Substanz gekommen. Zu Beginn der Versuche wurden die Grundwasservorratsbehälter (1 m³) mit 25 g (A) bzw. 10 g (C) Lindan versetzt und das kontaminierte Grundwasser im Verlauf von zwei bis drei Tagen den Gerinnen zugeführt. Abbildung 70 zeigt exemplarisch die schwache organische Belastung des Grundwasserleiters C ausgedrückt als CSB (chemischer Sauerstoffbedarf).

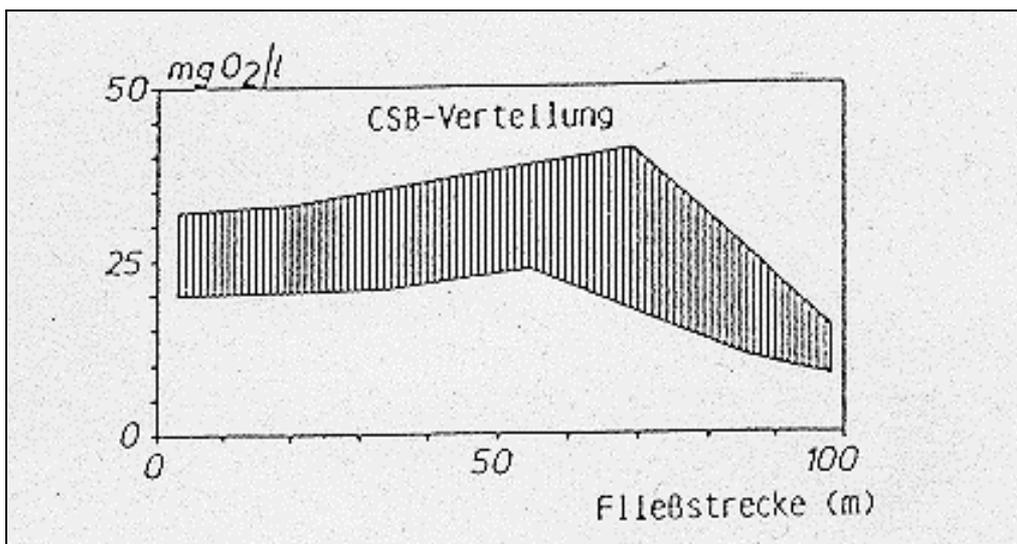


Abbildung 70: Organische Belastung des Porengrundwasserleiters C ausgedrückt als CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) in $\text{mg O}_2/\text{l}$ (Herklotz, 1985)

Das in Abbildung 71 dargestellte räumlich-zeitliche Ausbreitungsverhalten von Lindan im Gerinne C läßt erkennen, daß nach dem ersten Auftreten ein starker Anstieg der Durchgangskonzentrationen bis auf ein Maximum auftrat und der anschließende Konzentrationsrückgang nur verzögert erfolgte. Diese gestreckten Durchgangskurven sind Folge der stetig im Grundwasserleiter ablaufenden Adsorptions- und Desorptionsprozesse.

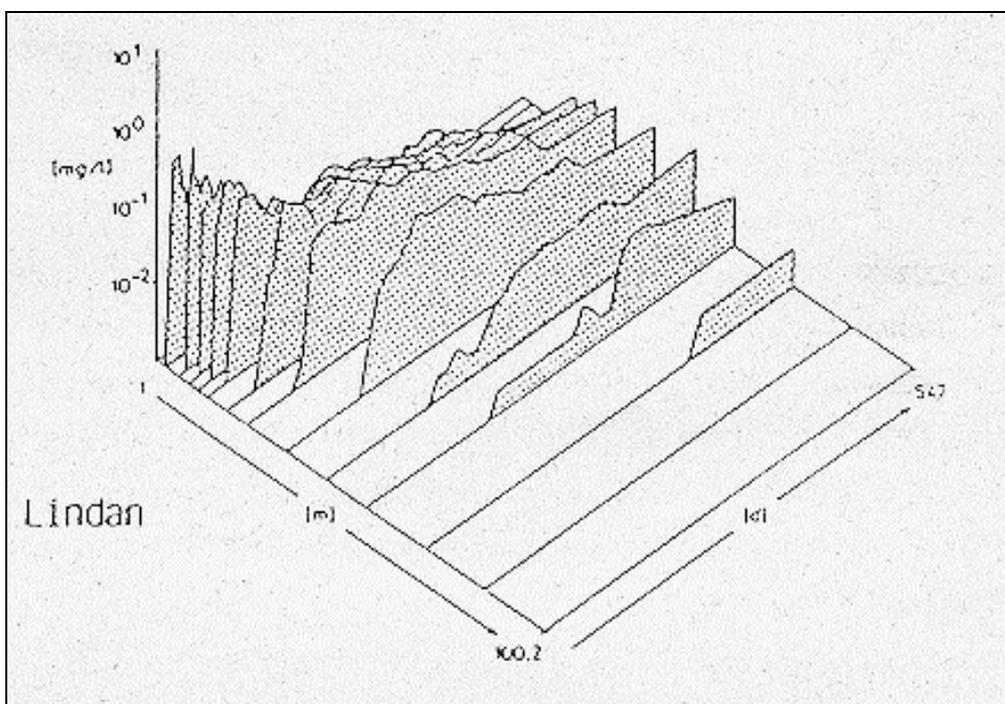


Abbildung 71: Räumlich-zeitliches Ausbreitungsverhalten von Lindan im Gerinne C (mittlere Entnahmestelle) (Herklotz, 1985)

Nach 278 Tagen war Lindan nur bis zur Entnahmestelle 11 (54,1 m) nachweisbar (Bestimmungsgrenze $1 \mu\text{g/l}$). Die Konzentrationsverteilung über die gesamte Gerinnestrecke zu diesem Zeitpunkt wird aus Abbildung 72 ersichtlich.

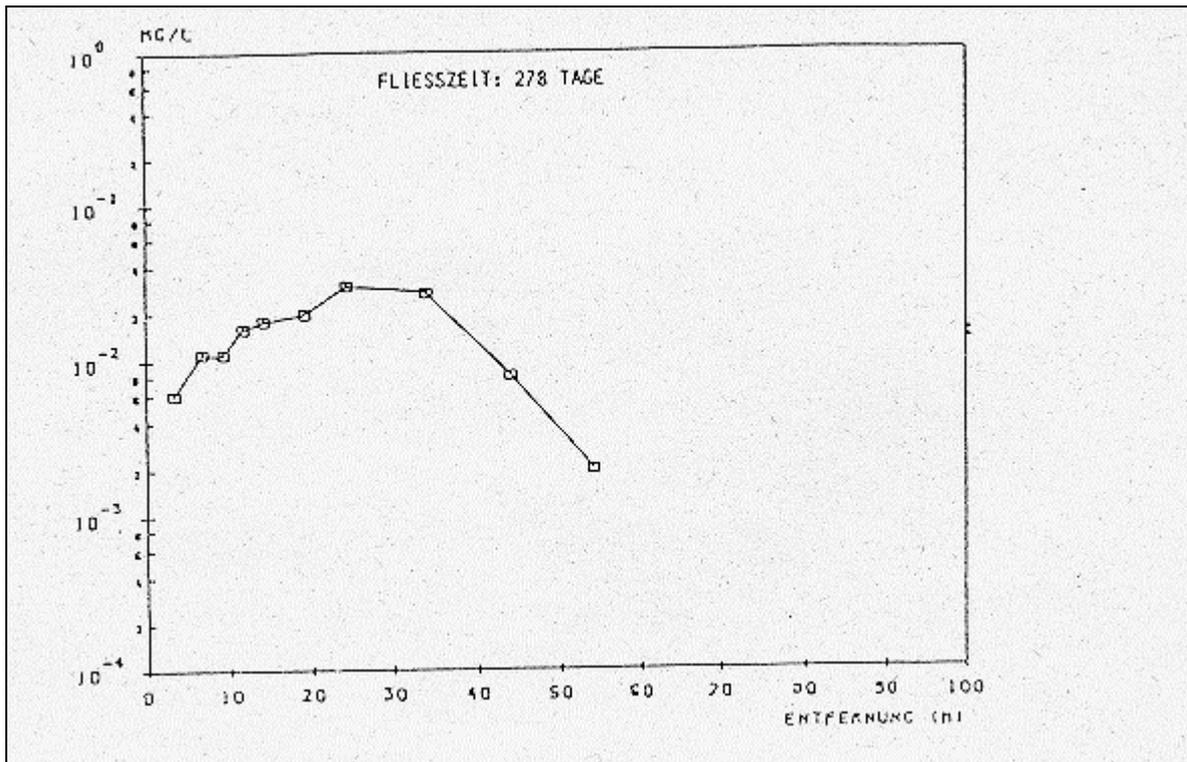


Abbildung 72: Konzentrationsverteilung von Lindan im Grundwasserleiter C nach 278 Tagen Fließzeit (Herklotz, 1985)

Tracer-Versuche, die zwei Jahre vor der Lindankontamination durchgeführt worden waren, ergaben eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit von 0,65 m/d, d.h. das Grundwasser benötigte ca. 150 Tage um das Gerinne C zu durchfließen. Für Lindan wurde eine Retardierungsfaktor R_D von 4,38 errechnet. Der Retardierungsfaktor gibt dabei an, um wieviel mal geringer die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lindan im Vergleich zur Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers bzw. des Tracers (LiCl) ist. In Abbildung 73 sind die Konzentrations-Zeitkurve von Lindan an der Entnahmestelle 11-2 (54,1 m), auf die sich obiger R_D bezieht, sowie die Ausbreitungsgeschwindigkeiten für Lindan dargestellt.

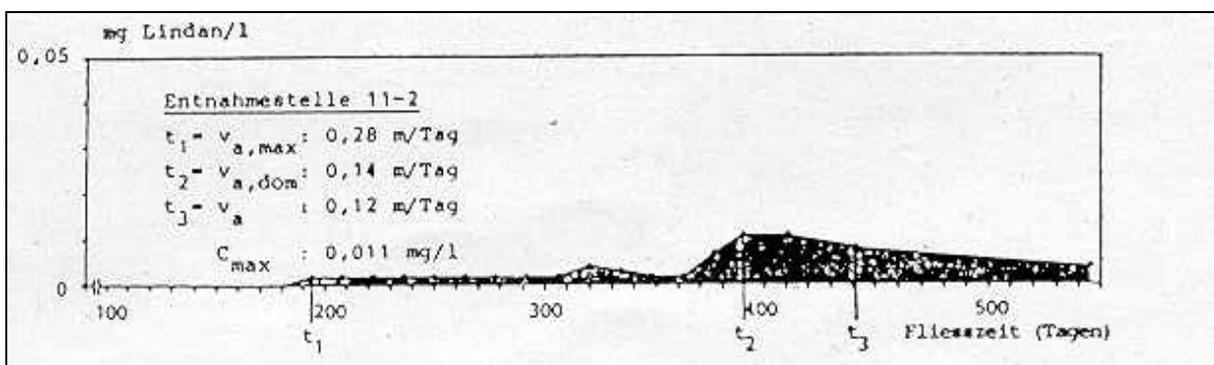


Abbildung 73: Konzentrations-Zeitkurve von Lindan an der Entnahmestelle 11-2 (54,1 m) im Grundwasserleiter C (Herklotz, 1985)

$v_{a,max}$ = maximale Abstandsgeschwindigkeit

$v_{a,dom}$ = dominierende Abstandsgeschwindigkeit

v_a = mittlere Abstandsgeschwindigkeit

Der Porengrundwasserleiter A wurde mit 25 g Lindan kontaminiert und gleichzeitig Tracer zugegeben. Er unterscheidet sich außerdem vom Leiter C durch seine höhere organische Belastung (Abbildung 74) und sein für Niederschläge und Sauerstoff durchlässigeres Deckschichtmaterial.

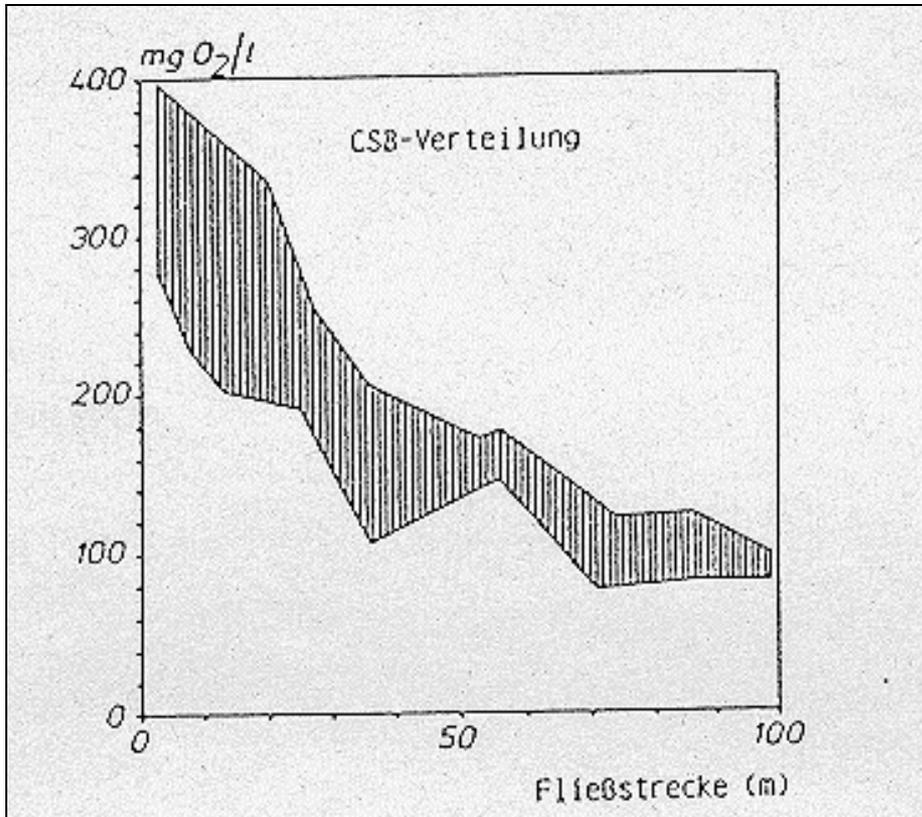


Abbildung 74: Organische Belastung des Porengrundwasserleiters A ausgedrückt als CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) in mg O₂/l (Herklotz, 1985)

Durch das Herabsetzen der Bestimmungsgrenze (0,2 µg/l) konnten die Abstandsgeschwindigkeiten für Lindan exakter definiert werden. Das erste Auftreten von Lindan an der Entnahmestelle 1 (2,8 m) erfolgte im Grundwasserleiter A bereits acht Tage nach Zudosierung, also vier Tage eher als im Gerinne C. Die Folge davon ist, daß im Grundwasserleiter A im Vergleich zum Leiter C bereits nach 12 Tagen ein größeres Ausbreitungsvolumen des Lindan-haltigen Grund-/Sickerwassergemisches vorliegt. Dieses größere Ausbreitungsvolumen führt zu einer stärkeren Verdünnung, was sich dahingehend bemerkbar macht, daß, trotz einer deutlich erhöhten Lindanzugabe (25 statt 10 g) im Porengrundwasserleiter A, die gemessenen Angangskonzentrationen in der Größenordnung des Grundwasserleiters C lagen. Lindan erreichte den Auslauf nach 134 Tagen mit einer Durchgangskonzentration von 0,8 µg/l. Die geringen Durchgangskonzentrationen hatten zur Folge, daß Lindan nach 358 Tagen nur noch bis zur Entnahmestelle 12 (70,6 m) nachweisbar war (Bestimmungsgrenze 0,2 µg/l) und nach 414 Tagen Fließzeit überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Ferner wurde deutlich, daß in der Regel die höchsten Lindankonzentrationen an den oberen Entnahmestellen (80 cm oberhalb der Gerinnesohle) auftraten. Diese Konzentrationsschichtung, die besonders in der ersten Hälfte des Untersuchungszeitraumes aufgetreten war, wurde auch mit dem LiCl-Tracer bestätigt (Abbildung 75).

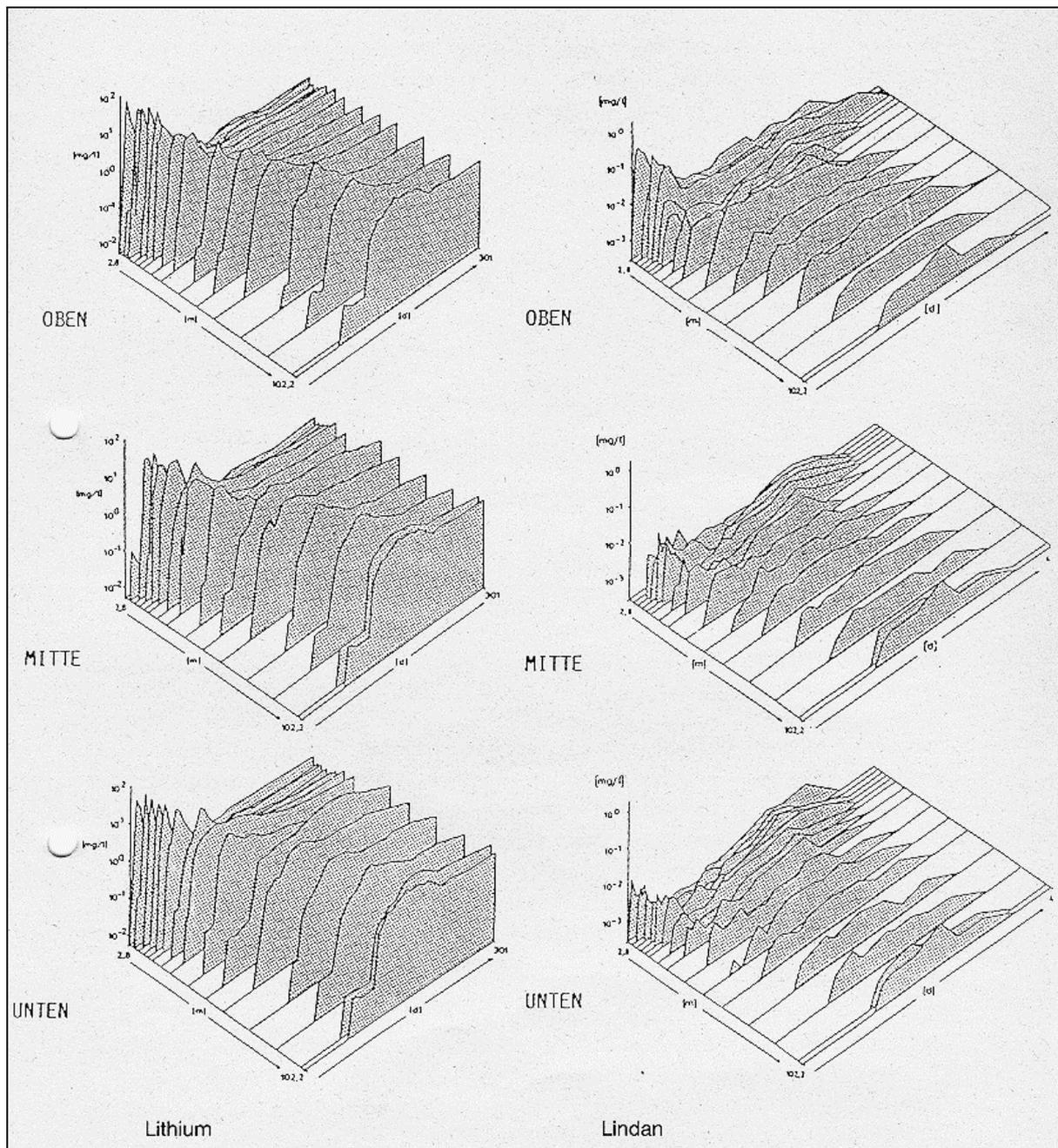


Abbildung 75: Räumlich-zeitliche Ausbreitung von Lithium (links) und Lindan (rechts) im Porgrundwasserleiter A in drei verschiedenen Entnahmehöhen (Herklotz, 1985)

Wären daher die Untersuchungen der Lindanausbreitung nur auf die mittleren (40 cm über Gerinnesohle) und unteren Entnahmestellen (10 cm über Gerinnesohle) beschränkt gewesen, so würde ein Großteil der passierenden Lindankonzentrationen unerkant geblieben sein. Auffällig ist der sehr unregelmäßige Verlauf der Konzentrationszeitkurve an den mittleren und unteren Entnahmetiefen. Lindan wurde im Grundwasserleiter A mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit transportiert als im Grundwasserleiter C (Abbildung 76).

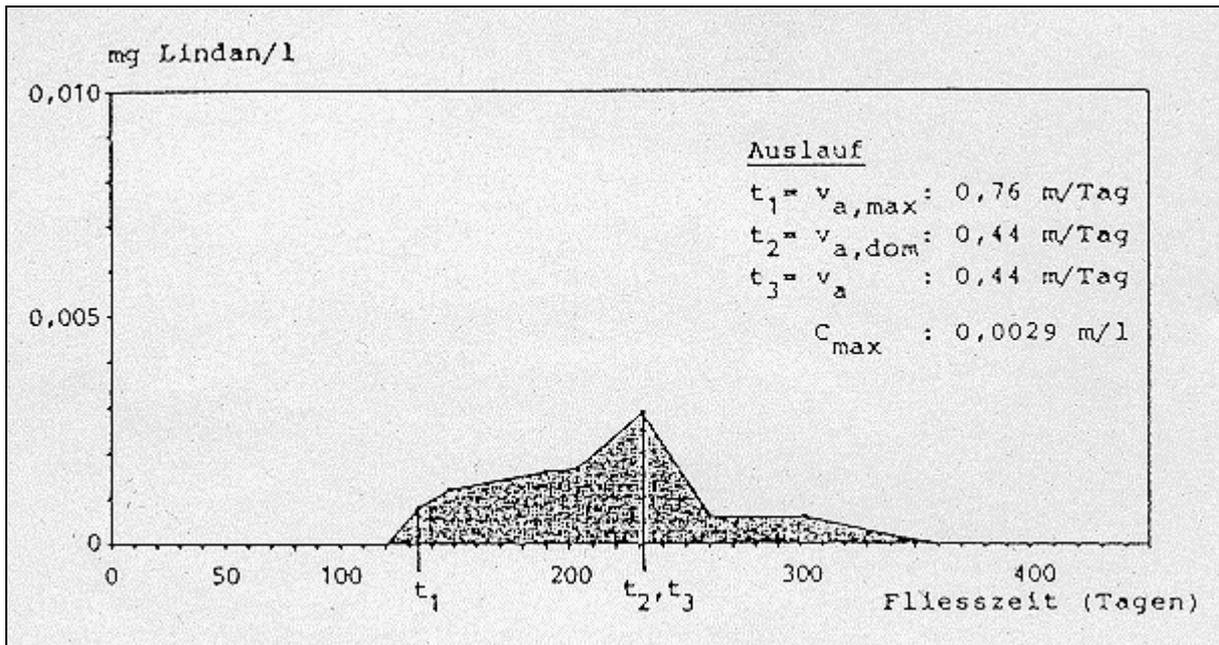


Abbildung 76: Konzentrations-Zeitkurve von Lindan im Auslauf des Grundwasserleiters A (Herklotz, 1985)

Anhand der mittleren Abstandsgeschwindigkeiten von Tracer (0,56 m/d) und Lindan ließ sich ein Retardierungsfaktor für Lindan von 1,27 errechnen. Da die mittleren Tracerabstandsgeschwindigkeiten der beiden Porengrundwasserleiter A und C nicht die großen Unterschiede in der Transportgeschwindigkeit des Lindan widerspiegeln, kann davon ausgegangen werden, daß die Tracergeschwindigkeiten im Leiter C, die zwei Jahre von dem Versuch ermittelt worden waren, nicht mit der beim Versuch tatsächlich vorhandenen Abstandsgeschwindigkeit übereinstimmen. Daher ist ein direkter Vergleich der Retardierungsfaktoren nicht möglich.

Ein mikrobieller Abbau von Lindan, besonders im Grundwasserleiter A, war nicht auszuschließen, wurde aber als gering eingestuft. Für das Rückhalten des Lindan scheint der erste Gerinneabschnitt mit seinem höheren Gehalt an organisch C effektiver zu sein. Zu beachten ist, daß es sich bei diesen Versuchen um eine einmalige Zudotierung handelte (dagegen unter Deponien meist kontinuierlicher oder periodischer Austrag) und aufgrunddessen nur geringe Durchgangskonzentrationen meßbar waren.

11. Verhalten in Mülldeponien

11.1 Vorkommen in Mülldeponien

HCH-haltige Abfälle fallen in großen Mengen bei der Herstellung von Lindan an. Dabei entstehen pro produzierter Tonne Lindan etwa 9 Tonnen Abfallisomere (vgl. Kapitel 2.2 und 3.1.1). Diese Abfallisomere wurden in der Bundesrepublik bis etwa 1973 in Kippen verbracht; ab diesem Zeitpunkt wurden dann die Produktionsrückstände zunehmend thermisch aufbereitet (vgl. Kapitel 2.2) (Bodenstein, 1973; DFG, 1982). Teilweise wurden die Abfallisomere einfach auf Halden oder in Gruben auf dem Betriebsgelände oder außerhalb abgelagert. Von dort aus setzte eine Kontamination der Umgebung durch Ausgasung und Verwehung ein (DFG, 1982).

Die Isomere des HCH lassen sich in zahlreichen Proben aus Deponiebereichen nachweisen (vgl. Kapitel 4, 9.1 und 10.1).

Sickerflüssigkeiten (Öle und Wässer) der Gemischtmülldeponie Georgswerder (Hamburg) enthalten z.T. beträchtliche Konzentrationen an HCH (vgl. Tabelle 65). Bei der Untersuchung der Sickerwässer von vier US-amerikanischen Sondermülldeponien wurde nur das α -Isomer gefunden. Für einen Standort lag die Konzentration bei 0,2 $\mu\text{g/l}$, für einen anderen bei 10 $\mu\text{g/l}$ (Cheremisinoff und Gigliello, 1983). Auch für den sogenannten Love Canal (USA), einer Industriemülldeponie für Abfälle aus der Pestizid- und Kunststoffproduktion, werden besonders für Lindan erhöhte Werte im Sickerwasser berichtet (Rubio und Wilderer, 1988; NATO, 1988b; Fiedler und Hutzinger, 1989). HCH war in Sickerwasser, Grundwasser, Boden und Deponiegas von acht deutschen Deponien (Außernzell, Braunschweig, Geldern, Kahlenberg, Poppenweiler, Schwäbisch Hall, Senne und Weilbach) nachzuweisen (Jäger und Pflug, 1985). In der Hausmülldeponie Braunschweig konnte HCH im Deponiegas gefunden werden (Jäger, 1984; NATO, 1988b).

Im Januar 1979 entdeckte man, daß auf einem Industriegelände in Gendorf bei München Abfälle aus der Lindanproduktion abgelagert worden waren. Sie bestanden zum größten Teil aus den verschiedenen HCH-Isomeren. Daneben wurden auch "andere Verunreinigungen" (nicht näher beschrieben) gefunden. Die Abfallschicht ist 2 bis 2,5 m mächtig und bedeckt eine Fläche von etwa 250 m². Die Abfälle sind zum Teil trocken und pulverförmig, zum Teil pastös und wurden auf dem Fundament eines alten Gebäudes abgelagert (Anonymus, 1985a).

Von der Deponie Hüningen (nördlich von Basel) werden HCH-Verwehungen und Kontaminationen des Oberrheins mit HCH berichtet (DFG, 1982; Acker, 1983). Daher ist davon auszugehen, daß auch hier Abfälle aus der HCH-Produktion oder -Verarbeitung abgelagert wurden.

Auf welche Deponien und Kippen die Abfälle der Firmen Boehringer und Merck gelangt sind, ist Kapitel 11.2 zu entnehmen.

In Tabelle 65 wird das Auftreten von HCH in verschiedenen Proben aus Deponien und belasteten Werksgeländen wiedergegeben.

Tabelle 65: Vorkommen der HCH-Isomere in Deponien

Ort	Medium	α -HCH Konz.	β -HCH Konz.	γ -HCH Konz.	δ -HCH Konz.	Gesamt- HCH Konz.	Zi- tat
HMD Braun- schweig	Gas					175,4 ng/m ³	a
HMD Ge- renzano (Italien)	Sicker- wasser					<2 μ g/l	b
Finnland:	Sicker- wasser						h
29 HMDs							
- Mittel- wert				<0,05 μ g/l			
- Maximal- wert				0,4 μ g/l			
10 Indu- strie- deponien							
- Mittel- wert				1,7 μ g/l			
- Maximal- wert				15 μ g/l			
4 SAD (USA)	Sicker- wasser	n.n.-10 μ g/l	n.n.	n.n.	n.n.		c
Ind.deponie (USA)	Sicker- wasser					0,12-0,7 mg/l	d
Ind.deponie Love Canal (USA)	Sicker- wasser					1,92 mg/l	d
Ind.deponie Hamburg-	Sicker- wasser					max. 242 μ g/l	f
Müggen- burger Stra- ße	Abfall					max. 182 g/kg	f,n
GMD. Hamburg	Sicker- wasser	n.n.-245 μ g/l	n.n.-58 μ g/l	n.n.-32 μ g/l	n.n.-200 μ g/l	n.n.-29 μ g/l	e,g,i
Georgs- werder	Sickeröle	27-3 300 mg/kg	<1-330 mg/kg	<1-150 mg/kg	28-1 780 mg/kg	153-4 080 mg/kg	e,j,k ,l
SAD Mün- chehagen	Wasser- proben aus			<0,1-0,48		<0,1-0,75	m

		$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	
(Nieder- sachsen)	versch. Tiefen			
	Bohrkern- material aus versch. Tiefen	<1-8 $\mu\text{g/kg}$	<1-1,2 $\mu\text{g/kg}$	m
Deponie Kirchstein- beck, Ham- burg	Abfall		max. 3,8 mg/kg	n
Müllkippe Moorfleeter Brack, Hamburg	Abfall		max. 211,2 g/kg	n
Ochsenwer- der Land- scheideweg, Hamburg	Boden und Bauschutt		max. 9,14 g/kg	n

HMD = Haumsüldeponie; SAD = Sonderabfalldeponie; GMD = Gemischtmüldeponie; Ind.deponie = Industriedeponie

Quellen:

a) Jager, 1984; b) Comolli, 1987; c) Cheremisinoff und Gigliello, 1983; d) Brown und Donnelly, 1988; e) Wilderer und Hoyningen-Huene, 1987; f) Schrader, 1988; g) Götz, 1984; h) Assmuth et al., 1988; i) Götz, 1985; j) Götz, 1986a; k) Baubehörde Hamburg, 1984; l) Götz, 1986b; m) Reuter, 1987; n) Sievers und Friesel, 1988

11.2 Abfallzusammensetzung, Begleitsubstanzen, Abfallmengen

Der Produktions- und Aufarbeitungsprozeß für HCH-Isomere im Werk Hamburg-Moorfleet ist in Abbildung 5 dargestellt. Die bei der Herstellung von Lindan anfallenden Abfallisomere (ca. 85 % des Roh-HCH) wurden zunächst gelagert; später verarbeitete man sie zu 1,2,4-Trichlorbenzol technisch, welches ab 1952 Ausgangsstoff für die 2,4,5-T-Säure-Produktion und ab 1969 zusätzlich für die Herstellung von 2,5-Dichlor-4-Bromphenol war (Bürgerschaft Hamburg, 1985; Sievers und Friesel, 1988). Als δ -Paste bezeichnet man den letzten Rückstand, der bei der Isolierung des γ -HCH anfällt; bei diesem Reinigungsvorgang werden zunächst die α - und β - Isomere über mehrere Kristallisationsschritte abgetrennt (α -Kristalle) (Schulze und Weiser, 1983; Sievers und Friesel, 1988). Bei der Aufarbeitung des Roh-HCH fielen daneben noch Gammaölrückstände an, die z.T. verkauft wurden. α -Kristalle und δ -Paste, die bei der Lindanproduktion als Abfall entstehen, wurden durch thermische Zersetzung zu 1,2,4-Trichlorbenzol und Chlorwasserstoff umgesetzt (Bürgerschaft Hamburg, 1985). Zur Reinigung des Chlorwasserstoffs wurde Paraffinöl eingesetzt (Bürgerschaft Hamburg, 1985), dessen Verunreinigungen in Tabelle 68 dargestellt sind.

Chlorbenzol	0,43 %
Summe Dichlorbenzole	0,90 %
1.2.3 Trichlorbenzol	0,26 %
1.2.4 Trichlorbenzol	0,80 %
1.3.5 Trichlorbenzol	0,19 %
Summe Trichlorbenzole	1,25 %
Summe Tetrachlorbenzole	0,08 %
Pentachlorbenzol	< 10 ppm
Hexachlorbenzol	< 10 ppm

Tabelle 66: Inhaltsstoffe des verunreinigten Paraffinöls, Analyse vom 7.9.1984 (ERGO, 1984)

Bei der thermischen Zersetzung der Abfallisomere (α , β , δ , ϵ) entstehen als Abfälle Zersetzerückstände und -kohle (Bürgerschaft Hamburg, 1985; Sievers und Friesel, 1988). Zersetzerückstände sind sauer und fest und bestehen überwiegend aus HCH. Sie enthalten ca. 4,7 % PCDD, davon <500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 2,3,7,8-Cl₄DD (Grüneberg, 1984). Die Analysenergebnisse einer Zersetzerkohlen-Probe sind in Tabelle 67 wiedergegeben.

Alpha-HCH	510 ppm
Beta-HCH	19 ppm
Gamma-HCH	26 ppm
Delta-HCH	125 ppm
1.2.3 Trichlorbenzol	1,6 %
1.2.4 Trichlorbenzol	9,5 %
1.3.5 Trichlorbenzol	0,4 %
Summe Trichlorbenzole	11,5 %
Summe Tetrachlorbenzole	2,8 %
Pentachlorbenzol	0,4 %
Hexachlorbenzol	0,05 %

Tabelle 67: Verunreinigungen in Zersetzerkohle, Analyse vom 7.9.1984 (ERGO, 1984)

Das Tetrachlorbenzol technisch, der Destillationsrückstand des Tetraöls, wurde z.T. verkauft, z.T. aber auch als Abfall deponiert. Auch Tetrachlorbenzol technisch erwies sich als dioxin-kontaminiert (Bürgerschaft Hamburg, 1985). Während der Trichlorphenolatherstellung fällt zusammen mit chlorierten Anisolen das 2,3,7,8-Cl₄DD als Nebenprodukt an (Bürgerschaft Hamburg, 1985). Chloranisole sind flüssig oder pastös und bestehen aus chlorierten Anisolen, Phenolen und Benzolen. Der 2,3,7,8-Cl₄DD-Gehalt liegt vermutlich unter 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Grüneberg, 1984). Die 2,4,5-T-Säure wird mit Trichlorbenzol gereinigt. Destilliert man von der

entstehenden Mutterlauge das Lösungsmittel Trichlorbenzol ab, so erhält man die sogenannte R-Säure (Rückstands-Säure), in der das Cl₄DD überwiegend verbleibt (Bürgerschaft Hamburg, 1985). R-Säure ist pastös und vermutlich alkalisch. Sie besteht aus chlorierten Phenoxy Säuren, Anisolen, Phenolen und Benzolen. Der Gehalt an 2,3,7,8-Cl₄DD liegt zwischen 10 und 80 mg/kg, wobei diese Menge sehr wahrscheinlich mehr als 50 % des Gesamt-Cl₄DD-Gehaltes ausmacht (Grüneberg, 1984; Bürgerschaft Hamburg, 1985). Zwischen Ende 1970 und Mitte 1972 wurde die bei der T-Säure-Produktion anfallende, Cl₄DD-haltige Mutterlauge in die thermische Zersetzung zurückgeführt (vgl. Abbildung 5). Dadurch wurden die Abfälle (Zersetzerrückstände und -kohle) nachweislich mit Cl₄DD kontaminiert (Bürgerschaft Hamburg, 1985). Das bei der 2,5-Dichlorphenol-Herstellung anfallende 2,7-DCDD verblieb nach der destillativen Abtrennung des Produktes im Sumpf. Dieser wurde zusammen mit den Destillationsrückständen der 2,5-Dichlor-4-bromphenol-Herstellung entsorgt (Bürgerschaft Hamburg, 1985). Die HCH-Gehalte von Bleicherde (verbrauchte Filter und Aufsaugmassen) sind in Tabelle 68 aufgelistet.

Alpha-HCH	41 ppm
Beta-HCH	10 ppm
Gamma-HCH	11 ppm
Delta-HCH	11.000 ppm → 1,1 %

Tabelle 68: HCH-Gehalte von Bleicherde (verbrauchte Filter und Aufsaugmassen), Analyse vom 7.9.1984 (ERGO, 1984)

Tabelle 69 gibt Auskunft darüber, wo die Sonderabfälle des Werkes Hamburg-Moorfleet (Firma Boehringer) entsorgt wurden.

Tabelle 69: Verbleib von Abfällen aus dem Werk Moorfleet (Bürgerschaft Hamburg, 1985)

a) innerhalb Hamburgs

- zwischen 1964 und 1967 wurden mindestens 2 000 t Sondermüll auf der Deponie an der *Müggelburger Straße* entsorgt:

Abfallart	Menge (t)
Zersetzerückstände und -kohle	mind. 600
Anisole	mind. 260
Delta-Paste	mind. 700
Tetrachlorbenzol technisch	300
R-Säure	127
Insgesamt	mind. 1987

- zwischen 1968 und 1972 wurden ca. 5 600 t Sonderabfälle auf die Deponie *Georgswerder* verbracht:

Abfallart	Menge (t)	Art der Deponierung
Zersetzerückstände und -kohle	1 750	in geschlossenen Fässern
Saures Paraffinöl	325	lose in Spezialfahrzeugen
Tetrachlorbenzol technisch	3 375	lose in Spezialfahrzeugen
Anisole	325	zusammen mit Rückständen aus therm. Zersetzung
Insgesamt	5 610	

b) außerhalb Hamburgs

- zwischen 1972 und 1975 wurden ca. 7 400 m³ "Allgemeiner Müll" auf der Deponie *Seevetal* entsorgt.
- im Jahre 1982 wurden 21 t Zersetzerückstände auf die Deponie *Schöneberg (DDR)* verbracht.
- zwischen 1969 und 1972 wurden ca. 2 000 t Sondermüll (Rückstände aus der Bromo-phos- und T-Säure-Produktion, Deltapaste, Anisole) auf der Deponie *Gerolsheim, Pfalz*, abgelagert.
- zwischen 1973 und 1982 wurden ca. 4 300 t Sondermüll auf der Deponie *Hoheneggelsen, Hildesheim*, abgelagert:

Abfallart	Menge (t)	Jahr
Delta-Paste	ca. 1 000	1973 bis 1979

Zersetzerrückstände	ca. 700	1973 bis 1979
Tetrachlorbenzol technisch	ca. 1650	1976,1978/79,1982
Anisole	113	1973
R-Säure	110	1974 bis 1976
Destillationsrückstände aus der Bromophos-Produktion	ca. 730	1973 bis 1975
Insgesamt	ca. 4 300	

- zwischen 1972 und 1976 wurden ca. 800 t Sondermüll auf der Deponie *Malsch bei Heidelberg* entsorgt:

Abfallart	Menge (t)	Jahr
Delta-Paste	ca. 350	1973/74, 1976
Gammaöl-Rückstände	ca. 140	1973/74, 1976
Zersetzerrückstände	107	1974
R-Säure	37	1974
Destillationsrückstände aus der Bromophos-Produktion	mind. 160	1972 bis 1974
Insgesamt	ca. 800	

- zwischen 1973 und 1982 wurden mind. 1 200 t Sondermüll in die Deponie *Herfa-Neurode, Hessen*, eingebaut:

Abfallart	Menge (t)	Jahr
Delta-Paste	ca. 400	1976/77, 1981/82
Gammaöl-Rückstände	46	1973
Zersetzerrückstände	ca. 530	1976/77, 1981/82
Destillationsrückstände aus der Bromophos-Produktion	212	1975
Insgesamt	mind. 1 200	

Schulze und Weiser (1983) schätzen die bei der Herstellung von Lindan und Aufarbeitung der Abfallisomere angefallene Menge an CKW-Rückständen auf ca. 2 000 t/a (bezieht sich auf Firma Boehringer in Hamburg).

Im Werk Gernsheim hat die Firma Merck in den Jahren 1955 bis 1972 Lindan hergestellt. Die dabei anfallenden Abfallisomere (α , β , δ , ϵ) wurden zunächst auf offenen Halden innerhalb des Betriebsgeländes abgelagert. Ca. 85 000 t, der Hauptteil der HCH-Abfälle, wurden auf dem Werksgelände deponiert und größtenteils überbaut (Brüne, 1979). Ein Teil der Abfälle wurde auch in die ehemalige Sondermülldeponie Sprendlingen bei Bad Kreuznach verbracht (Kampe, 1979, 1983a). Zeitweise wurden die Abfallisomere bei Merck über ein ähnliches Verfahren wie in Hamburg zu Trichlorbenzol umgewandelt. Die Abfälle aus diesem Prozeß wurden offensichtlich überwiegend in die Unter-Tage-Deponie Herfa-Neurode eingebaut. Ein wesentlich geringerer Teil ist auf die ehemalige Deponie Sprendlingen gelangt (vgl. Kapitel 9.1) (Hess. Minister AUS, 1985; Hess. Minister UE, 1986).

Ein weiteres Kontaminationsgebiet sind die ehemaligen Rieselfelder bei Weiterstadt, auf denen von 1946 bis 1952 Abwässer der Firma Merck, Darmstadt, und der Stadt Darmstadt ver-

rieselt wurden. Später kam nur städtisches Abwasser zur Anwendung (Brüne, 1979; Hess. Minister AUS, 1985; Hess. Minister UE, 1986).

Bisher war man davon ausgegangen, daß Abfälle aus der Lindanproduktion keine PCDD und PCDF enthielten. In neueren Untersuchungen (Abfälle aus Gernsheim) konnte jedoch festgestellt werden, daß auch diese Abfälle PCDD und PCDF enthalten, wenngleich das 2,3,7,8-Cl₄DD immer unter der Nachweisgrenze lag (Hess. Minister AUS, 1985; Hess. Minister UE, 1986; NATO, 1988b; Fiedler und Hutzinger, 1989).

Sievers und Friesel (1988) konnten zeigen, daß bestimmte Kontaminationsmuster, wie zum Beispiel die relative HCH-Isomerenzusammensetzung in einem Boden oder Abfall, Rückschlüsse auf die Quelle der Verunreinigung zulassen. Sie untersuchten Bohrkernproben aus der Hamburger Deponie an der Müggenburger Straße (Tabelle 70).

Tabelle 70: Maximale Gehalte an chlororganischen Verbindungen in Bohrkernproben aus der Deponie Müggenburger Straße (Sievers und Friesel, 1988)

	Konzentration	Dimension
Summe HCH	182 000	mg/kg
Chlorbenzole	13 900	mg/kg
Chlorphenole	330	mg/kg
2,3,7,8-Cl ₄ DD	200	µg/kg
Summe PCDD	2 120	µg/kg
Summe PCDF	1 550	µg/kg

Durch die relativen Isomeregehalte konnten zwei Arten von Abfällen unterschieden werden. Im einen überwog der α -HCH-Anteil, im anderen der δ -HCH-Anteil. Ersterer zeigte eine gute Übereinstimmung der Isomerenverhältnisse mit den sogenannten Zersetzerückständen und teilweise mit der Zersetzerkohle. Der Abfall mit überwiegendem δ -HCH-Gehalt war dagegen in der Isomerenzusammensetzung identisch mit der Delta-Paste (Abbildung 77).

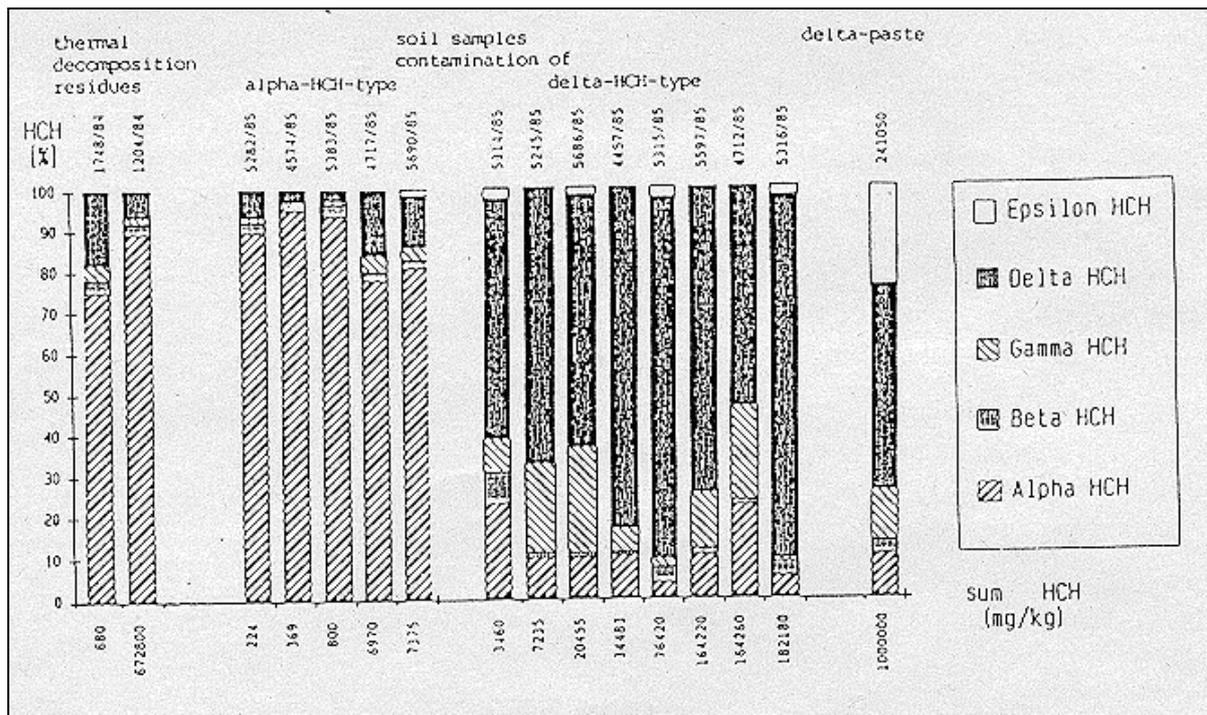


Abbildung 77: Isomerenverteilung in Proben aus der Deponie Mügenburger Straße (epsilon-HCH-Anteil beinhaltet auch weitere, nicht identifizierte HCH-Isomere) (Sievers und Friesel, 1988)

In den Abfällen vom α -Typ (Zersetzerrückstände) wurden die in Abbildung 78 dargestellten Verteilungen für chlorierte Benzole und Phenole gefunden, wobei die Chlorbenzole überwiegen.

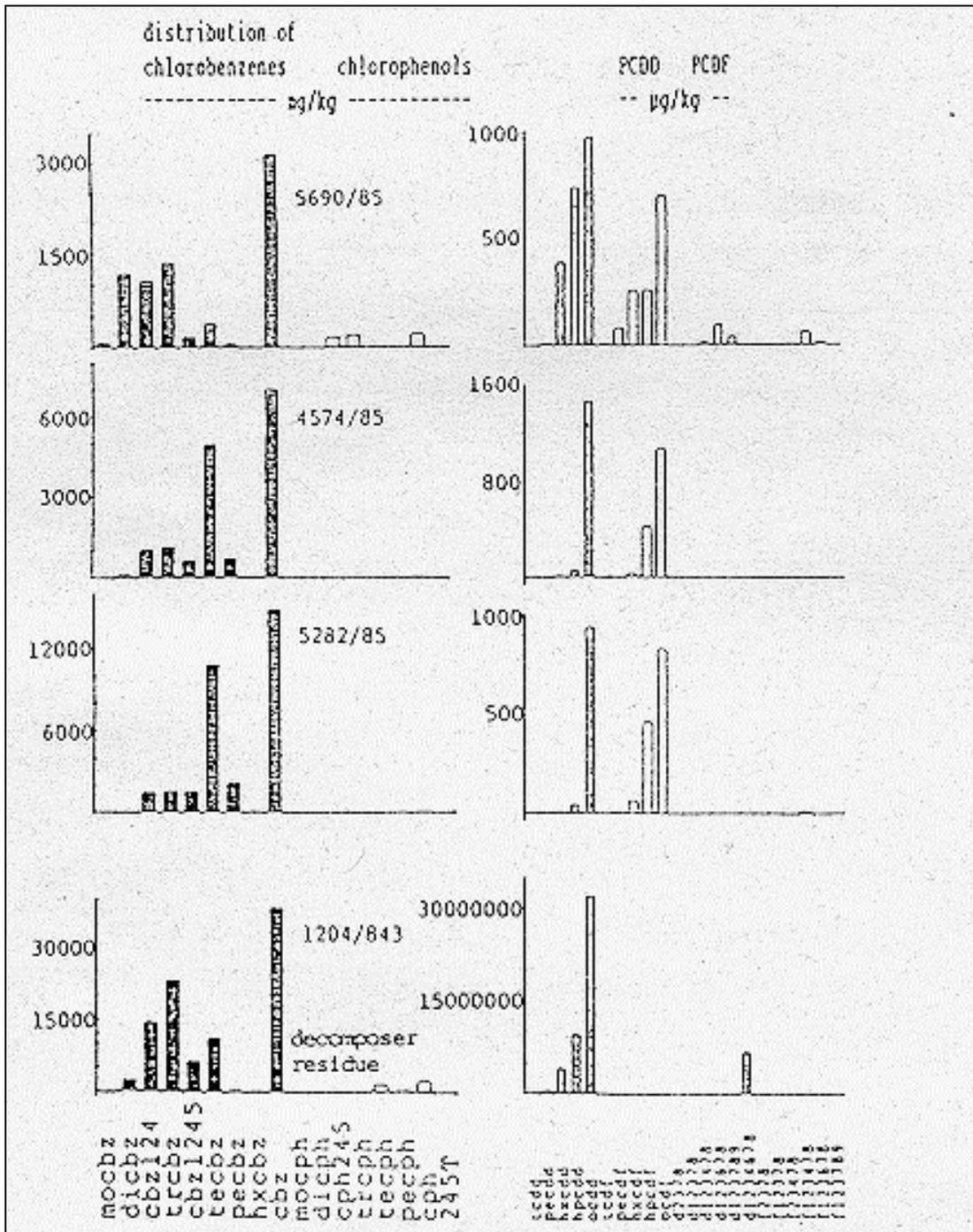


Abbildung 78: Verteilungen von chlorierten Benzolen und Phenolen in Abfällen vom α -Typ aus der Deponie Müggener Straße (Sievers und Friesel, 1988)

Innerhalb der Benzole waren die Tetrachlorbenzole am stärksten vertreten, wobei das 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (welches bei der Produktion von 2,4,5-T Verwendung findet) eine geringere Rolle spielte. Da die gefundenen Chlorbenzolgehalte die in Zersetzungsrückständen zu erwartenden Konzentrationen überstiegen und weil die Zersetzungsrückstände überwiegend Trichlorbenzole enthalten, ist davon auszugehen, daß neben Zersetzungsrückständen auch andere Abfälle, möglicherweise Rückstände aus der Tetrachlorbenzolherstellung mitabgelagert wurden. Im zweiten Hauptabfalltyp (δ -Paste) waren wiederum die Chlorphenol-Gehalte wesentlich niedriger als die der Chlorbenzole (Abbildung 79).

Tabelle 71: Maximalwerte für Organochlorverbindungen (Sievers und Friesel, 1988)

	"Kirchsteinbeck"	"Ochsenwerder Landscheideweg"	Dimension
Summe HCH	3,8	9 140	mg/kg
Chlorbenzole	35,9	590	mg/kg
Chlorphenole	111	7,2	mg/kg
2,4,5-T	24,6	n.a.	mg/kg
2,3,7,8-Cl ₄ DD	2,8	0,9	µg/kg
Summe PCDD	34,9	283	µg/kg
Summe PCDF	32,3	208	µg/kg

"Kirchsteinbeck" ist eine Mülldeponie. HCH ist hier sehr unbedeutend, während Chlorphenole, insbesondere das 2,4,5-Trichlorphenol, dominieren. Wahrscheinlich wurden hier Abfälle aus der 2,4,5-T-Produktion abgelagert. Sieht man sich die Isomerenverteilung für den "Ochsenwerder Landscheideweg" (Abbildung 80) an, so erkennt man, daß es sich bei dieser Kontamination um Abfälle aus der Lindanproduktion handelt (α -Typ). Die α -HCH-Gehalte sind am höchsten, gefolgt vom β -HCH.

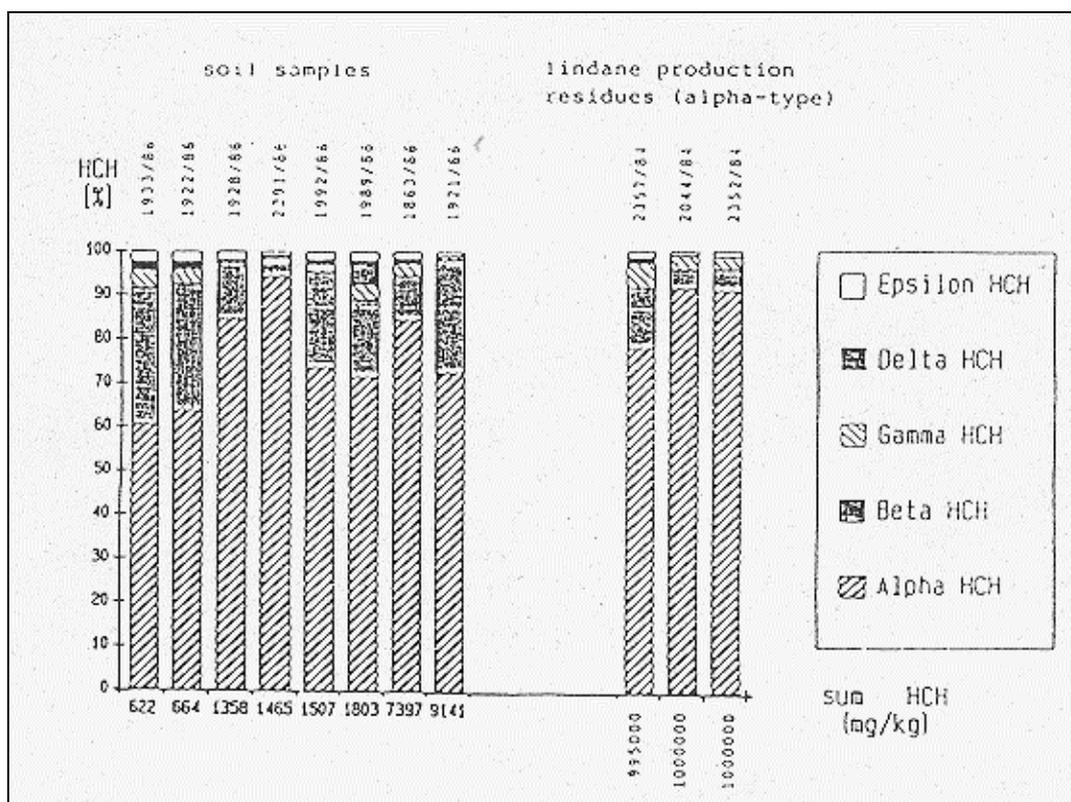


Abbildung 80: Isomerenverteilung für den Ochsenwerder Landscheideweg (Sievers und Friesel, 1988)

In einem weiteren Kontaminationsgebiet in Hamburg ("Moorfleeter Brack") wurden bis in die frühen 60er Jahre Abfälle abgelagert (Tabelle 72).

Tabelle 72: Maximale Gehalte an chlororganischen Verbindungen in Proben aus der Kippe Moorfleeter Brack (Sievers und Friesel, 1988)

	Konzentration	Dimension
Summe HCH	211 200	mg/kg
Chlorbenzole	5 890	mg/kg
Chlorphenole	330	mg/kg
2,4,5-T	2 700	mg/kg
Trichloranisole	860	mg/kg
2,3,7,8-Cl ₄ DD	874	µg/kg
Summe PCDD	1 014	µg/kg
Summe PCDF	215	µg/kg

Wie Abbildung 81 zu entnehmen ist, sind hier im wesentlichen zwei Abfalltypen zu unterscheiden.

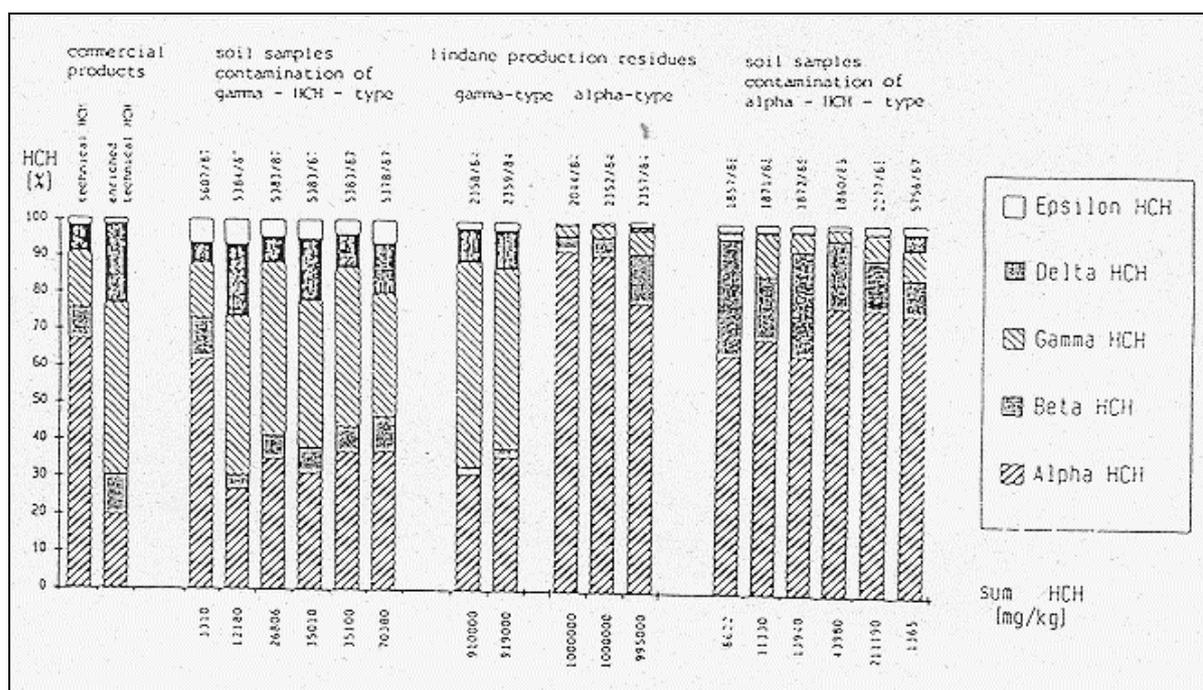


Abbildung 81: Isomerenverteilung für den Moorfleeter Brack (Sievers und Friesel, 1988)

Bei dem einen Abfall bestehen 40 % des HCH-Gehalts aus dem γ -Isomer, 30 % aus dem α -Isomer und geringere Anteile aus den übrigen Isomeren. Ähnliche Verteilungen finden sich sowohl in Rückständen aus der Lindanproduktion (γ -Typ) als auch im angereicherten HCH, welches früher als Produkt verkauft wurde (vgl. Kapitel 1.1 und Tabelle 2). Betrachtet man nur die Verteilung anderer Kontaminanten (Abbildung 82), so sieht man, daß in einer Probe hohe 2,4,5-T- und Trichloranisol-Gehalte gemessen wurden.

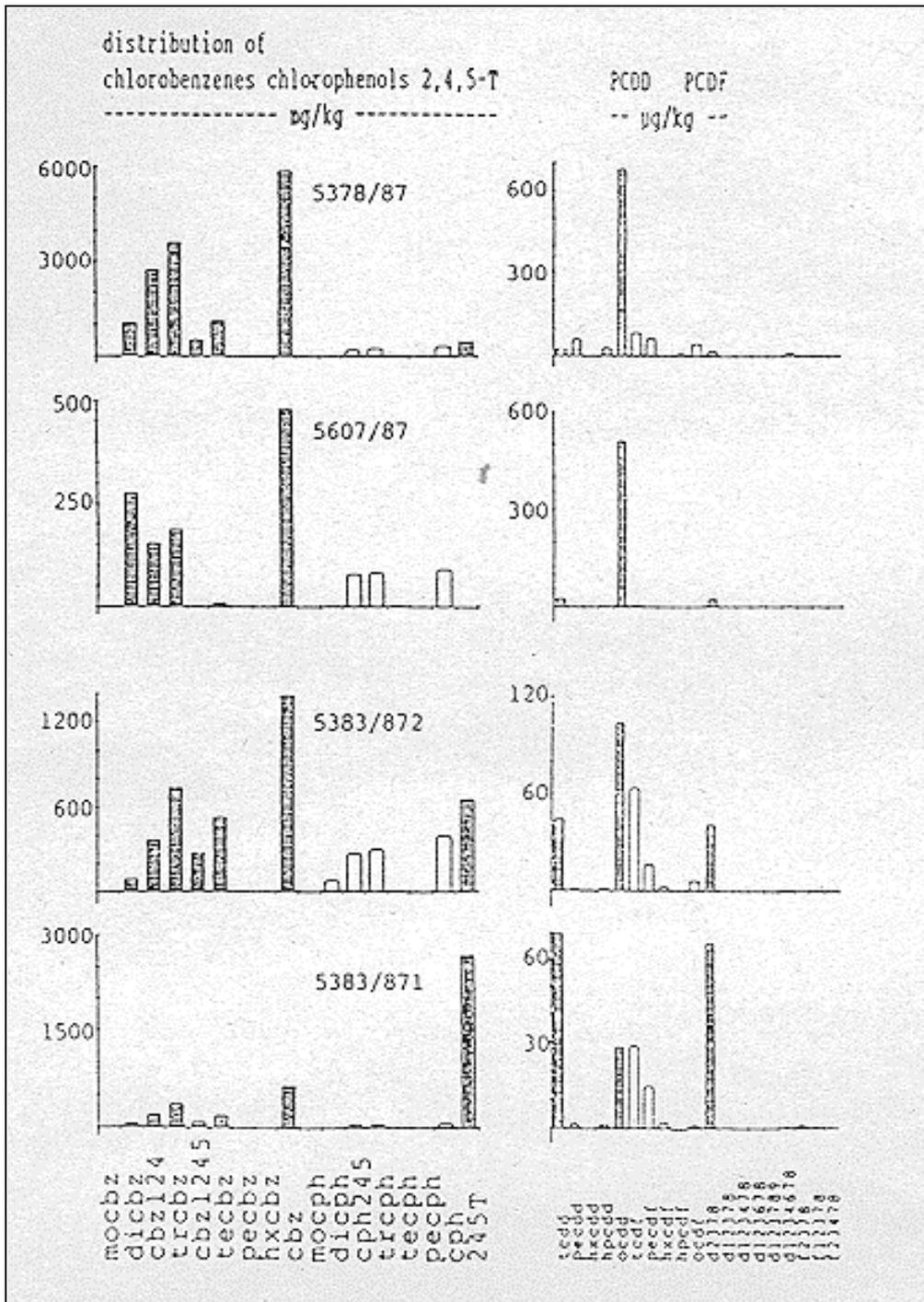


Abbildung 82: Verteilungen von chlorierten Benzolen und Phenolen sowie von PCDD/PCDF in Abfällen vom γ -Typ aus der Kippe Moorfleeter Brack (Sievers und Friesel, 1988)

Demersprechend war auch die 2,3,7,8-Cl₄DD-Konzentration stark erhöht. Diese Beimischung von Abfällen aus der 2,4,5-T-Produktion legt die Vermutung nahe, daß die Kontaminationen vom γ -Typ durch Produktionsrückstände und nicht durch das kommerzielle Produkt (angereichertes HCH) hervorgerufen wurden.

Beim zweiten Abfall-Typ (α -Typ) macht das α -HCH 60-80 % des HCH-Gehaltes aus. Wie schon beim "Ochsenwerder Landscheideweg" kommen hierfür Produktionsrückstände aus der Lindanproduktion vom α -Typ in Frage.

11.3 Mobilität

Informationen über das Verflüchtigungsverhalten der HCH-Isomere sind Kapitel 9.2.1 zu entnehmen.

Wie Bodenuntersuchungen aus den Räumen Gernsheim und Spremlingen gezeigt haben, rührten die beobachteten HCH-Konzentrationen eindeutig von windverfrachtetem Deponiematerial her. Dabei sind sowohl partikulärer Transport als auch Ausgasung denkbar (Brüne, 1979; Kampe, 1979, 1983a). Diese Befunde werden durch Luft- und Regenwasseranalysen aus den genannten Gebieten bekräftigt (Selenka und Eckrich, 1983) (vgl. Kapitel 4 und Tabelle 12).

Da die in Deponien auftretenden Sickerwässer häufig stark organisch belastet sind, ist es wichtig zu wissen, ob damit eine Erhöhung der HCH-Löslichkeit einhergeht. Die bisher beschriebenen Studien (vgl. Kapitel 9.2.2 und 9.2.3) konnten keinen Einfluß des DOC auf die Lindanlöslichkeit bzw. auf seine Adsorption und sein Auswaschverhalten beobachten. Peiffer und Pecher (1988) zeigten dagegen, daß sich sowohl γ -HCH als auch, in erhöhtem Maße, α -HCH in Sickerwässern besser lösen als in destilliertem Wasser. Der DOC des Sickerwassers betrug bei diesen Versuchen 5,4 g/l und bestand überwiegend aus ziemlich stabilen, langkettigen Säuren und aromatischen Verbindungen (Kompostsickerwasser). Wie die Abbildungen 83 und 84 verdeutlichen, war die α -HCH-Löslichkeit im Sickerwasser um etwa Faktor 2 bis 2,5 erhöht im Vergleich zum destillierten Wasser. Beim γ -HCH war der beobachtete Effekt etwas geringer (Faktor 1,5).

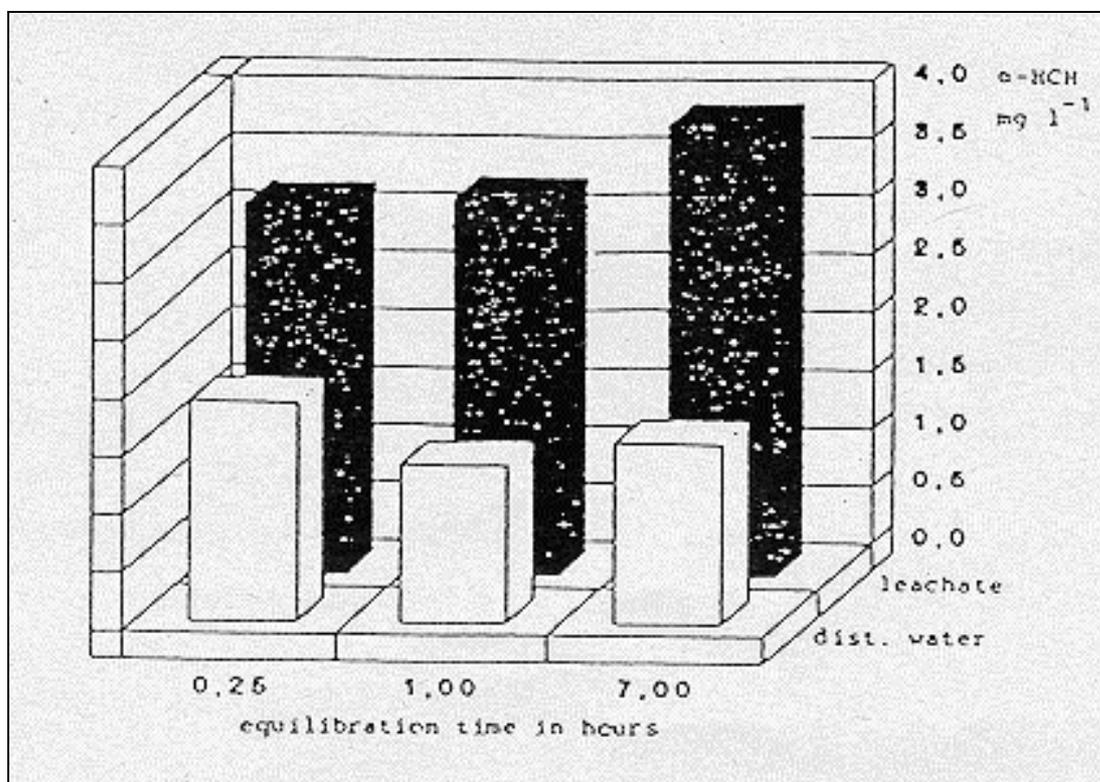


Abbildung 83: Löslichkeit von α -HCH (mg/l) in Sickerwasser (schwarze Balken) und destilliertem Wasser (weiße Balken) (Peiffer und Pecher, 1988)

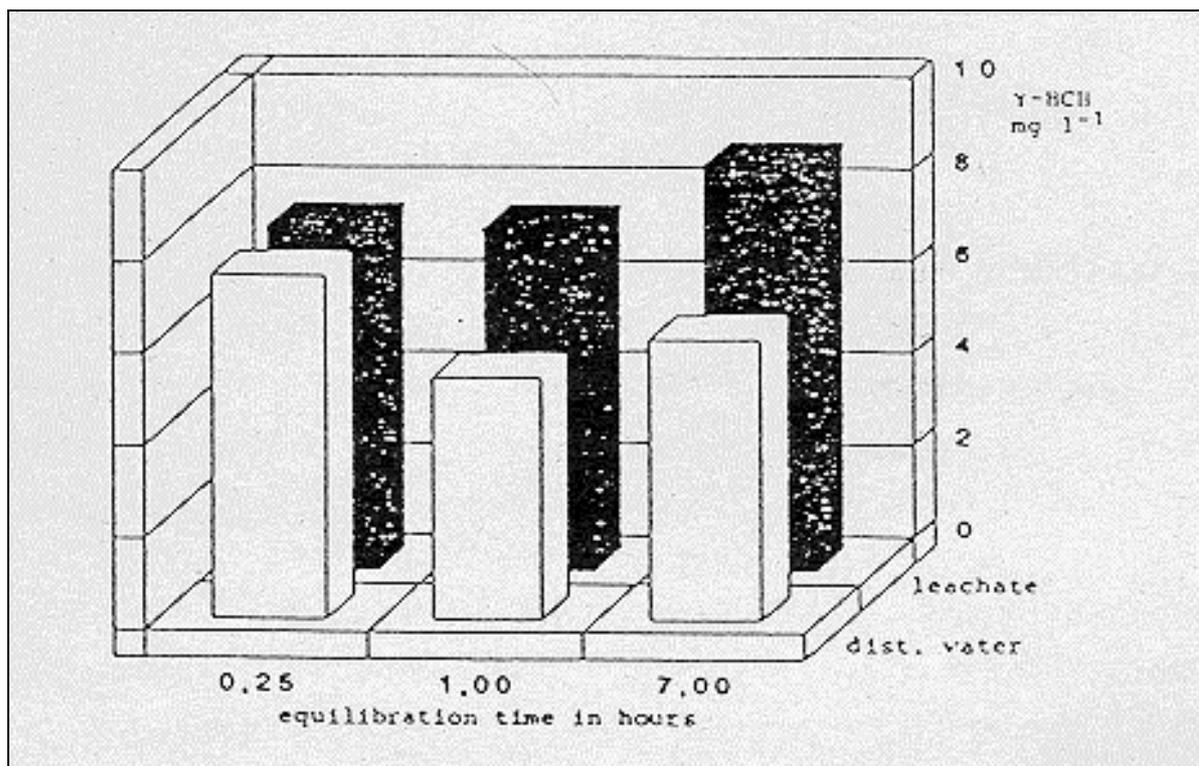


Abbildung 84: Löslichkeit von γ -HCH (mg/l) in Sickerwasser (schwarze Balken) und destilliertem Wasser; (weiße Balken) (Peiffer und Pecher, 1988)

In der Gemischtmülldeponie Georgswerder, Hamburg, konnten an einem Leichtstoffabscheider folgende Verteilungskoeffizienten zwischen öliger und wäßriger Phase bestimmt werden (Götz, 1985):

	log K (Okt. 83)	log K (Dez. 83)
α -HCH	6,4	4,6
β -HCH	6,3	5,0
γ -HCH	4,8	4,7
δ -HCH		4,9

Damit waren die Konzentrationen der einzelnen Isomere in der Ölphase ca. 40 000 ($\log K = 4,6$) bis 2 500 000mal ($\log K = 6,4$) höher als in der wäßrigen Phase. Die genauen Konzentrationen der HCH-Isomere in den verschiedenen Phasen sind Tabelle 65 zu entnehmen, wobei in dieser Tabelle verschiedene Probennahmestellen berücksichtigt sind.

Einige Studien beschäftigen sich mit der Sorption und Mobilität von Lindan in Hausmüll (Schneider et al., 1981; Herklotz, 1985; Spillmann, 1986). Der Müll wurde aus einem reinen Wohngebiet der Stadt Braunschweig bezogen (wenig Gewerbemüll, nahezu frei von Asche und Kleingartenabfällen). In Großlysimetern sollte der Einfluß unterschiedlicher Deponietypen untersucht werden:

- Großlysimeter 1: Hausmüll ohne Vorbehandlung, hochverdichtet in Schichten von 2 m Mächtigkeit im Abstand von ca. 1 bis 1 1/2 Jahren eingebaut, Zwischenabdeckung mit ca. 10 cm Boden (schluffhaltiger Sand).
- Großlysimeter 2: Hausmüll wie Großlysimeter 1, Mischung unter Zusatz von Wasser (200 l je 5 t Müll), hochverdichteter Einbau in Lagen von ca. 0,4 m Dicke im Abstand von ca. 4 Monaten, ohne Erdabdeckung, gezielte Zugabe von Chemikalien in der 7. und 10. Lage.
- Großlysimeter 3: Hausmüll wie Großlysimeter 1 und 2, Mischung mit einwohnergleichen Klärschlammengen (Müll : Schlamm = 2 : 1), hochverdichteter Einbau, ohne Erdabdeckung.
- Großlysimeter 4: Hausmüll-Klärschlamm-Mischung wie Großlysimeter 3, hochverdichteter Einbau entsprechend Großlysimeter 1 in Schichten von ca. 2 m Höhe und ca. 10 cm Zwischenabdeckung (Boden).
- Großlysimeter 5: Hausmüll-Klärschlamm-Mischung wie Großlysimeter 3 und 4, jedoch locker zur Rotte auf luftdurchlässigem Untergrund aufgesetzt, Absiebung nach der Rotte, hochverdichteter Einbau der Siebreste, Aufbau der nächsten Rotte auf den hochverdichteten Siebresten.
- Großlysimeter 6: Rottende Hausmüll-Klärschlamm-Mischung wie Großlysimeter 5, jedoch hochverdichteter Einbau des gesamten Materials nach der Rotte, Aufbau einer neuen Rotte auf dem hochverdichteten Material, Zugabe von Chemikalien in die 2. und 3. Rotte.
- Großlysimeter 7: Hausmüll ohne Vorbehandlung, Einbau in Schichten von ca. 50 cm Mächtigkeit gemeinsam mit einwohnergleichen, linsenförmigen Schlamm Massen von 0,1 bis 0,2 t, ohne Erdzwischenabdeckung.
- Großlysimeter 8: Abfälle wie Großlysimeter 7, jedoch hochverdichteter Einbau in Schichten von 2 m Mächtigkeit im zeitlichen Abstand von 1 bis 1 1/2 Jahren, Zwischenabdeckung mit ca. 10 cm Boden.
- Großlysimeter 9: Typ 1, erste Schicht von 1,80 m Höhe mit hoher Zugabe von Chemikalien im oberen Drittel.
- Großlysimeter 10: Typ 6, rottende Schicht von 1,80 m Anfangshöhe, hohe Zugabe von Chemikalien (im Oktober 1981 ausgebaut und hochverdichtet auf dem Großlysimeter 6 aufgebaut).

Der Aufbau eines solchen Lysimeters ist in Abbildung 85 dargestellt.

Lysimetertyp	Entnahmeort der Hausmüllproben	Glühverlust 105 – 650 °C %	Leicht abbaubare org. Substanz (AOS) berechnet als C %	Gesamt- kohlen- stoff %
1	1. Baustufe	46,2	20,3	27,9
	2. Baustufe	59,6	25,8	31,6
	3. Baustufe	51,0	22,3	33,1
4	1. Baustufe	26,1	9,6	12,3
	2. Baustufe	27,8	8,7	15,7
	3. Baustufe	40,7	14,4	22,0
5	2. Baustufe (unten)	30,6	9,4	16,7
	2. Baustufe (oben)	26,2	6,1	15,7

Tabelle 73: Müllanalysen nach Ausbau der Lysimeter (Spillmann, 1986)

Nach dem Abzentrifugieren wurden 15 ml des Überstands abpipettiert, 10 ml davon analysiert, und für Desorptionsstudien erneut 15 ml Wasser zugegeben und geschüttelt. Zum Teil wurde dieser Desorptionschritt mehrmals wiederholt. Die Beschreibung des Sorptionsverhaltens erfolgte anhand der ermittelten K- und 1/n-Werte der Freundlich-Gleichung (vgl. Kapitel 9.2.2) und der jeweiligen mittleren Ad- und Desorptionsraten bzw. Verteilungskoeffizienten (Tabellen 74 und 75).

Entnahmeort der Hausmüllproben	Freundlich-Konstanten		Korr.- Koeff. r	Adsorbierter Anteil in: %	Desorbierter Anteil nach 1. Desorptions- schritt in: %
	K	1/n			
Lysimeter 4					
1. Baustufe	149,79	0,96	0,999	93,9	4,2
2. Baustufe	144,08	0,91	0,997	93,8	3,8
3. Baustufe	184,49	0,95	0,998	95,1	3,1
Lysimeter 5					
2. Baustufe, oben	154,19	0,85	0,999	94,7	3,8
2. Baustufe, unten	201,11	0,94	0,998	95,6	2,6

Tabelle 74: Konstanten der Freundlich-Gleichung, Korrelationskoeffizienten sowie prozentuale Desorption von Lindan an einer staubfein-gemahlene Hausmüll-Klärschlamm-Mischung unterschiedlicher Deponietechnik (Spillmann, 1986)

Entnahmeort der Hausmüllproben	Adsorbierter Anteil in:		Desorbierter Anteil nach 1. Desorptionsschritt in:		
	K_d -Werte	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
Lysimeter 1					
1. Baustufe	186,37	189,81	94,9	6,92	3,6
2. Baustufe	177,35	189,32	94,7	6,69	3,5
3. Baustufe	150,68	187,55	93,8	6,35	3,4
Lysimeter 4					
1. Baustufe	135,66	186,26	93,1	8,39	4,6
2. Baustufe	152,73	187,71	93,9	8,04	4,3
3. Baustufe	192,84	190,14	95,1	6,58	3,5
Lysimeter 5					
2. Baustufe, oben	154,06	187,80	93,9	7,56	4,0
2. Baustufe, unten	193,25	190,16	95,1	6,29	3,3

Tabelle 75: Adsorptions-Desorptionsverhalten von Lindan an drei staubfein-gemahlene Abfallproben bei gleicher Ausgangskonzentration von 200 $\mu\text{g/g}$ (Spillmann, 1986)

Für Lindan nahm die Adsorption mit steigender Gleichgewichtskonzentration linear zu ($1/n$ nahe 1). Bezüglich der prozentualen Adsorption von Lindan an den einzelnen Lysimetervarianten konnten keine wesentlichen Unterschiede registriert werden. Auffällig ist das vergleichsweise hohe Adsorptionsvermögen der Lysimeter 4 und 5 im Vergleich zum Lysimeter 1, obwohl erstere geringere Gehalte an organischer Substanz aufweisen (vgl. Tabelle 73). Dies deutet darauf hin, daß die Adsorption nicht nur von der Quantität, sondern ebenfalls von der Qualität bzw. dem Zersetzungsgrad des organischen Materials abhängig ist. Vermutlich war der, den Lysimetern 4 und 5 zudotierte Klärschlamm für die erhöhte Adsorption verantwortlich, wie vergleichende Untersuchungen am Klärschlamm alleine zeigten. Beim ersten Desorptionsschritt wurde für Lindan an dem verwendeten Hausmüllmaterial eine recht einheitliche Desorptionsrate erzielt. In Abbildung 86 sind die Desorptionssummenkurven für Lindan an Proben aus den Lysimetern 4 und 5 nach zehn Desorptionsschritten dargestellt. Wie die Kurvenverläufe zeigen, konnten bei jedem Desorptionsschritt nahezu äquivalente Mengen an Lindan desorbiert werden. Aus Lysimeter 5 wurden dabei insgesamt 30,2 % desorbiert, während es bei Lysimeter 4 nur 20,9 % waren. Dies verdeutlicht die umgekehrte Beziehung zwischen dem Desorptionsverhalten und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff.

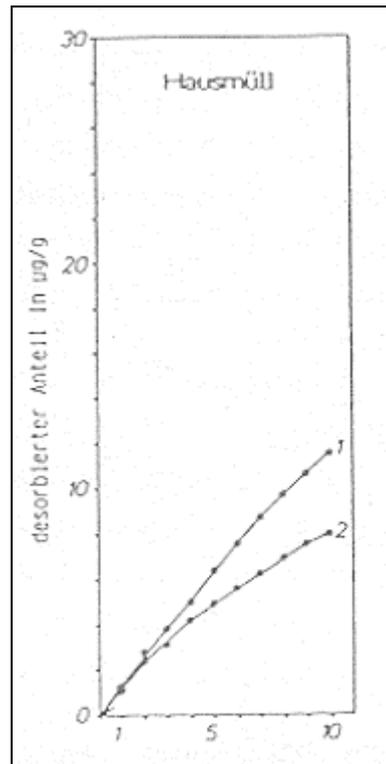


Abbildung 86: Desorptionssummenkurven für Lindan an verschiedenen Hausmüllproben unterschiedlicher Deponietechnik bei einer Ausgangskonzentration von 4 µg/ml = 40 µg/g (Herklotz, 1985)

- 1: Großlysimeter 5, 2. Baustufe oben**
2: Großlysimeter 4, 3. Baustufe

Für Perkolationsversuche im Labor wurde hammermühlengemahlene Material (<40 mm) aus den Großlysimetern in Glassäulen (Durchmesser 19 cm) gefüllt. Der Abfall wurde wassergesättigt und anschließend in jeweils 5 bzw. 10 cm dicken Schichten (1 600 bzw. 3 200 g nasser Abfall) in die Säulen eingebaut. Auf die Oberfläche wurde Quarzsand, der zuvor mit 200 mg Lindan kontaminiert worden war, aufgebracht. Insgesamt wurden extrem hohe Niederschlagsmengen von 500-1 000 mm in 2-4 Tagen simuliert, die portionsweise in 10*50 mm bzw. 10*100 mm appliziert und aufgefangen wurden. Der Fluß fand unter nahezu gesättigten Bedingungen statt. In Tabelle 76 sind die absoluten Lindangehalte im Perkolat nach 1 000 mm simulierten Niederschlags sowie das Retentionsvermögen dargestellt.

Entnahmeort der Hausmüllproben	mg Lindan im Perkolat nach 1000 mm Niederschlagssimulation		Retentionsvermögen in % der Ausgangskonzentration	
	5 cm	10 cm	5 cm	10 cm
Lysimeter 1 3. Baustufe	5,54	n. n.	97,2	100,0
Lysimeter 4 3. Baustufe	6,02	n. n.	96,9	100,0
Lysimeter 5 2. Baustufe, oben	5,47	n. n.	97,3	100,0

Tabelle 76: Migrationsverhalten von 200 mg Lindan durch 5- und 10-cm-Abfallschichten unterschiedlicher Deponietechnik (Spillmann, 1986)

Wie aus den Durchtrittssummenkurven ersichtlich ist (Abbildung 87), war für die verschiedenen Materialien kein wesentlicher Unterschied bezüglich der Durchtrittskonzentration festzustellen. Hier zeigt sich, daß eine weitere Steigerung der Niederschlagsmenge einen Anstieg der Durchtrittskonzentration zur Folge hätte.

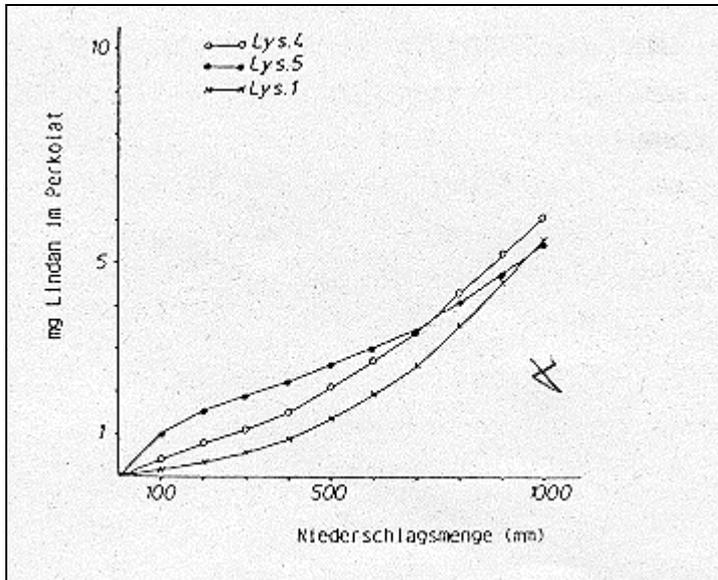


Abbildung 87: Durchtrittssummenkurven von Lindan durch anaerob (Lysimeter 1 und 4) und aerob (Lysimeter 5) abgelagerte Abfallschichten, bei einer Schichtdicke von 5 cm und einer simulierten Niederschlagsmenge von 1 000 mm. Verwendetes Abfallmaterial: Lysimeter 1 = 3. Baustufe; Lysimeter 4 = 3. Baustufe; Lysimeter 5 = 2. Baustufe oben (Spillmann, 1986)

Nach 1 000 mm Niederschlag verblieben in der 5 cm dicken Abfallschicht 97 % des eingesetzten Lindan, während bei der 10 cm Schicht kein Lindan im Perkolat nachgewiesen werden konnte. Die bisher dargelegten Ergebnisse beziehen sich lediglich auf gleiche Schichtdicke sowie gleich großes Abfallnaßgewicht (1 600 g, 3 200 g). Betrachtet man dagegen die Abfalltrockengewichte und die Lagerungsdichten, so ergibt sich bezüglich des Retentionsvermögens der verwendeten Abfallvarianten ein verändertes Bild. Aus Tabelle 77 geht hervor, daß in den Glassäulen recht unterschiedliche Abfalltrockengewichte vorlagen. Auf 100 g Trockenmasse bezogen, besaß der Hausmüll aus Lysimeter 1 das höchste Retentionsvermögen.

Lysimetertyp	Retentionsvermögen (mg)	Abfallgewicht/Säule naß trocken (105 °C) (g)	Lagerungsdichte (g/cm ³)	Wassergehalte *) (Vol%)	Retentionsvermögen bezogen auf 100 g Abfalltrockengewicht (mg)
Lysimeter 1	194,46	1600	0,39	72,9	34,85
Lysimeter 4	193,98	1600	0,53	60,0	25,83
Lysimeter 5	194,53	1600	0,64	47,6	21,31

Tabelle 77: Retentionsvermögen einer 5-cm-Abfallschicht gegenüber Lindan, bezogen auf das tatsächlich eingebaute Abfalltrockengewicht (Probenmaterial aus der 3. Baustufe der Lysimeter 1 und 4 und der 2. Baustufe des Lysimeters 5) (Spillmann, 1986)

Da Sorptions- und Mobilitätsstudien im Labor das Gefährdungspotential einer Chemikalie im Freiland meist unterschätzen, wurden mit den eingangs erwähnten Großlysimetern 2, 6 und 9 Freilandversuche durchgeführt. Je nach Einbauverfahren enthielten diese Lysimeter zwischen 45 und 60 t Hausmüll, der unzerkleinert eingebaut worden war. Lindan wurde den Lysimetern in unterschiedlicher Lage und Form zudotiert (Abbildung 88 und Tabelle 78).

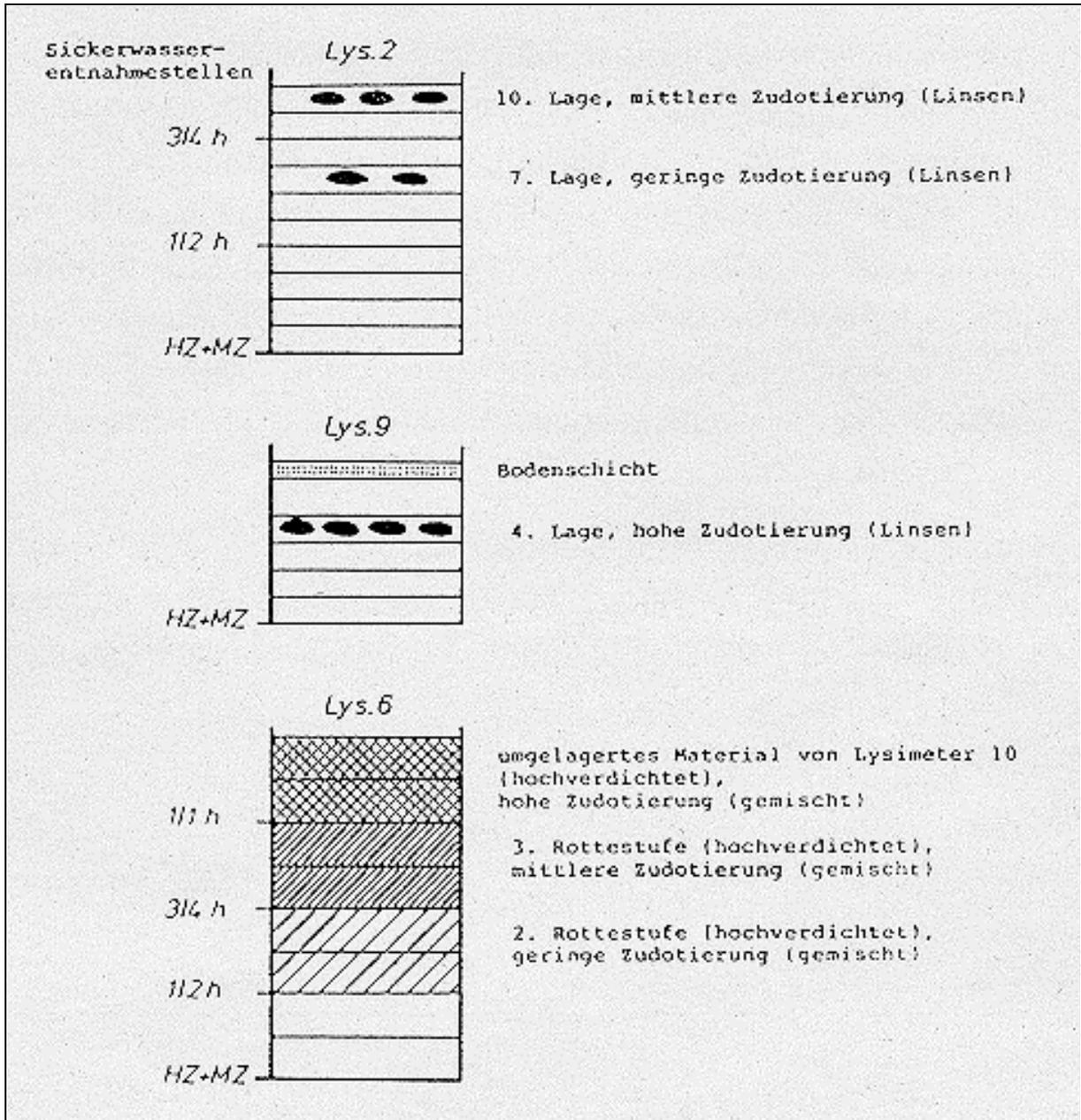


Abbildung 88: Lage des zudotierten Lindans sowie der Sickerwasserentnahmestellen in den Lysimetern 2, 6 und 9 ab Oktober 1981 (Spillmann, 1986)

Lysimetertyp	Datum der Schadstoffzudotierung	Ort und Art der Schadstoffzudotierung	unterlagernde unbelastete Abfallschicht	Zudotierung von Lindan (kg)
2	Juli 1978	7. Lage (in Linsen)	ca. 3 m	0,8
	Juli 1979	10. Lage (in Linsen)	ca. 4 m	1,6
9	November 1979	4. Lage (in Linsen)	ca. 1 m	10,0
6*)	Juli 1978	2. Rottestufe (gemischt)	ca. 1 m	0,8
	August 1979	3. Rottestufe (gemischt)		1,6
10**)	Februar 1980	1. Rottestufe (gemischt)	0 m	10,0

*) Durch die Aufbautechnik dieses Lysimeters (Mischung von Müll/Klärschlamm/Schadstoffen und nach Rotte Umlagerung und dünn-schichtiger hochverdichteter Einbau) besteht hier nur eine geringmächtige schadstoffunbelastete unterlagernde Müllschicht oberhalb des Basisablaufes (HZ + MZ) von ca. 1 m. Lage der Chemikalien sowie der Sickerwasserentnahmestellen sind in Abb. 73 dargestellt. Die einzelnen Aufbauphasen wurden in Abb. 5, Kap. 3.4 zusammenfassend abgebildet.

***) Das hoch mit Schadstoffen belastete Material wurde im Oktober 1981 ausgebaut und hochverdichtet auf Lysimeter 6 aufgebaut. Durch die Art der Schadstoffzudotierung und der Mischung des Materials bei der Umlagerung auf Lysimeter 6 besteht zwischen dem Material des Lysimeters 10 und der Entnahmestelle 1/1 h keine unbelastete Müllschicht.

Tabelle 78: Menge, Art und Datum der Zudotierung von Lindan in den Großlysimeter 2, 6 und 9 (Spillmann, 1986)

Im Sickerwasser des anaeroben Großlysimeters 9 mit einer unterlagernden Abfallschicht von ca. 1 m konnte Lindan in kaum signifikanten Konzentrationen festgestellt werden. Am Basisablauf des anaeroben Großlysimeters 2 war Lindan nur in einem 2- bis 4monatigen Zeitraum nach dem Einbau zu finden ($<0,01$ mg/l). Nach diesem ersten Auftreten war Lindan in dem untersuchten Zeitraum (bis 1981) nicht mehr nachzuweisen. Dieses trifft auch für den aeroben Großlysimeter 6 zu, wo Lindankonzentrationen $<0,02$ mg/l gemessen wurden. Aus diesen Teilergebnissen kann gefolgert werden, daß eine relativ geringmächtige unbelastete Abfallschicht das Rückhaltevermögen positiv beeinflusst.

Diese Aussage konnte für die Großlysimeter 2 und 9 bis zum Juni 1985 bestätigt werden, da an den Basisabläufen (HZ+MZ) Lindan nicht nachweisbar war. Dies ist insofern von Bedeutung, da beim Lysimeter 9 (10 kg Lindan) im Vergleich zum Lysimeter 2 (2,4 kg Lindan) eine weitaus höhere Pestizidmenge auf einer geringmächtigeren, unterlagernden Abfallschicht eingebaut wurde. Die Abfalltrockenmassen belaufen sich im Lysimeter 2 auf etwa 46 t (Dichte $>0,6$ t/m³) und im Lysimeter 9 auf ca. 15 t (Dichte 0,54 t/m³). Die abgeflossenen Sickerwassermengen lagen seit der Zudotierung des Lindan beim Großlysimeter 2 bei ca. 1 300 mm (entspricht 25 m³) und beim Großlysimeter 9 bei ca. 1 450 mm (entspricht 28 m³). Ein anderes Bild zeigte sich beim hoch mit Lindan belasteten Großlysimeter 6 (2,4 kg Lindan zuzüglich des verbliebenen Anteils des umgelagerten Großlysimeters 10 (vgl. Tabelle 78). Lindan war hier über einen Zeitraum von über drei Jahren (April 1982 bis Juni 1985) im Basisablauf in Konzentrationen zwischen 0,002 und 0,008 mg/l anzutreffen. Eine ansteigende Tendenz war nicht festzustellen. An der Entnahmestelle 1/1 h konnten demgegenüber etwas höhere Werte gemessen werden (0,003 bis 0,027 mg/l). Wie aus Abbildung 88 hervorgeht, kann beim Großlysimeter 6 nur der Bereich zwischen dem Basisablauf (HZ+MZ) und der Höhe 1/2 h als unbelastete Pufferzone (entspricht ca. 1 m Höhe mit 15 bis 16 t Abfalltrockenmasse) angesehen werden, da alle anderen Schichten mit Lindan belastet wurden. Da die Verlagerung bzw. der Austritt von Lindan entscheidend von der Wasserbewegung beeinflusst wird, sind die analysierten Lindankonzentrationen den Sickerwasserabflußmengen zugeordnet worden. Ein Teilstrich des Sickerwasserabfluß-Histogramms (Abbildung 89) repräsentiert den mittleren Sickerwasserabfluß in Liter/Tag für ein wöchentliches Meßintervall.

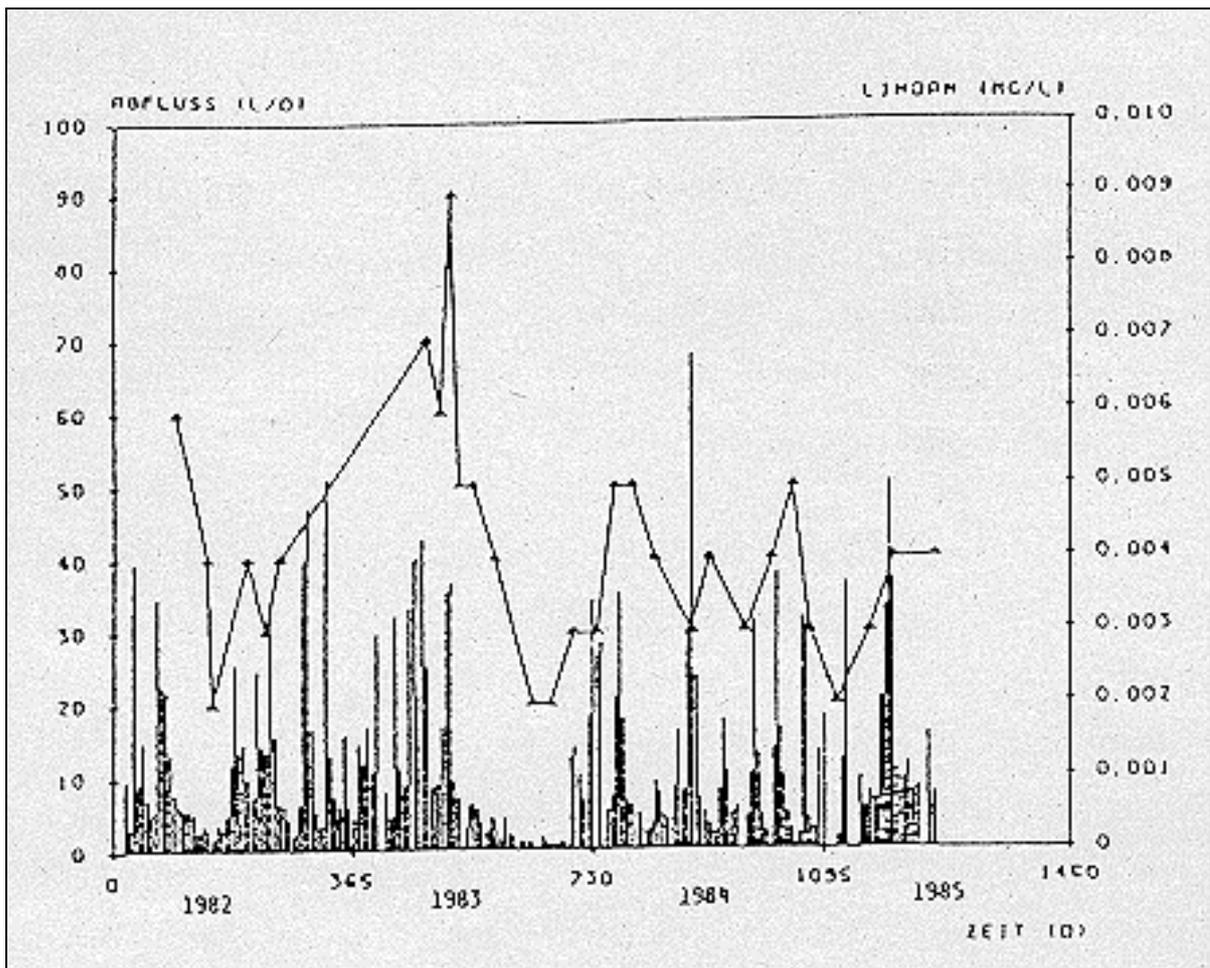


Abbildung 89: Konzentrationsverlauf (mg/l) von Lindan sowie die im Zeitraum abgeflossenen Sickerwassermengen (l/Tag) am Basisablauf des Großlysimeters 6 (Herklotz, 1985)

Starke Abnahmen der Sickerwassermenge liefen mit einem Rückgang der Lindankonzentrationen parallel. Analog konnte bei steigenden Sickerwasserabflüssen ein Anstieg der Lindankonzentrationen beobachtet werden.

Hochverdichtete Ablagerungen häuslicher Abfälle, wie in den Großlysimetern 2 und 9, halten Lindan nach diesen Untersuchungen besser zurück. Auf Dauer können jedoch Abfallablagerungen keinen vollständigen Rückhalt gewährleisten, was vor allem bei Ablagerungen ohne Basisabdichtung und Sickerwasserdrainage eine große Gefahr für das Grundwasser bedeutet.

12. Reinigungs- und Sanierungsmethoden

Der biologische Abbau der HCH-Isomere unter "natürlichen" Bedingungen wurde bereits in Kapitel 8 dargelegt. "Natürlich" bedeutet in diesem Fall, daß der Mensch nicht abbaubeschleunigend eingegriffen hat.

Im folgenden soll nun auf die Möglichkeiten einer biologischen wie auch physikalisch-chemischen Behandlung von Boden, Wasser und Abfällen im Zuge einer Dekontamination und Sanierung eingegangen werden.

12.1 Bodendekontamination

12.1.1 Biologische Methoden

Will man HCH-kontaminierten Boden auf mikrobiologischem Wege reinigen, so sollte dabei immer eine möglichst vollständige Mineralisierung angestrebt werden. Andernfalls werden die Probleme möglicherweise nur verlagert, z.B. durch Isomerisierung des γ -HCH zu α -, β - und δ -HCH (vgl. Kapitel 8.1) oder durch Metabolisierung der einzelnen Isomere zu ebenfalls persistenten und ökologisch problematischen Stoffen wie chlorierten Benzolen und Phenolen (vgl. Kapitel 8.2, 8.3 und 5.1).

Wie aus Kapitel 8. hervorgeht, ist γ -HCH das am leichtesten abbaubare und damit am wenigsten persistente Isomer. α -HCH läßt sich dagegen meist nur erheblich schwerer eliminieren und β - und δ -HCH sind noch wesentlich stabiler bzw. häufig überhaupt nicht abbaubar. Die meisten Untersuchungen weisen darauf hin, daß die HCH-Isomere (α - δ) unter anaeroben Verhältnissen wesentlich schneller abgebaut und mineralisiert werden, als unter aeroben (Haider und Jagnow, 1975; Kohnen et al., 1975; Haider, 1983; Mac Rae et al., 1984; Blume und Brümmer, 1987).

Niedrige Redoxpotentiale begünstigen den Abbau (Beland et al., 1976; EPA, 1979; Sethunathan et al., 1982). In überfluteten Reisfeldern wurde der Abbau des HCH (α - δ) durch Zugabe organischen Materials (z.B. Reisstroh), hohen pH-Wert, niedriges Redoxpotential und für mikrobielle Aktivität optimale Temperaturen beschleunigt (Sethunathan et al., 1982).

Mac Rae et al. (1984) untersuchten die Persistenz der HCH-Isomere (α - δ) in Bodensuspensionen nach Zugabe verschiedener Zusatzstoffe. Für den Versuch wurden aus einem japanischen Reisboden (überflutet) Bodenproben entnommen. Dieser Andosol (vulkanischer Ascheboden) besaß folgende Eigenschaften: pH: 5,81, C-Gehalt: 3,98 %, N-Gehalt: 0,28 %. Jeweils 1 g Boden wurde in 20 ml Nährsalzlösung (Ammonium, Phosphat, Sulfat, Nitrat) suspendiert und 20 mg des jeweiligen HCH-Isomers zugegeben. Nach Zugabe eines weiteren ml der Nährsalzlösung (NIL) bzw. 1 ml wäßriger Lösungen von entweder 5 mg Harnstoff (Urea), 100 mg Inositol (sechswertige, cyclische Alkohole), 10 mg Hefeextrakt (Yeast extract) oder einer Mischung von 10 mg Glutamin, 10 mg Serin, 5 mg Prolin und 5 mg Leucin (amino acids) wurde

jede Probe in zwei Teile getrennt. Je ein Teil wurde entweder aerob oder anaerob bei 35°C bebrütet. Die HCH-Abbauraten nach drei Wochen sind in Tabelle 79 dargestellt.

Isomer	Aeration status of suspension during incubation period	Loss of isomer (%)				
		Amendment				
		Nil	Amino acids	Yeast extract	Urea	Inositol
α -	Aerobic	11.0	21.9	21.4	0	23.8
	Anaerobic	26.2	50.0	10.0	31.0	31.0
β -	Aerobic	14.3	28.6	ND	31.4	0
	Anaerobic	11.2	30.6	71.4	0	66.3
γ -	Aerobic	0	49.4	30.0	43.7	54.0
	Anaerobic	63.8	100.0	74.1	68.4	68.4
δ -	Aerobic	20.8	0	5.0	21.4	0
	Anaerobic	0	24.1	4.8	4.8	14.9

ND = Not determined.

Tabelle 79: Einfluß verschiedener Zusätze auf die Eliminierung der HCH-Isomere in Bodensuspensionen (nach drei Wochen Inkubation) (Mac Rae et al., 1984)

Im allgemeinen waren größere Abbauraten in den anaerob inkubierten Suspensionen zu beobachten. Die Zugabe des Aminosäurengemischs erhöhte den Abbau aller vier Isomere, mit Ausnahme des δ -Isomers im Aeroben. Das γ -HCH war im Anaeroben vollständig abgebaut worden. Die erhöhten Abbauraten nach Aminosäurezugabe in den anaeroben Ansätzen ist möglicherweise auf eine höhere Aktivität der Clostridien zurückzuführen. In den aeroben Suspensionen sind dagegen durch die Zugabe der Aminosäuren vermutlich aerobe oder fakultativ anaerobe Arten stimuliert worden. Wurde Hefe-Extrakt zugegeben, so nahmen die Verluste von β -, γ - und δ -HCH in den aeroben Ansätzen zu. Die Autoren führen diesen Effekt auf die allgemeine Aktivierung vieler Mikroben durch Hefe-Extrakt zurück. Warum Harnstoff den Abbau der HCH-Isomere unter aeroben und anaeroben Verhältnissen stimuliert ist nicht bekannt. Inositol wurde aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit mit dem HCH als Zusatz verwendet. Es erhöhte den Abbau aller vier Isomere im Anaeroben, teilweise aber auch im Aeroben. Inositol wird von einigen Clostridien sowie von zahlreichen fakultativen Anaerobiern fermentiert und beide Gruppen bauen auch HCH ab.

Daneben gibt es neuere Studien, die von einem erhöhten mikrobiellen HCH-Abbau unter aeroben Bedingungen berichten (Doelman et al., 1985, 1988a,b; Bachmann und Zehnder, 1988). Wie aus den Untersuchungen von Bachmann und Zehnder (1988) hervorgeht, wird α -HCH in einem stark kontaminierten Boden (je kg Boden 400 mg α -HCH, 230 mg β -HCH, 22 mg γ -HCH, 13 mg δ -HCH, ca. 15 mg chlorierte Benzole und Phenole) aus den Niederlanden von der natürlichen, aeroben Mikroorganismenpopulation in Inkubationsversuchen schnell mineralisiert (vgl. Kapitel 8.2.2). Unter Freilandbedingungen waren die HCH-Isomere jedoch über Jahrzehnte präsent und zeigten nur einen geringen Abbau. Die Inkubationsversuche ergaben weiter, daß α -HCH in diesem Boden am besten unter aeroben Verhältnissen, bei hohem Wassergehalt, hoher Temperatur und guter Durchmischung mineralisiert wurde.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend, reicherten Huntjens et al. (1988) aus einem Boden desselben Untersuchungsgebietes in den Niederlanden ein Bakterium in aerober Kultur an, welches α -HCH als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle zu nutzen vermag. Das Bakterium (Stamm P59) wurde vorläufig als *Pseudomonas vesicularis* identifiziert, obwohl letzteres α -HCH nicht abbaut. Der Stamm P59 wächst auf α -HCH mit einer mittleren Generationsdauer von 6 h. Selbst nach Kultivierung auf Hefeextrakt-Glucose-Agar und 10maligem Transfer auf diesem Medium behielt der Organismus seine Fähigkeit, α -HCH in Mineralsalzlösung ohne Adaptationszeit zu mineralisieren. Die hier für den Abbau von α -HCH zuständigen Enzyme müssen also entweder genetisch bedingt (angeboren) sein oder aber die Anpassungszeit muß sehr kurz sein. Das Wachstum, ausgedrückt in Eiweißzuwachs, spiegelte sich in der Chloridfreisetzung, dem Abbau von α -HCH und im Sauerstoffverbrauch wider (Tabelle 80).

	<u>Incubation time (hours)</u>	
	0	50
Alpha-HCH (mM)	1.67	0
Chloride release (mM)	0.0	10.0
Oxygen consumption (mM)	0	7.0
Protein (mg/l)	1.7	48.0
Percentage of carbon in alpha-HCH recovered as CO ₂	0	50

Tabelle 80: Chloridfreisetzung, Sauerstoffverbrauch, Proteinkonzentration und Mineralisierung von α -HCH während des Wachstums des Stamms P59 in einem Mineralsalzmedium mit α -HCH als Kohlenstoff- und Energiequelle (Huntjens et al., 1988)

Der Kohlenstoff des α -HCH konnte zu 50 % im CO₂ nachgewiesen werden, was auf eine vollständige Mineralisierung des α -HCH hindeutet. Eine Inkubation des Stammes P59 mit steigenden α -HCH-Gehalten ergab eine stöchiometrische Chloridfreisetzung nach dem Abbau des α -HCH (Abbildung 90).

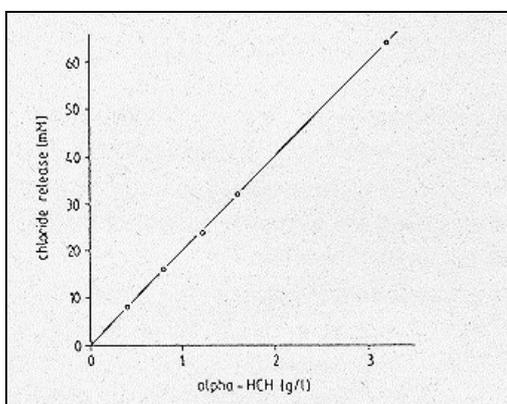


Abbildung 90: Einfluß steigender α -HCH-Gehalte auf die Chloridfreisetzung während des Wachstums des Stamms P59. Die Chloridkonzentration wurde 100 h nach der Inokulation bestimmt (Huntjens et al., 1988)

Der höchste eingesetzte α -HCH-Gehalt (3,2 g/l) war nicht toxisch für das Bakterium. Der Grund hierfür könnte in der geringen Löslichkeit des α -HCH in Wasser zu suchen sein. Die maximale beobachtete Abbaurrate lag bei 1,35 mg/l/min. Bei Inokulation von Suspensionen des kontaminierten Bodens (100 g TG/l) mit dem Stamm P59 war eine erhöhte Dechlorierungsrate festzustellen (Abbildung 91).

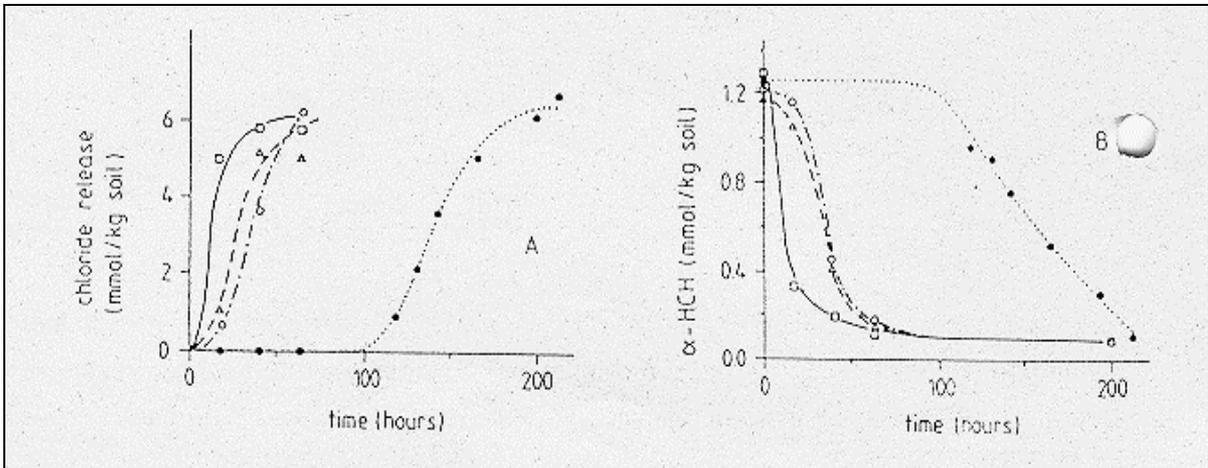


Abbildung 91: Einfluß unterschiedlicher Inokulum-Mengen des Stammes P59 auf die Dechlorierung von α -HCH in Boden-Suspensionen (100 g TG/l). Die Inokulum-Mengen (mg TG/kg Boden-TG) waren folgende: volle Kreise = 0; offene Kreise = 0,05; Dreiecke = 0,5; Quadrate = 5 (Huntjens et al., 1988)

In der beimpften Bodensuspension wurde das α -HCH bereits innerhalb von 50 h dechloriert, wogegen im unbeimpften Ansatz eine vollständige Dechlorierung erst nach 200 h erreicht war.

Auch Doelman et al. (1985) fanden in einem stark mit α -HCH kontaminierten Boden unter aeroben Bedingungen höhere Abbauraten als unter anaeroben. Der untersuchte Boden, der sich aus verschiedenen Bodenproben zusammensetzte, war ein sandiger Lehm mit folgenden Eigenschaften: pH: 6,5, organisch C-Gehalt: 6,5 %, Bodenfeuchte: 18 %, α -HCH-Gehalt: 5 334 mg/kg, z.T. waren kleine weiße Klumpen (2-4 mm) sichtbar, die aus mit Kalk überzogenem HCH bestanden. Nach dem Sieben (2 mm) wurden die Inkubationen bei 25°C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 92 dargestellt.

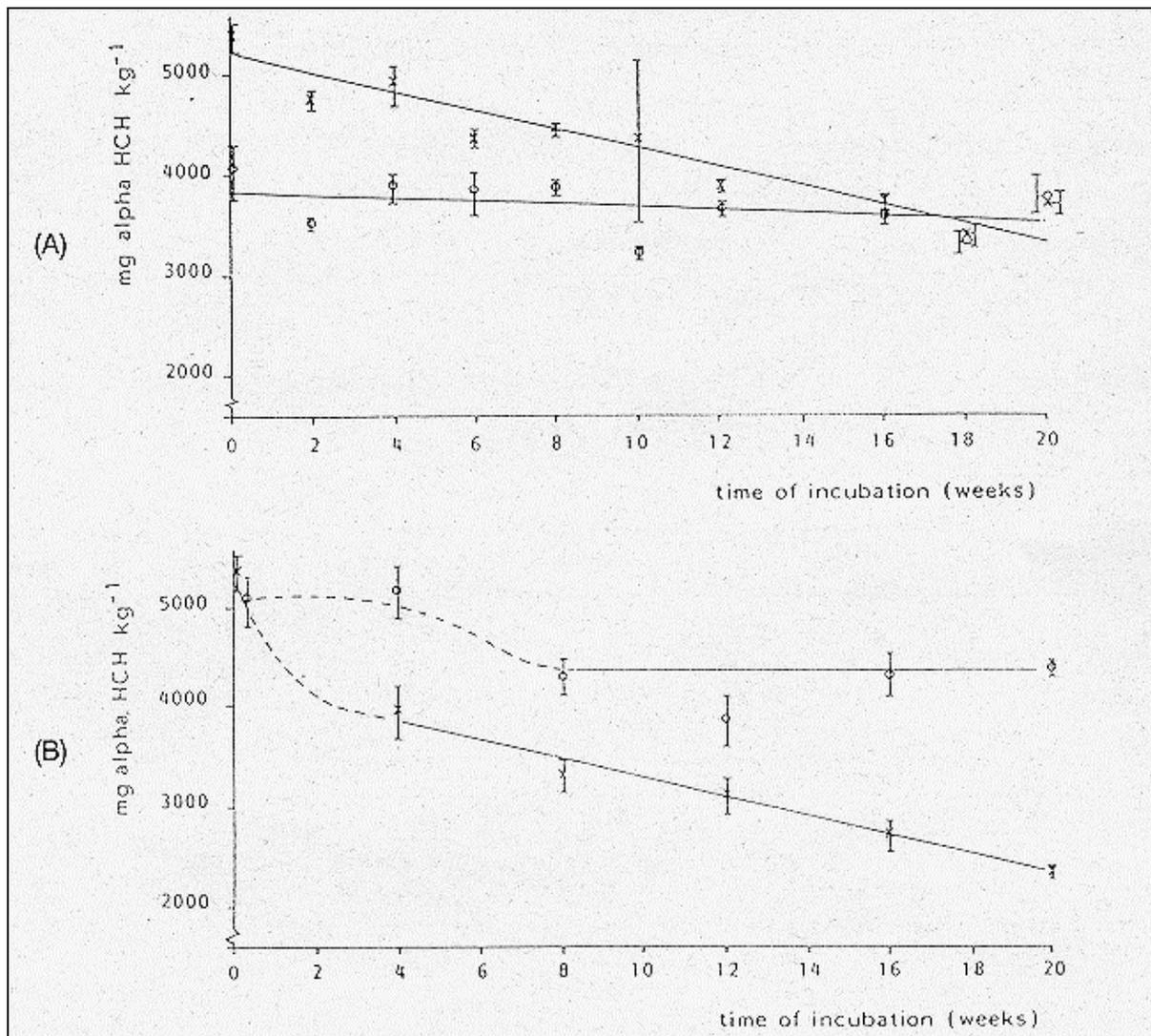


Abbildung 92: Abbau von α -HCH unter (A) anaeroben, überfluteten und (B) aeroben, feuchten Bedingungen (o = steril) (Doelman et al., 1985)

Die niedrigeren α -HCH-Konzentrationen der sterilisierten Böden liegen im Autoklavierungsprozeß begründet. Die durchschnittliche Abbaurate lag unter anaeroben Bedingungen bei 10 mg/kg*d, unter aeroben Verhältnissen dagegen bei 14 mg/kg*d. Wie den Tabellen 81 und 82 zu entnehmen ist, hatte die Zugabe von Glucose, Glutaminsäure oder Pepton keinen oder nur einen geringen Einfluß auf das Abbauverhalten des α -HCH.

Tabelle 81: Einfluß von Glucose auf den Abbau von α -HCH (Doelman et al., 1985)

Glucose (mg/kg)		0	500	2000	4000
Bedingungen	Zeit (Wochen)				
anaerob	0	5334±262	5334±262	5334±262	5334±262
	18-19	3414±128	3075±161	3111±190	2982±132
% Abbau		36	43	42	44
aerob	0	5334±262	5334±262	5334±262	5334±262
	18-19	2383±10	2373±227	2494±126	2460±114
% Abbau		55	55	53	53

Tabelle 82: Einfluß verschiedener Substrate (2 000 mg/kg) auf den Abbau von α -HCH (Doelman et al., 1985)

Substrat		Kontrolle	Glucose	Glutamin- säure	Pepton
Bedingungen	Zeit (Wochen)				
anaerob	0	3912±151	3912±151	3912±151	3912±151
	9	2354±122	2780±154	2362±519	2195±182
% Abbau		40	29	40	44
aerob	0	3912±151	3912±151	3912±151	3912±151
	9	2365±54	2374±477	2010±486	2512±165
% Abbau		40	40	49	36

Bei geringerer α -HCH-Konzentration (3912 mg/kg) war die Abbaurrate unter aeroben wie anaeroben Bedingungen erhöht (24 mg/kg*d) (Tabelle 82). Vermutlich ist die Abbaugeschwindigkeit unmittelbar nach dem Homogenisieren des Bodens am höchsten, da das α -HCH hier am besten verfügbar ist (angedeutet durch die gestrichelten Linien in Abbildung 92 B; hier fehlen Messungen). Doelman et al. (1985) schließen aus ihren Versuchen, daß α -HCH selbst in extremen Konzentrationen im Aeroben wie auch im Anaeroben abgebaut werden kann. Daß dies in den von ihnen untersuchten Böden im Freiland nicht passiert, führen sie auf die geringe Verfügbarkeit des HCH für Mikroorganismen zurück. Es liegt teilweise verklumpt und mit Kalk überzogen vor. Darüberhinaus ist HCH besonders in tieferen Bodenbereichen persistent, in denen die mikrobielle Aktivität zu gering ist.

Eine Erweiterung sollten diese Aussagen in neueren Studien erfahren (Doelman et al., 1988a,b). Da die HCH-Verteilung im Boden, wie eben schon dargestellt, unter Freilandbedingungen meist sehr heterogen ist, untersuchten Doelman et al. (1988a) den Einfluß von Homogenisierung, Durchlüftung und Zugabe organischen Materials auf den Abbau der HCH-Isomere. Die Versuche wurden unter holländischen Klimabedingungen durchgeführt. Der untersuchte sandige Lehm besaß folgende Eigenschaften: $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$: 7,6, organisch C-Gehalt: <1 %, Ca-Gehalt: 30 % (verursacht durch die Ablagerung von Kalk zusammen mit dem

HCH), Wassergehalt: 14-18 %, HCH-Gehalte von α : 400, β : 230, γ : 15 und δ : 17 mg/kg. Nach dem Sieben (8 mm) wurde der Boden mit Stickstoff (0,1 %) und Phosphor (0,05 %) angereichert. Das Feldexperiment wurde in Kunststoffcontainern ausgeführt, in die der was-sergesättigte und homogenisierte Boden (Schlamm) eingebracht wurde.

Die Container wurden in den natürlichen Boden eingegraben. Die Freilandversuche begannen Anfang April und die Bodentemperatur in 15 cm Tiefe lag während 90 Versuchstagen knapp oberhalb 15°C und während 120 Tagen zwischen 5 und 15°C (Abbildung 93).

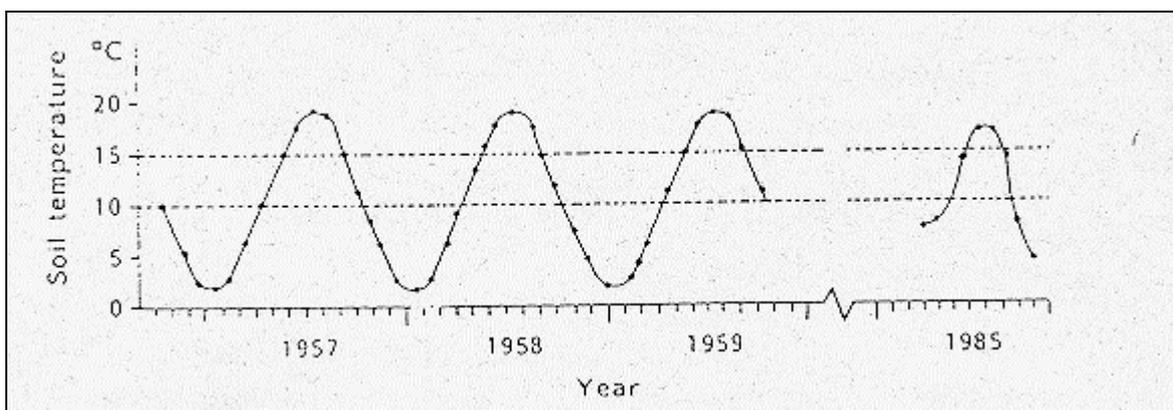


Abbildung 93: Durchschnittliche monatliche Bodentemperatur (15 cm Tiefe) in Tubbergen, 1985, verglichen mit anderen Jahren desselben Gebietes (Doelman et al., 1988a)

Manche Bodenproben erhielten eine oder mehrere zusätzliche Behandlungen, wie Extra-Homogenisierung (H), Durchlüftung (A) und Zusatz gemahlener Stroh (O). Wie Tabelle 83 zeigt, hat nach 30 Wochen kein Abbau des α -HCH stattgefunden.

Treatment	Time in weeks					
	0	5	11	19	25	30
-	384 ₊₂₁	374 ₊₁₂	363 ₊₉	312 ₊₈	378 ₊₈	413 ₊₈
-	395 ₊₁₄	381 ₊₂₄	370 ₊₅	410 ₊₁₁₀	396 ₊₉	442 ₊₁₇
H	389 ₊₁₇	340 ₊₁₇	370 ₊₁₅	330 ₊₄	374 ₊₄	392 ₊₁₄
H	387 ₊₁₃	318 ₊₁₂	359 ₊₃₂	326 ₊₂₅	357 ₊₄	390 ₊₁₂
A+O	394 ₊₇₂	341 ₊₁₁	370 ₊₂₀	361 ₊₈	390 ₊₃₂	372 ₊₂₇
A+O	412 ₊₃₄	382 ₊₅₇	382 ₊₃₂	386 ₊₈	377 ₊₃₄	401 ₊₂₄
H+O	363 ₊₂₃	335 ₊₁₆	388 ₊₈	374 ₊₁₇	382 ₊₁₅	426 ₊₂₂
H+O	370 ₊₁₅	351 ₊₁₁	374 ₊₁₄	346 ₊₁₀	375 ₊₉	373 ₊₁₂
A+H+O	410 ₊₁₉	381 ₊₂₉	395 ₊₁₃	372 ₊₈	389 ₊₂₂	394 ₊₁₂
A+H+O	457 ₊₅₇	387 ₊₁₄	378 ₊₉	369 ₊₁₂	373 ₊₁₂	408 ₊₈

Tabelle 83: Durchschnittliche α -HCH-Konzentrationen (n = 5; Mittelwert \pm Standardabweichung) in 30 Wochen; (Doelman et al., 1988a)

In dem vorliegenden Versuch wurde zwar auch z.T. durchlüftet, allerdings gab es hierbei technische Schwierigkeiten, so daß keine kontinuierliche Belüftung gewährleistet werden konnte. Sauerstoff-Messungen ergaben, daß schon 24 h nach Belüftungsstopp anaerobe Verhältnisse vorlagen. Den Verlauf der durchschnittlichen HCH-Konzentrationen in den zehn untersuchten Containern stellt Abbildung 94 dar.

Keines der HCH-Isomere wurde demnach abgebaut, selbst das γ -HCH nicht. Scheinbar hemmen also niedrige Temperaturen in Verbindung mit anaeroben Verhältnissen den Abbau von HCH. Laborexperimente, in denen Proben aus den unbehandelten Containern unter verschiedenen Bedingungen untersucht worden waren, zeigten deutlich, daß die mikrobielle Population sehr wohl in der Lage war α -HCH abzubauen (Tabelle 84).

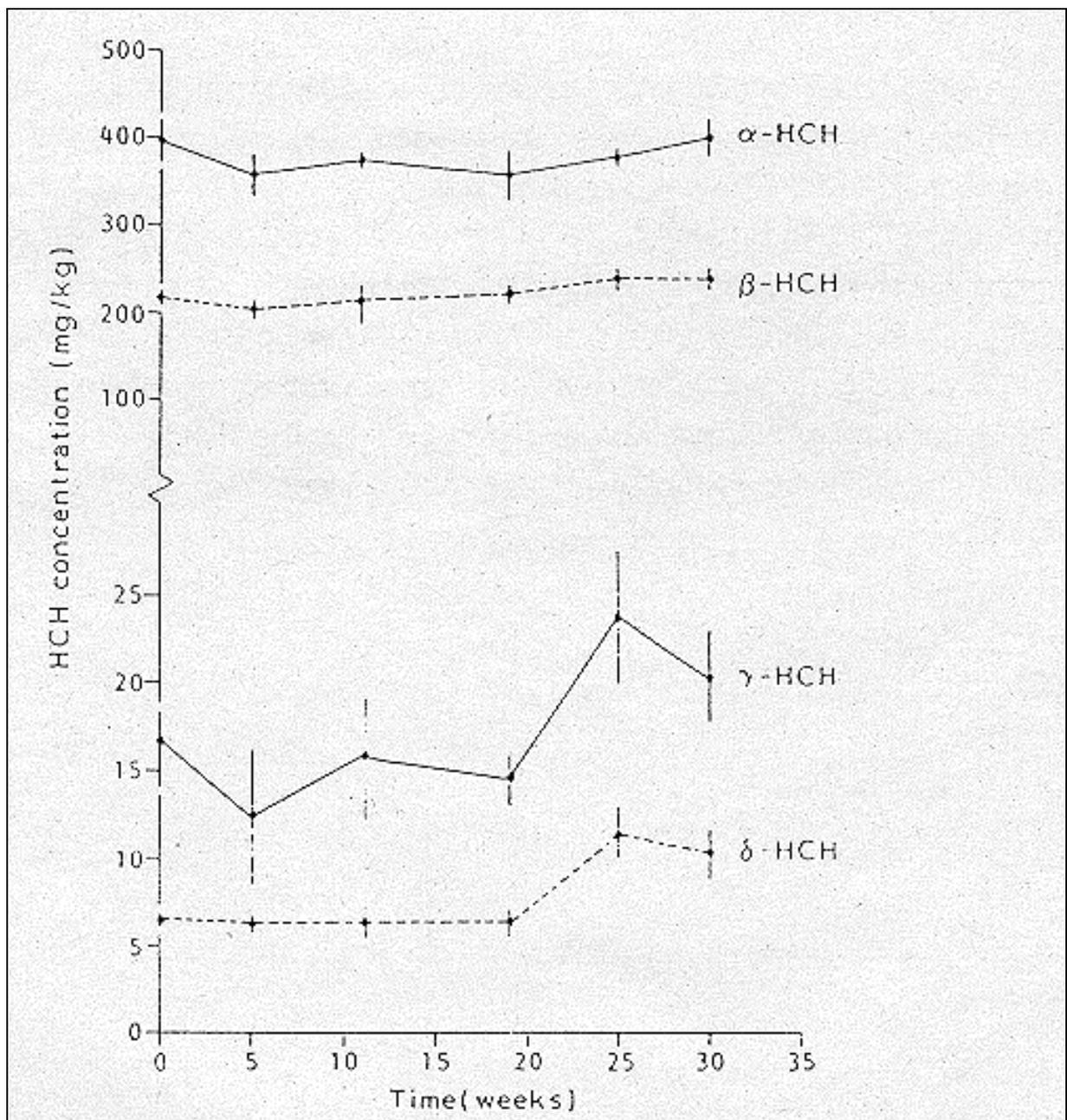


Abbildung 94: Konzentrationsverläufe der HCH-Isomere in den überfluteten Böden (Doelman et al., 1988a)

	Flooded		Aerated		N ₂		An/ae (6/1)	
	20°	9°	20°	9°	20°	9°	20°	9°C
t ₀	364	364	364	364	364	364	364	364+10
t ₂₄	376+17	360+28	37+6	174+4	360+10	352+16	90+19	276+72

Tabelle 84: α -HCH-Konzentration nach 24 Wochen bei 9 und 20°C (Doelman et al., 1988a)

Im Anaeroben (überflutet oder unter Stickstoff) war bei 9 oder 20°C kein Abbau zu beobachten, während unter aeroben Verhältnissen das α -HCH sowohl bei 20°C als auch bei 9°C abgebaut wurde, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß. Auch in der periodisch durchlüfteten Probe (2 Tage mit/12 Tage ohne Durchlüftung) war selbst bei 9°C ein Abbau festzustellen.

In einem weiteren Experiment untersuchten Doelman et al. (1988b) den aeroben Abbau von α - und β -HCH in selbigem Boden (Eigenschaften siehe oben). Der Boden wurde wieder gesiebt (2 mm) und mit Stickstoff und Phosphor angereichert. Der eine Teil des Bodens wurde in Plastikcontainern (jeweils 60 kg Boden) bei 18 % Wassergehalt durchlüftet. Zwei der vier Container erhielten zusätzlich Klärschlammgaben. Daneben wurden auch Versuche mit durchlüfteten Schlämmen (60 kg Boden + 30 l Wasser oder 60 kg Boden + 27 l Wasser + 3 l Klärschlamm) und einen periodisch durchlüfteten, festeren Schlamm (30 kg Boden + 10 l Wasser), der 9 h pro Tag umgerührt wurde, durchgeführt. Die Container und der umzurührende Schlamm wurden in ein Treibhaus gestellt. Abbildung 95 zeigt den Verlauf der α - und β -HCH-Konzentrationen.

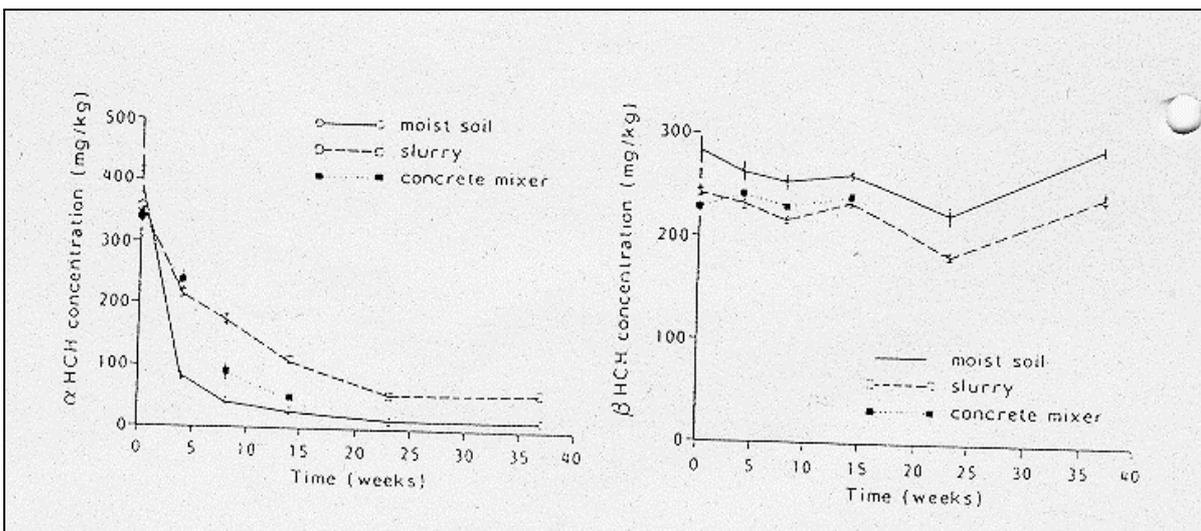


Abbildung 95: α - und β -HCH-Konzentrationen in feuchten Böden (moist soil; 18 % Wassergehalt), Schlämmen (slurry) und einem festeren Schlamm (concrete mixer); (Doelman et al., 1988b)

In Tabelle 85 sind die Temperaturen der verschiedenen Versuche aufgelistet.

Weeks	Moist soil	Aerated slurry	Concrete mixer slurry
0- 4	10-15	12-17	10-22
4- 8	15-22	17-22	17-25
8-14	20-25	22-24	20-32
14-23	20-26	21-27	
23-37	20-30	20-30	

Tabelle 85: Temperaturbereiche (°C) in den verschiedenen Bodensystemen (Doelman et al., 1988b)

Der zugegebene Klärschlamm zeigte in keinem System eine fördernde oder hemmende Wirkung. In dem feuchten Boden nahm der α -HCH-Gehalt am schnellsten in den ersten vier Wochen ab (40 %). In den anschließenden vier Wochen betrug der Abbau noch 12 %, obwohl die Temperatur anstieg. Daher muß hier die Verfügbarkeit des α -HCH der begrenzende Faktor sein. Das α -HCH war nach 37 Wochen zu 83-86 % abgebaut. In den Schlämmen nahm die α -HCH-Konzentration in den 37 Wochen um 97 % ab, wobei im Durchschnitt ein Minimalgehalt von 13 mg/kg verblieb. Die größte Abnahme war in den ersten vier Wochen mit 80 % zu verzeichnen. Bei dem festeren Schlamm, der periodisch gerührt wurde, sank die α -HCH-Konzentration während der ersten beiden 4-Wochen-Perioden um 36 und 38 % und in der dritten Periode von sechs Wochen um 12 %. β -HCH zeigte sich in allen drei Systemen über die gesamte Versuchszeit als äußerst persistent und wurde nicht abgebaut. Die Autoren folgern aus ihren Ergebnissen, daß α -HCH auch in gemäßigten Breiten abgebaut werden kann, vorausgesetzt eine genügende Durchlüftung und Verfügbarkeit des α -HCH ist gewährleistet.

Neben den Mikroben spielen auch die Pflanzen für die Dekontamination von Böden eine gewisse, wenn auch nur geringe Rolle (Kampe, 1979, 1983a,b). Untersuchungen hierzu wurden in Kapitel 8.3 beschrieben.

Die biologische Sanierung, selbst stark HCH-kontaminierter Böden, könnte nach den vorliegenden Berichten eine gute und gegenüber thermischer Behandlung oder Auslaugung höchstwahrscheinlich auch ökonomischere Lösung darstellen (Ausnahme: starke β -HCH-Kontamination).

12.1.2 Nichtbiologische Verfahren

Verschiedene Studien haben die thermische Reinigung HCH-kontaminierter Böden zum Gegenstand.

So wird zum Beispiel von einem Infrarot-Durchlaufofen berichtet, in dem Wasser und organische Schadstoffe bei Temperaturen von 500-800°C (Verweilzeit 10-45 min) desorbiert werden. Die Rauchgase werden anschließend bei 1 200°C nachverbrannt. Der Verbrennung folgt eine Rauchgasreinigung (Thomé-Kozmiensky, 1987; Roth et al., 1988). Dieser, zunächst noch als Versuchsanlage konzipierte Ofen entsorgt bis zu 50 kg kontaminierten Boden pro

Stunde. Geplant ist eine Anlage mit 10 t/h Durchsatz. Tabelle 86 zeigt die Dekontaminations-effizienz dieser Anlage.

Ausgangs-Konz. Verunreinigungen	Schadstoff	Restgehalt nach Behandlung
bis 15 600 ppm	Chlorbenzole	≤ 5 ppb
bis 4 400 ppm	Hexachlorcyclohexan	≤ 5 ppb
2 - 100 ppb	2,3,7,8-TCDF	0,005 - 0,050 ppb
200 - 7 200 ppb	OCDF	0,010 - 0,150 ppb
35 - 9 500 ppb	OCDF	0,010 - 0,030 ppb

Tabelle 86: Organische Belastung im Boden (mg/kg) vor und nach der Behandlung im Infrarot-Durchlaufofen (Thomé-Kozmiensky, 1987)

Demnach wird der HCH-Gehalt von bis zu 4 400 mg/kg auf weniger als 5 µg/kg gesenkt (Thomé-Kozmiensky, 1987). Auch Jürgens et al. (1988) berichten vom erfolgreichen Test einer thermischen Bodenbehandlung im Infrarotofen.

Borkent-Verhage et al. (1986) untersuchten die thermische Reinigung HCH-kontaminierter Böden in einem Drehrohrofen (30 2,5 cm) im Labormaßstab. Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Böden durchgeführt (Sand, humoser Sand, Ton-Torf), die mit HCH-Konzentrationen bis zu 2 g/kg kontaminiert waren. Die Proben wurden über 5-60 min auf 150-500°C erhitzt (in Luft oder inerte Atmosphäre). Das sich verflüchtigende HCH bzw. seine Abbauprodukte wurden aufgefangen und bestimmt. Wurde der Sand mit geringem Humusgehalt auf Temperaturen von 150-500°C in Luftatmosphäre erhitzt, so verdampfte das HCH und zersetzte sich z.T. in Pentachlorcyclohexen (PCCH), 1,2,4- und 1,3,5-Trichlorbenzol (TCB), die drei isomeren Dichlorbenzole (DCB) (ortho, meta, para) und Monochlorbenzol (MCB). Oberhalb 450°C war auch eine Isomerisierung des HCH zu beobachten. Beim Erhitzen von reinem HCH erfolgte keine Zersetzung. Das HCH war zu 100 % als Kondensat wiederzufinden. Die Bodenart spielte eine wichtige Rolle bei der Zersetzung des HCH und beeinflusste auch die Zusammensetzung der Abbauprodukte. Humoser Sand führte hauptsächlich zum DCB, während Ton-Torf PCCH als Hauptprodukt ergab. Die Pyrolyse des natürlichen humosen Materials setzte bei Temperaturen über 300°C ein und führte zur Bildung von Alkanen, Alkenen, Styrolen, Alkylbenzolen, Phenolen u. Bemerkenswert war die Entstehung chlorierter Phenole, als der HCH-kontaminierte humose Sand auf 450°C erhitzt wurde. Vermutlich entsteht bei der Zersetzung von HCH Chlor, das mit dem aus der Pyrolyse der Humussubstanzen stammenden Phenol reagiert (Abbildung 96).

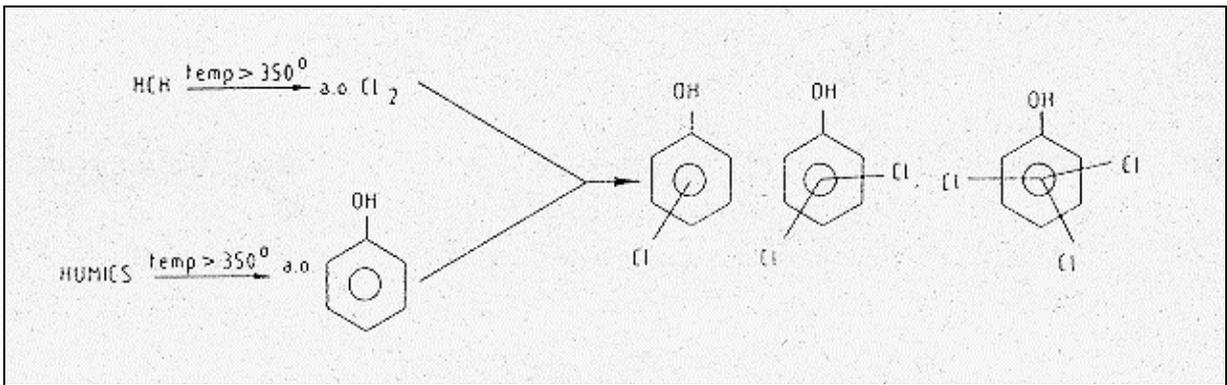


Abbildung 96: Möglicher Bildungsweg chlorierter Phenole bei der Verbrennung humosen Materials zusammen mit HCH (Borkent-Verhage et al., 1986)

Da aber chlorierte Phenole potentielle Ausgangsstoffe für PCDD darstellen, müssen sie durch eine nachfolgende Verbrennung zerstört werden. Die Summenkurven des HCH und seiner Abbauprodukte bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 97 dargestellt.

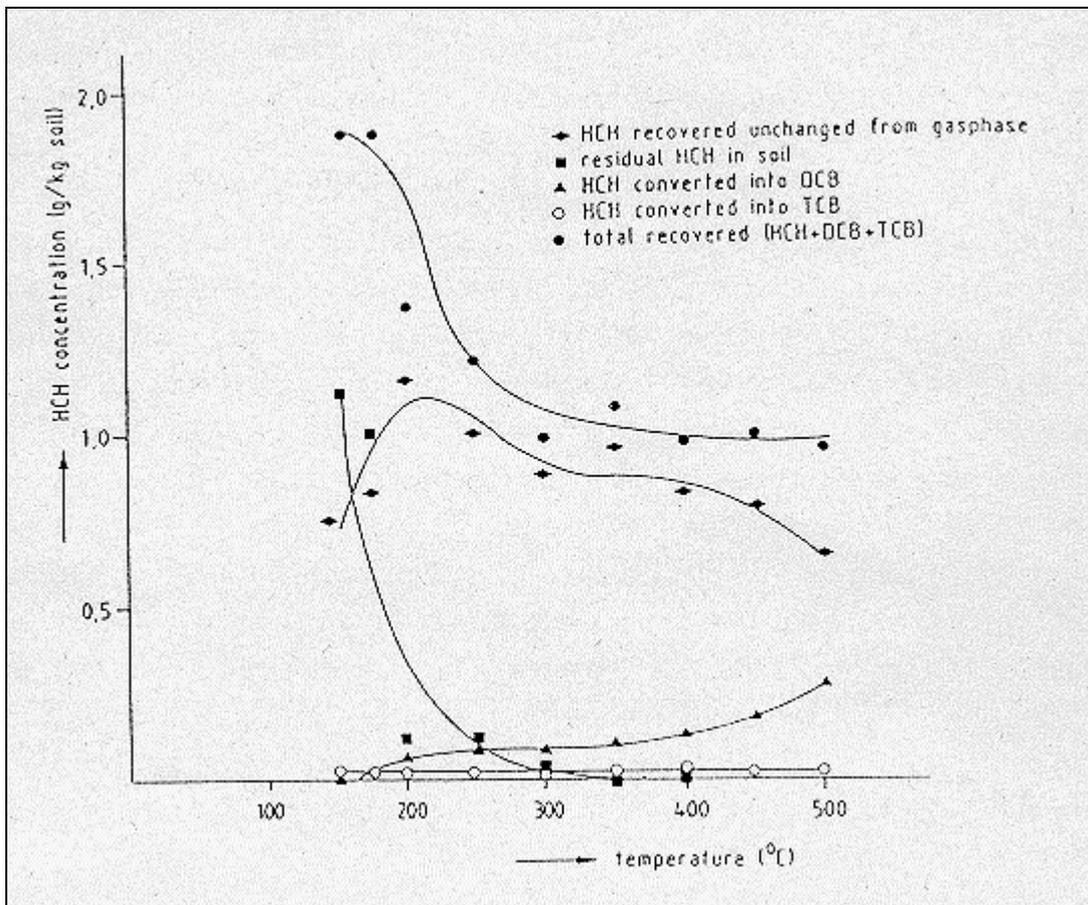


Abbildung 97: Wiederfindungen von HCH und seinen Zersetzungsprodukten als Funktion der Ofentemperatur (Boden: humoser Sand, HCH-Konzentration: 2 g/kg) (Borkent-Verhage et al., 1986)

Sie erreichten niemals den am Anfang enthaltenen HCH-Gehalt und die Abnahme der Wiederfindungen mit steigender Temperatur deutet darauf hin, daß HCH zu CO_2 und HCl oxidiert.

diert worden war, zu Produkten also, die hier nicht erfaßt wurden. In den Sandböden konnte kein Einfluß des Bodens auf die Zerstörungsrate festgestellt werden, wie Tabelle 87 zeigt.

Temperatures °C	Residual HCH concentration mg/kg	Removal efficiency %
200	59.9	96.7
250	1.6	99.91
300	1.3	99.93
350	0.7	99.96
400	0.1	99.99
450	0.1	99.99

Tabelle 87: Verbleibende HCH-Konzentration in einem Sandboden bei verschiedenen Temperaturen (HCH-Ausgangskonzentration: 2 g/kg, Kontaktzeit: 30 min) (Borkent-Verhage et al., 1986)

Dagegen war beim Ton-Torf eine stärkere Adsorption zu beobachten. So konnten bei 400°C noch 2,9 mg/kg HCH wiedergefunden werden, was einer Zerstörungsrate von 99,8 % entsprach.

Diese und weitere Versuche veranlaßten die Autoren zu dem Schluß, daß die thermische Behandlung HCH-kontaminierter Böden eine gute Methode zu deren Reinigung darstellt. Mit Ausnahme des Ton-Torf waren die Ergebnisse bei Temperaturen >350°C und einer Verweilzeit von >30 min zufriedenstellend. Die gewählten Bedingungen müssen der Bodenart angepaßt werden. Der Entstehung chlorierter Phenole als potentiellen Ausgangssubstanzen für PCDD muß dabei besondere Beachtung geschenkt werden.

Eine weitere Möglichkeit kontaminiertes Erdreich zu reinigen, besteht darin, es auszuspülen. Heimhard (1988) stellt eine Hochdruckreinigungsanlage für Böden vor, in der die Bodenpartikel mit Hochdruckwasserstrahlen (bis 350 bar) abgespritzt werden. Der hohe Druck macht die Verwendung waschaktiver Substanzen überflüssig. In Berlin wurde diese Anlage mit einem maximalen Durchsatz von 40 t/h Boden getestet, der ca. 5 % Tongehalt aufwies. Liegt der Tongehalt höher (20-25 %) so schrumpft die mögliche Durchsatzrate (15 t/h). Wie groß die am Schluß anfallende Abfallmenge ist, hängt vom Tongehalt des Bodens ab und bewegt sich im Schnitt zwischen 5 und 20 % des zu behandelnden Materials. Dieser Abfall hat einen durchschnittlichen Wassergehalt von 35 %. Die Reinigungseffizienz der Anlage bei einigen Anwendungen im großen Maßstab zeigt Tabelle 88.

Organic compounds	Input mg/kg	Output mg/kg	%
PAHC	587	2,5	99
Aromatics	9.400	7,6	99
MOHC	2.223	< 50	98
Phenole	20,1	< 0,8	96
PCB's	250	< 2	99
Pesticides	21,3	0,95	96
CKW's	3.162	< 26	99
Others			
Dithiocarbamate	580	20	96
CN (free)	85	4,8	94
Heavy metals	Input mg/kg	Output mg/kg	%
Hg	160	6,9	96
As	150	30	80
Cr (tot)	16.452	157	99
Cu	672	100	85
Ni	271	35	87
Pb	110	15	86
Zn	191	46	76
Cd	13	0,9	93

Tabelle 88: Auszüge von Waschergebnissen bei Anwendungen der Bodenwaschanlage in größerem Maßstab (Heimhard, 1988)

Die Kosten belaufen sich auf etwa 130-200 DM/t, die endgültige Ablagerung der Abfälle nicht inbegriffen.

12.2 Abwasser- und Sickerwasserbehandlung

Das Abwasser und Sickerwasser von Deponien und auch das Spülwasser, das bei der Auslaugung von Boden entsteht, ist oft stark mit HCH belastet. Im allgemeinen läßt sich HCH-kontaminiertes Wasser auf chemischem Wege nur sehr schlecht reinigen. HCH-Isomere sind sehr stabil gegenüber Hydrolyse. Unter Einwirkung von Alkalien bilden sich durch Dehydrohalogenierung Pentachlorcyclohexen und letztendlich Trichlorbenzole (vgl. Kapitel 7.2). Ob diese Verbindungen wünschenswerter sind, als eine Verunreinigung mit HCH, sei hier dahingestellt. Eine Chlorbehandlung kommt nicht in Frage, da es sich bei den HCH-Isomeren bereits um hochchlorierte, gesättigte Kohlenwasserstoffe handelt. Aufgrund fehlender Doppelbindungen ist eine Ozonierung wirkungslos und selbst andere Oxidationsmittel schlagen fehl (vgl. Kapitel 7.3). Auch die katalytische Dehalogenierung hat sich als wenig nützlich erwiesen (IRPTC, 1985; Feige et al., 1988; ECDIN, 1989). Dagegen zeigten sich physikalische Methoden wie die Adsorption an Aktivkohle oder die Flockung erfolgversprechender (De Bruin, 1979; Feige et al., 1988).

Gewöhnlich wird Wasser über Aktivkohleadsorption vom HCH befreit. Teilweise wird eine Sandfiltration vorgeschaltet, um die Kohlefilter zu schützen. Durch eine solche Behandlung konnte beispielsweise die HCH-Konzentration des Spülwassers, das bei der Bodenreinigung im Gebiet einer Pestizidfabrik anfiel, von 356 µg/l auf 1 µg/l gesenkt werden (Van Luin, 1988).

Dobbs und Cohen (1980) untersuchten das Sorptionsverhalten von α -, β - und γ -HCH an Aktivkohle. Die erhaltenen Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 98 dargestellt. In Tabelle 89 sind die dazugehörigen Werte aufgelistet.

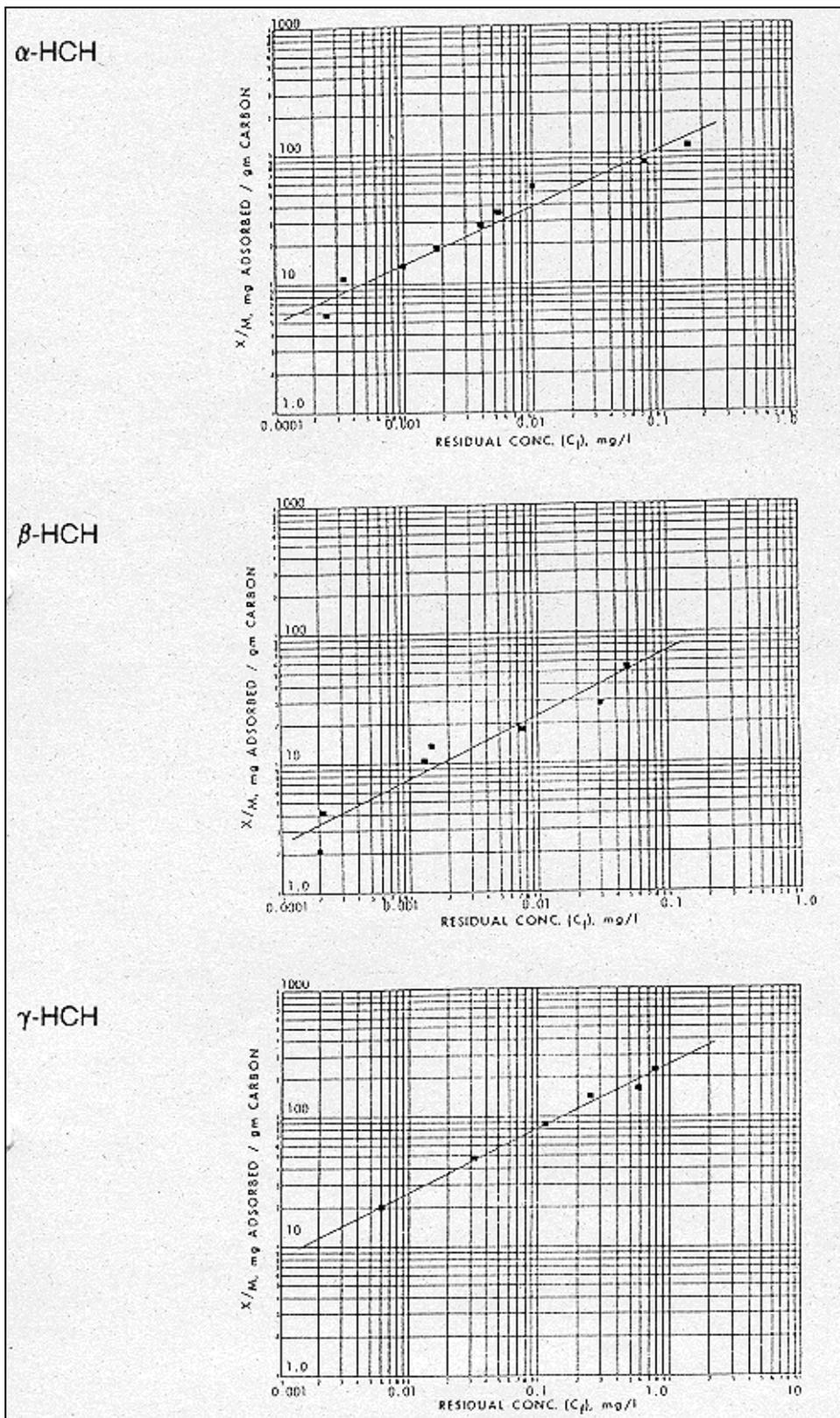


Abbildung 98: Adsorptionsisothermen für die Adsorption von α -, β - und γ -HCH an Aktivkohle (Dobbs und Cohen, 1980), wobei:

$X = C_0 - C_f$ = adsorbierte HCH-Menge in mg HCH/g Sorbent

M = Gewicht der Aktivkohle

C_0 = anfängliche HCH-Konzentration in der Lösung in mg/l

C_f = nach Adsorption in der Lösung verbleibende HCH-Konzentration in mg/l

α -HCH	■ pH= 5.4			pH=			pH=			
	CARBON DOSE mg/l	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M
		$\times 10^3$								
0	289									
1.0	167	0.122	122							
2.5	75.3	0.214	85.5							
5.0	10.1	0.279	55.8							
7.5	5.28	0.284	37.8							
10	3.97	0.285	28.5							
15	1.83	0.287	19.1							
20	0.99	0.288	14.4							
25	0.33	0.288	11.5							
50	0.25	0.288	5.8							

β -HCH	■ pH= 5.4			pH=			pH=			
	CARBON DOSE mg/l	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M
		$\times 10^3$								
0	104									
1.0	49.6	0.0544	54.4							
2.5	30.4	0.0736	29.4							
5.0	7.27	0.0967	19.3							
7.5	1.56	0.1024	13.7							
10	1.31	0.1027	10.3							
25	0.22	0.1038	4.15							
50	0.20	0.1038	2.08							

γ -HCH	■ pH= 5.3			pH=			pH=			
	CARBON DOSE mg/l	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M	C_f	$C_o - C_f = X$	X/M
	0	1.018								
1.0	0.788	0.230	230							
2.5	0.586	0.432	173							
5.0	0.255	0.763	153							
10	0.120	0.898	89.8							
20	0.032	0.986	49.3							
50	0.006	1.012	20.2							

Tabelle 89: Adsorption von α -, β - und γ -HCH an Aktivkohle (Dobbs und Cohen, 1980)

Die Autoren erzielten in ihren Versuchen Adsorptionskapazitäten von 7,3 bis 303 mg HCH/g Aktivkohle in Abhängigkeit von der HCH-Ausgangskonzentration.

Da HCH im zu reinigenden Wasser selten allein, sondern praktisch immer zusammen mit weiteren gelösten organischen Stoffen vorkommt, modellierten Smith et al. (1987) den Einfluß gelöster Huminsäuren auf die Adsorption von Lindan an granulärer Aktivkohle. Sie verwendeten hierzu zwei mathematische Näherungen. Als wesentliches Ergebnis konnten sie eine Abnahme der Lindanadsorptionsrate und -kapazität in Gegenwart gelöster Huminsäuren feststellen. Die Abnahme war der Huminsäurekonzentration proportional (Abbildung 99).

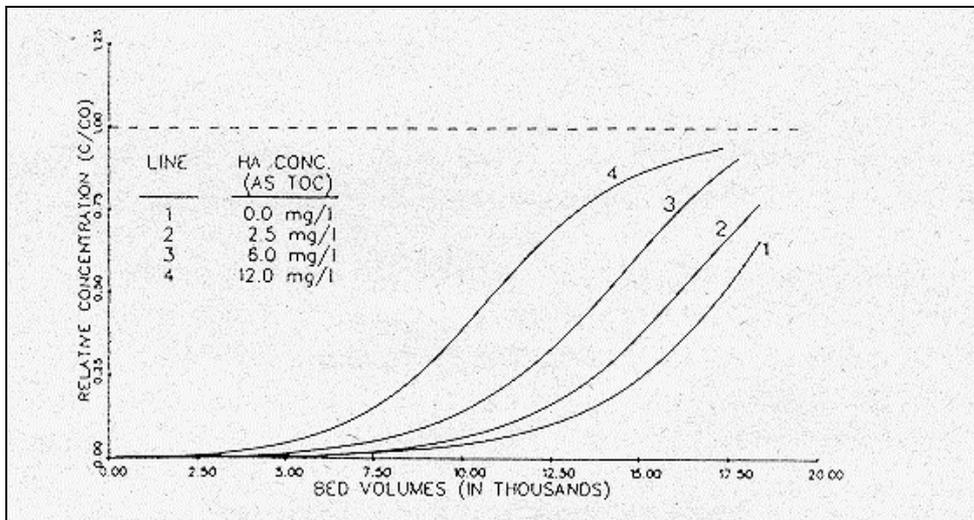


Abbildung 99: Berechnete Durchbruchskurven für Lindan in Gegenwart verschiedener Huminsäure-Hintergrundkonzentrationen (Smith et al., 1987)

Wahrscheinlich sind die direkte Konkurrenz am Adsorbenten und die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen (Lindan-Huminsäuren) für die Verringerung der Hydrophobie des Lindans verantwortlich. Wie Abbildung 100 weiter verdeutlicht, wird die Lindan-Adsorption in Gegenwart von Huminsäuren durch eine pH-Erniedrigung von 7 auf 4 stark reduziert, was wohl mit der erhöhten Adsorption der Huminsäuren bei niedrigen pH-Werten zusammenhängt.

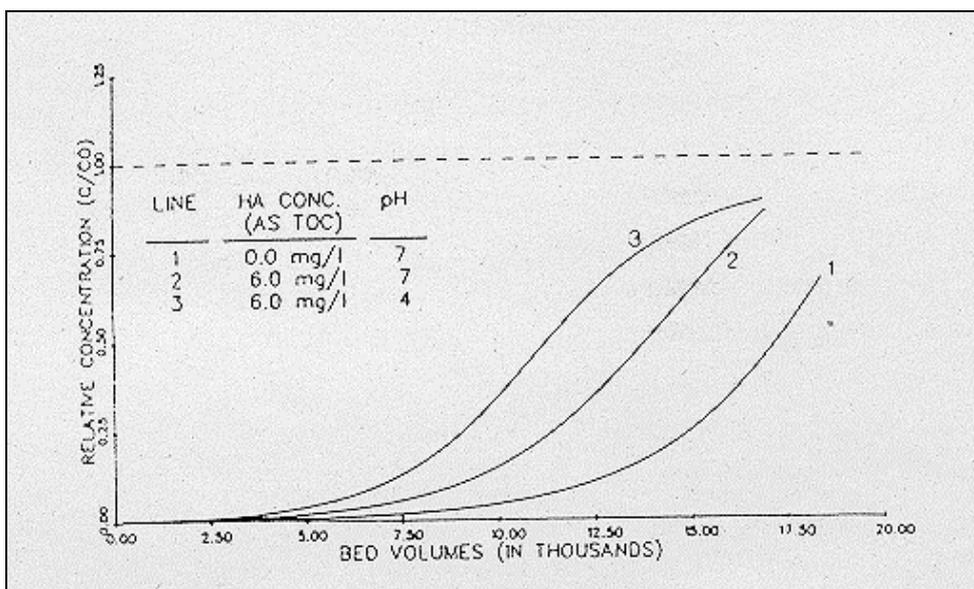


Abbildung 100: Berechnete Durchbruchskurven für Lindan in Gegenwart verschiedener Huminsäure-Hintergrundkonzentrationen bei pH 4 und 7 (Smith et al., 1987)

Bei der Herstellung von HCH in Indien entstehen pro Tonne produzierten HCH ca. 30 m³ Abwasser, die 0,4 kg HCH enthalten. Dieses Abwasser ist sehr korrosiv (pH 2,6-3,0) und muß deshalb mit Kalk neutralisiert werden. Der Schlamm wird in Sandbetten abgetrennt und getrocknet. Dieser Schlamm enthält ca. 90 % des zuvor im Abwasser enthaltenen HCH, während ca. 10 % über den endgültigen Abfluß abgegeben werden (Sundaresan et al., 1983).

In der französischen Anlage zur Produktion von technischem HCH wird das belastete Prozeßwasser mechanisch in zwei Fraktionen aufgeteilt. Die eine Fraktion (vermutlich ein Schlamm) enthält ca. 95 % der HCH-Belastung, die wäßrige Fraktion enthält die restlichen 5 %. Letztere wird in der Naßgasreinigung eingesetzt und gelangt nicht ins endgültige Abwasser. Die andere Fraktion (Schlamm) wird mit Benzol extrahiert. Das Benzol wird nach seiner Abtrennung in den Produktionsprozeß weitergeleitet. Das verbleibende Wasser wird an Aktivkohle gereinigt und einer chromatographischen Endkontrolle unterzogen. Ist der Verschmutzungsgrad zu hoch, so wird es nochmals in den Reinigungsprozeß eingeschleust. Die Reinigungseffizienz der einzelnen Schritte kann folgender Zusammenstellung entnommen werden (De Bruin, 1979):

	Input	Entfernung	Output
Mechanische Abtrennung	125 kg/d	95 %	6,25 kg/d
Aktivkohleadsorption	6,25 kg/d	92 %	0,5 kg/d
Summe	125 kg/d	99,6 %	0,5 kg/d

Pro Tonne produzierten technischen HCH werden somit etwa 0,006 kg HCH (0,5 kg/d) mit dem Abwasser entlassen (De Bruin, 1979).

In Anlagen zur Gewinnung von Lindan aus technischem HCH ist die Situation schon schwieriger. Da Methanol als Lösungsmittel eingesetzt wird, gelangt ein Teil davon unweigerlich ins Abwasser, wodurch die Löslichkeit der HCH-Isomere erhöht wird. Das hat zur Folge, daß die Reinigungseffizienz sinkt. In dem französischen Werk zur Extraktion von γ -HCH werden daher rund 0,04 kg HCH pro Tonne umgesetzten HCH ins Abwasser abgegeben. In der deutschen Fabrik Moorfleet, in der beide Prozesse, also die Produktion von technischem HCH und die Extraktion von γ -HCH, nebeneinander abliefen, wurden die Abwässer mit etwa 0,15 kg HCH pro Tonne umgesetzten HCH belastet (vgl. Kapitel 3.1.1) (De Bruin, 1979).

Um die Kosten der Aktivkohlebehandlung zu senken, ist es möglich, das verunreinigte Wasser biologisch (aerob) vorzubehandeln. Versuchsweise wurde das Spülwasser aus der Bodensanierung einer ehemaligen Pestizidfabrik in Filtern verrieselt, die eine Kapazität von ca. 230 l und eine Oberfläche von 0,25 m² besaßen. Das Wasser wurde in diese Filter mit einer Rate von etwa 200-250 l/h eingespeist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 90 wiedergegeben.

Tabelle 90: Versuchsergebnisse der biologischen Behandlung HCH- und (Chlor)benzol-kontaminierten Grundwassers (Van Luin, 1988)

	Zulauf	Ablauf (pg/l)nach 70 Tagen Laufzeit
Benzol	530-1 800	1
Chlorbenzol	380-1 050	1
α -HCH	25-150	20-50
β -HCH	3-10	15
γ -HCH	70-250	25-75
δ -HCH	55-150	50-85
ϵ -HCH	0,5-35	10-25

Abbildung 101 zeigt die Reinigungseffizienz bezüglich den α -, γ - und δ -Isomeren als Funktion der Zeit.

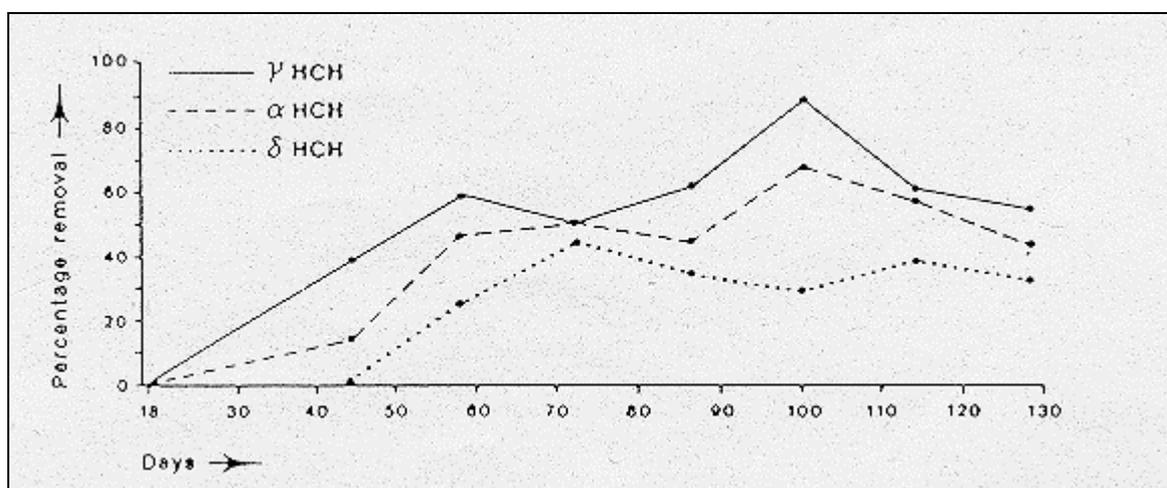


Abbildung 101: Reinigungseffizienz bezüglich den α -, γ - und δ -Isomeren als Funktion der Zeit (Van Luin, 1988)

Die Ergebnisse machen deutlich, daß eine biologische Vorreinigung von HCH- und Chlorbenzol-kontaminiertem Wasser möglich ist. In diesem Falle könnte durch die biologische Vorbehandlung der Verbrauch an Aktivkohle auf 7 % gesenkt werden, was die Gesamtkosten um 30 % reduzieren würde (Van Luin, 1988).

Das im Sanierungsfall Love Canal (USA) gesammelte Drainagewasser, welches Lindan in hohen Konzentrationen enthält, wird über eine mit Holzkohle gefüllte Kolonne gefiltert. Der Ablauf des Filters wird der städtischen Kläranlage zugeführt, die wegen des extrem hohen Anteils an Industrieabwässern als chemisch-physikalische Kläranlage ausgebaut wurde. Zen-

trales Element ist hier eine große Aktivkohle-Filtrationseinheit. Neuere Untersuchungen zeigen, daß ein großer Teil organischer Sickerwasserinhaltsstoffe biologisch abgebaut werden kann. Das SBR-Verfahren (Sequencing Batch Reactor) hat sich hier, wie auch an zwei Industrieponen in Niagara-Falls "SECOS" und "Hyde Park", als gut geeignet zur Vorreinigung vor den Aktivkohlefiltern erwiesen (keine näheren Angaben über Reinigungseffizienz) (Rubio und Wilderer, 1988). Mit dem Begriff SBR wird eine ganze Gruppe biologischer Reinigungsverfahren umschrieben. Durch fortgesetztes Wiederholen von verschiedenen Reaktionsbedingungen wie Anstieg und Abfall der Substratkonzentration, Wechsel zwischen O₂-Überschuß und O₂-Mangel, Turbulenz und Stagnation etc., gelingt es verschiedenste Mikroorganismen zu vergesellschaften und somit deren Fähigkeiten simultan zu nutzen (Wilderer, 1988).

In einer Pilot-Kläranlage wurde das Verhalten von Lindan untersucht. Die Anlage bestand aus einem Belüftungstank (63 l) und einem Absetztank (23 l). Die Betriebstemperatur lag bei 17,5°C. Für das γ -HCH wurden, je nach Schlammalter, stark schwankende "Eliminierungs"-Werte gemessen (Tabelle 91).

Pollutant	Location	Sludge age (days)					
		4		6		9	
		Mean (ng L ⁻¹)	Range (ng L ⁻¹)	Mean (ng L ⁻¹)	Range (ng L ⁻¹)	Mean (ng L ⁻¹)	Range (ng L ⁻¹)
γ -HCH	Influent	95	40-210	39	30-50	95	40-210
	ML*	155	237-820	150	134-170	157	127-194
	Effluent	68	34-170	30	19-48	105	36-258

Tabelle 91: Eliminierung von Lindan in einer Pilotkläranlage; Konzentrationen im Zufluß (Influent), in der Anlage (ML = mixed Liquor) und im Abfluß; (Effluent) bei unterschiedlichem Schlammalter (Buisson et al., 1988)

Wie Massenflußberechnungen zeigten, wurde das Lindan hauptsächlich über Adsorption an Klärschlammteilchen und weniger durch das Strippen entzogen. Inwieweit ein biologischer Abbau stattgefunden hat, ist der Studie nicht zu entnehmen (Buisson et al., 1988).

Der Bioabbau von γ -HCH wurde in aeroben und anaeroben Fermentern getestet, die mit Klärschlamm inokuliert worden waren. In dem anaeroben Fermenter (20,9°C) zeigte γ -HCH eine Halbwertszeit von 7,4 Tagen bei einem ATP-Gehalt von 193 ± 87 µg/l (Maß für die mikrobielle Biomasse). In der aeroben Anlage (22 °C) wurde es dagegen mit einer Halbwertszeit von 21,7 Tagen bei 266 ± 94 µg/l ATP abgebaut; d.h. in diesen Versuchen wurde Lindan im Anaeroben wesentlich schneller als im Aeroben abgebaut (Beard, 1987).

Eine Studie aus dem Jahre 1967 zeigte, daß Lindan in Dosen von 1 mg/kg und 10 mg/kg in einem zähen anaeroben Klärschlamm bei 35 °C innerhalb einiger Tage zu über 95 % umgebaut wurde und daß anaerobe Prozesse effektiver waren als aerobe. Der Lindanabbau erwies sich als stark temperaturabhängig (EPA, 1979).

Einer ökotoxikologischen Profilanalyse von Korte (1983) zufolge, sind β - und γ -HCH im Belebtschlamm nur sehr schlecht mineralisierbar. Bei Konzentrationen von jeweils 50 $\mu\text{g/l}$ berichtet er folgende Mineralisierungsraten (Abbau zu CO_2):

γ -HCH	0,13 %
β -HCH	0,06 %

Wie Versuche von Bauer (1972) zeigen, sind Algen (*Cladophora*) in der Lage α - und γ -HCH aus wässriger Lösung zu adsorbieren. Jedoch zeigte ein Vergleich mit Aktivkohle, daß die Adsorptionskapazitäten von Algen ungleich geringer waren:

	Adsorptionskapazität ($\mu\text{g HCH/g Sorbent}$) α -HCH	Adsorptionskapazität ($\mu\text{g HCH/g Sorbent}$) γ -HCH
Algen	2,1	14,4
Aktivkohle	2 860	2 900

Die anschließenden Desorptionsstudien ergaben außerdem hohe Auswaschraten für die beiden HCH-Isomere aus den Algen, wobei γ -HCH zu etwa 60 %, α -HCH dagegen fast vollständig nach 3stufiger Desorption ausgewaschen werden konnte.

Mac Rae (1986) untersuchte die gleichzeitige Beseitigung von sechs Chlorkohlenwasserstoffen (darunter α - und γ -HCH) aus Wasser durch Bakterien, die an Magnetit adsorbiert waren. Als Bakterium wurde *Rhodospseudomonas sphaeroides* 6128 eingesetzt, das schon in früheren Untersuchungen eine hohe Adsorptionskapazität für Lindan gezeigt hatte. Dieses Bakterium könnte sich in industriellen Abwasserreinigungssystemen aufgrund seiner fakultativen Phototrophie als nützlich erweisen. Die Versuche wurden zum einen in einer wässrigen Flüssigkeit mit pH 6 und zum anderen in einem kommunalen Abwasser (nach der Reinigung) durchgeführt. Alle Verbindungen wurden in einer Konzentration von 20 $\mu\text{g/l}$ zugegeben. Tabelle 92 zeigt die Reinigungseffizienz durch die adsorbierten Bakterien nach verschiedenen Zeiten.

Chlorinated hydrocarbon	A			B		
	Removal (%)†			Removal (%)†		
	Mixing time (min)			Mixing time (min)		
	20	40	60	20	40	60
α -HCH	29.5	30.6	30.5 (5.3)	32.1	31.1	31.6 (7.5)
γ -HCH	32.0	32.8	32.2 (5.5)	30.0	27.8	27.9 (6.5)
Dieldrin	88.9	89.6	89.5 (34.8)	89.9	89.9	89.7 (28.7)
Heptachlor	100.0	100.0	100.0 (47.1)	90.8	91.1	91.7 (42.70)
Aldrin	100.0	100.0	100.0 (52.6)	92.9	93.4	93.2 (45.1)
<i>p,p'</i> -DDT	100.0	100.0	100.0 (60.9)	100.0	100.0	100.0 (47.9)

Tabelle 92: Entfernung verschiedener Chlorkohlenwasserstoffe aus Wasser (A Wasser pH 6, B Wasser aus Abfluß kommunaler Kläranlage) durch an Magnetit adsorbierte Bakterien (*Rhodospseudomonas sphaeroides*) (Mac Rae, 1986)

In einem mehrstufigen Sorptionsprozeß mit relativ kurzen Kontaktzeiten (<20 min) ließen sich die Reinigungsausbeuten für α - und γ -HCH steigern.

Valsaraj (1985) führte zu einem, dem Strippen ähnlichen Wasserreinigungsverfahren Untersuchungen durch. Bei diesem Verfahren wird das Wasser mit einer organischen Phase, z.B. Mineralöl überschichtet und ansonsten wie beim Strippen weiterbehandelt. Diese Methode zeigte sich umso erfolgreicher, je hydrophober die zu entfernende Substanz war. Für Lindan war die Reinigungseffizienz, verglichen mit PCB und Endrin, relativ gering. Aussagen über die technische Durchführbarkeit lassen sich derzeit keine machen.

12.3 Abfallbehandlung

12.3.1 Deponierung

Im Jahre 1979 wurde auf einem Industriegelände in Gendorf bei München eine Ablagerung von Abfällen aus der Lindanproduktion entdeckt. Die Abfälle bestanden zum Großteil aus den verschiedenen HCH-Isomeren und einigen "Verunreinigungen" (nicht näher ausgeführt) und waren auf dem festen Fundament eines alten Gebäudes abgelagert worden. Die "Deponie" wurde eingekapselt, indem verschweißte Stahlplatten auf einer Länge von 462 m bis in eine Tiefe von 3 m als vertikale Barriere eingezogen wurden (die Abfallschicht ist 2,2-2,5 m mächtig und bedeckt eine Fläche von rund 250 m²). Als Abdeckung brachte man zunächst Kies auf, der mit Sand überdeckt wurde. Den Abschluß bilden eine Polyvinylethen-Schutzschicht und eine PVC-Folie, die ihrerseits wieder mit Sand (als Schutz), Kies und Asphalt bedeckt wurde. Die Abdeckung besitzt eine Neigung von 3 % und überlappt die Stahlbarrieren. Die Gesamtkosten beliefen sich auf 250 000 DM (Anonymus, 1985a).

Im Sanierungsfall Love Canal (USA) wurde zunächst versucht die Neubildung von Stau- und Sickerwässern zu verhindern. Zu diesem Zweck wurde die Deponie mit einer Kunststoffolie abgedeckt, die Tonabdeckung erneuert und Rinnen zum Sammeln und Ableiten des Niederschlagswassers angelegt. Unter der Abdeckung und rund um die Deponie wurden Drainagerohre verlegt und das hier gesammelte Wasser einer Behandlungsanlage zugeführt (vgl. Kapitel 12.2) (Rubio und Wilderer, 1988).

Wie aus einer Studie über die Hausmülldeponie Braunschweig hervorgeht, kommt HCH neben anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen im Deponiegas vor. Tabelle 93 zeigt, daß die Verwendung von Fackeln zur Reduzierung gasförmiger Emissionen aus Mülldeponien möglichst beschränkt werden sollte, um die Bildung von PCDD und PCDF zu vermeiden. Bei einer Nutzung des Deponiegases sollte eine Gasreinigung vorgeschaltet werden (Jager, 1984).

Substanz	Konzentration [ng/m ³]		
	Deponiegas vor Fackel	Abgas der Fackel	
		absoluter Wert	rel. to 7% O ₂
Summe HCH	175.4	37.2	26.8
HCB	56.6	6.7	4.8
Summe PCB	1600	260	187
Summe T ₃ CDD	< 0.01	0.71	0.51
Summe T ₃ CDF	< 0.01	5.75	4.14
Summe T ₄ CDD	< 0.01	0.99	0.71
Summe T ₄ CDF	< 0.01	4.81	3.46
2.3.7.8-TCDD	< 0.005	0.35	0.25
2.3.7.8-TCDF	< 0.005	0.64	0.46

Tabelle 93: Konzentration flüchtiger Schadstoffe im Deponiegas und im Abgas nach der Fackel (890-920 °C) (Jäger, 1984)

12.3.2 Biologische Verfahren

Wie schon in Kapitel 8.2 beschrieben wurde, ist der Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* in der Lage verschiedene Xenobiotika abzubauen (Bumpus et al., 1985a,b; Bumpus und Aust, 1987). Die Vorteile dieses Organismus' bei der Behandlung von Abfällen wären folgende:

- das Enzymsystem greift unlösliche Substrate an
- das ligninzersetzende System wirkt relativ unspezifisch und könnte so zum Abbau komplexer Mischungen organischer Verunreinigungen herangezogen werden
- *P. chrysosporium* ist sehr konkurrenzstark, besonders in Gegenwart von Holzsubstraten als Hauptkohlenstoffquelle
- der Bioabbau hängt nicht davon ab, ob hauptsächlich Lignin oder eine spezielle abzubauen Verunreinigung angeboten wird
- das Lignin wird vollständig abgebaut, d.h. das angebotene Material wird völlig aufgebraucht. Als Endprodukt entsteht CO₂. Dies ist genau die Form von Metabolismus, die für den Abbau nicht erwünschter Chemikalien ideal wäre.

Der wahrscheinlich interessanteste Aspekt, diesen Pilz einzusetzen, ist wohl in seiner Fähigkeit zu sehen, chlorierte Verbindungen zu dechlorieren. Lindan wurde von *P. chrysosporium* unter aeroben Bedingungen innerhalb von 60 Tagen zu 21,4 % mineralisiert, d.h. dieser Anteil war in Form von CO₂ wiederzufinden. Die Autoren schließen aus ihren Untersuchungen, daß *P. chrysosporium* ein nützlicher Organismus bei der Behandlung kontaminierter Böden, Se-

dimente und wäßriger Abfälle sein könnte, wenn er in genügend belüfteten Systemen eingesetzt würde.

12.3.3 Physikalische und chemische Behandlung

Ein Verfahren um organische Flüssigabfälle zu reinigen stellt Bilger (1988) vor. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß organisch gebundenes Chlor (wie beispielsweise beim HCH der Fall) mit feindispersen Natrium zu Natriumchlorid reagiert. Das Prinzip wird in Abbildung 102 am Beispiel eines verbrauchten Öls dargestellt.

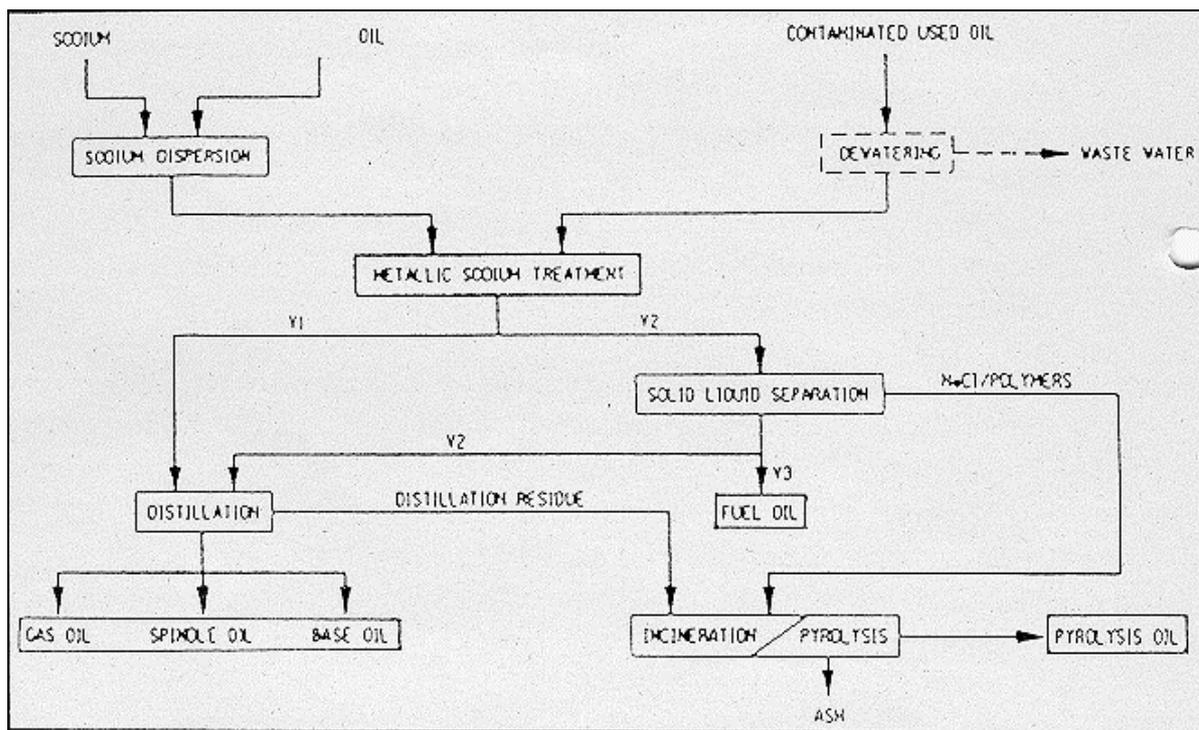


Abbildung 102: Prozeß für die Behandlung von Abfallöl mit Natrium (Bilger, 1988)

Allerdings ist selbiger Prozeß auch auf viele andere organische Flüssigabfälle sowie auf Deponiesickeröle anwendbar. Tabelle 94 zeigt die Rückstandsgehalte einer organischen Deponieflüssigkeit vor und nach der Natriumbehandlung.

Tabelle 94: Rückstandsgehalte einer organischen Deponieflüssigkeit vor und nach der Natriumbehandlung (Bilger, 1988)

	Vor Behandlung	Nach Behandlung
Chlorbenzole	3,1 %	
HCH	0,3 %	< 0,1 ppm
PCBs	200 ppm	
Summe Cl ₄ DD	0,1 ppm	< 0,5 ppb
Summe PCDD/PCDF	65 ppm	

Da die Nachweisgrenzen für die erste Gruppe von Stoffen bei 1 ppm und für die PCDD/PCDF bei 0,5 ppb lag, bedeutet das Ergebnis, daß keine Rückstände nachweisbar waren. Auf diese

Weise könnten Flüssigabfälle und Sickeröle mit einem Wassergehalt <5 % entgiftet werden und im Falle des Öls anschließend relativ gefahrlos (da nicht mehr Cl-haltig) und energiebringend verbrannt werden.

Zur Pyrolyse von HCH wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem HCH bei 400-500 °C in Gegenwart eines Mischkatalysators (5-10 % von Kupfer-, Eisen-, Zink- oder Aluminiumchlorid auf Aktivkohle) zerstört wird (IRPTC, 1985; ECDIN, 1989).

Die Verbrennung Lindan-haltiger Pestizidabfälle bei Temperaturen >1 000 °C (mind. 0,4 sec Verweilzeit, 45-60 % Luftüberschuß) führte zu einer über 99,99 %igen Eliminierung (Ferguson und Wilkinson, 1984).

13. Grenzwerte, Gesetze, Regelungen und Empfehlungen

13.1 Regelungen in der Bundesrepublik

In der Bundesrepublik existieren für HCH zwei **MAK-Werte** (Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen) (DFG, 1988):

1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (techn. Gemisch aus α - und β -HCH)	0,5 mg/m ³ (a) (gemessen als Gesamtstaub)
Lindan	0,5 mg/m ³ (gemessen als Gesamtstaub)

(a)0,5 = (Konz. α -HCH dividiert durch 5) + Konz. β -HCH

Für Lindan besteht ein beschränktes Anwendungsverbot. Nach der "Zweiten Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung vom 21.03.1986" ist die Anwendung von Lindan in Mühlen, in Mehlsilos sowie in Vorräten von Getreide und Getreideerzeugnissen verboten. Dieselbe Verordnung verbietet die Anwendung von technischem HCH völlig (BGBl., 1980, 1986).

Im Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1986 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft ist Lindan mit den Gewässerschutzauflagen 230, W2 belegt. Das heißt, die Anwendung in Zufließbereichen von Wassergewinnungsanlagen ist nur auf Flächen erlaubt, von denen die Fließzeit des Wassers bis zur Fassungsanlage - nach Auskunft der Behörden - mehr als 50 Tage beträgt (d.h. nur in Schutzzone III). In Zufließbereichen von Wassergewinnungsanlagen ist die Durchführung von Tauchvorgängen nur in Zone III erlaubt. Die behandelten Pflanzen dürfen in Zone II ausgepflanzt werden. Die Anwendung in unmittelbarer Nähe von Gewässern (5-10 m) ist verboten (Kiper, 1986; Friesel et al., 1987; Haberer et al., 1988b).

Im Katalog wassergefährdender Stoffe (Bek. d. BMI vom 1.03.1985) ist Lindan in die Wassergefährdungsklasse WGK3 (stark wassergefährdend) eingestuft worden (Anonymus, 1985b). Daher sollten bei Lagerung, Ladevorgängen und Transport besondere Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden (ECDIN, 1989). Nach der Gefahrgutverordnung Straße (GGVS) ist Lindan folgendermaßen klassifiziert (Anonymus, 1985b):

- feste Stoffe (20-100 %) und flüssige Stoffe (5-100 %) Klasse 6.1 Ziffer 72c
- sonst kein Gefahrgut

Die **Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung** vom 24. Juni 1982 sieht für HCH folgende Höchstmengen vor (BGBl., 1982):

Stoff	Höchstmenge in mg/kg	Lebensmittel
Lindan	2,0 ¹⁾	Fleisch, Fleischerzeugnisse (außer Geflügelfleisch, Geflügelfleischerzeugnisse, Haar- und Federwild), tierische Speisefette (außer Geflügelfett), Fische und andere wechselwarme Tiere, Krusten-, Schalen-, Weichtiere sowie daraus hergestellte Erzeugnisse
	0,7 ¹⁾	Geflügelfleisch, Geflügelfleischerzeugnisse, Geflügelfett, Haar- und Federwild
	0,2 ¹⁾	Milch, Milcherzeugnisse
	0,1	Eier (ohne Schale), Eiprodukte
HCH-Isomere	0,3 ¹⁾	Fleisch, Fleischerzeugnisse, tierische Speisefette
außer Lindan	0,5 ¹⁾	Fische und andere wechselwarme Tiere, Krusten-, Schalen-, Weichtiere und daraus hergestellte Erzeugnisse
	0,1 ¹⁾	Milch, Milcherzeugnisse
	0,1	Eier (ohne Schale), Eiprodukte

1) bezogen auf den Fettgehalt (weitere Erläuterung siehe Verordnung)

Stoff	Höchstmenge in mg/kg Frischgewicht	Lebensmittel
Lindan	2,0	Blatt- und sonstige Sproßgemüse
	1,5	Fruchtgemüse, Wurzelgemüse außer Möhren, Obst, Ölsaaten
	0,5	Tee, teeähnliche Erzeugnisse
	0,1	Getreide, Kartoffeln, Hülsenfrüchte, Möhren, Zuckerrüben
HCH-Isomere außer Lindan	0,2	Gewürze, Kakaokerne, Rohkaffee, Tee, teeähnliche Erzeugnisse
	0,1	Ölsaaten
	0,02	andere pflanzliche Lebensmittel

Stoff	Höchstmenge mg/kg bezogen auf den Tabakgehalt
HCH-Isomere außer Lindan	1,0

Die Gefahrstoffverordnung (Anhang VI) schreibt vor, daß Lindan und HCH mit dem Gefahrensymbol "T" (Totenkopf) und der Gefahrenbezeichnung "giftig" gekennzeichnet sein müssen. Desweiteren sind folgende Gefahrenhinweise und Sicherheitsvorschläge für Lindan und HCH vorgeschrieben (Stand März 1989) (Quellmalz, 1988):

R-Sätze (Hinweise auf besondere Gefahren)

HCH:

R 21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
R 25	Giftig beim Verschlucken
R 40	Irreversibler Schaden möglich

Lindan:

R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
------------	---

S-Sätze (Sicherheitsratschläge):

HCH:

S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
S 44	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen
S 22	Staub nicht einatmen
S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen

Lindan:

S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
S 44	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen

13.2 Regelungen im Ausland

Für die UdSSR wird für Lindan ein MAK-Wert von 0,05 mg/m³ berichtet (WHO, 1975).

Die EG-Richtlinie sieht 0,1 µg/l Lindan im Trinkwasser als Höchstgrenze vor. In den USA werden 4 µg/l toleriert (Braun und Goßling, 1983; Vogt und Cotruvo, 1988).

Am 4.Mai 1976 hat die EG die Gewässerschutzrichtlinie erlassen (Richtlinie betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft). Am 3.Dezember desselben Jahres wurde von den Rheinanliegerstaaten und der EG das Rhein-Chemieabkommen unterzeichnet (Übereinkommen zum Schutz des Rheins gegen chemische Verunreinigungen). Beide Gesetzesakte enthalten die Liste I, die sogenannte "schwarze Liste". Hier sind die Stoffe in Klassen zusammengefaßt. HCH (einschließlich aller

Isomere und Lindan) wurde von Krisor (1982) in die schwarze Liste wassergefährdender Stoffe aufgenommen, welche obengenannte Liste I definieren soll. HCH war auch schon früher auf EG-Ebene in einer Liste von 21 prioritär ausgewählten Stoffen enthalten. HCH steht auch in der sogenannten Rheinliste (Krisor, 1982).

Nach der EG-Richtlinie 76/768/EG darf HCH nicht in kosmetischen Produkten enthalten sein (ECDIN, 1989).

13.3 Schutz- und Bekämpfungsmaßnahmen, Erste Hilfe (ECDIN, 1989)

Art der Gefahr

- nicht entzündlich
- sehr giftig
- prickelnd
- wasserunlöslich
- reagiert mit Basen
- Stoff zersetzt sich beim Erwärmen
- Entwicklung korrodierender Dämpfe

Flüssige Handelsprodukte enthalten hauptsächlich brennbare Flüssigkeiten und haben einen Flammpunkt von über 25 °C. Explosive Gemische, die schwerer als Luft sind und durch Funken oder offene Flammen entzündet werden können. Bei Erwärmung bis zur Zersetzung bilden sich hochgiftige Phosgen- und Chlorwasserstoffgase.

Bekämpfung/Maßnahmen

- Evakuierung erwägen
- Gas/Dampf mit Wassernebel niederschlagen
- an sicheren Ort verbringen
- Stoff nicht in Kanalisation/offene Gewässer bringen
- verschütteten Stoff aufnehmen
- Ausbreiten des Stoffs verhindern
- Restmengen sorgfältig aufnehmen

Schutzmaßnahmen

- Preßluft-/ Sauerstoffgerät
- Gasdichter Anzug
- Berührung mit dem Stoff vermeiden

Eigenschaften und Zusammensetzung

- Kristalle
- Pulver
- farblos
- weiß
- kann unter bestimmten Umständen kanzerogen sein

Erste Hilfe - Symptome

Einatmen	Haut	Augen	Oral
Bewußtlosigkeit	Rötung	prickelnd	Bewußtlosigkeit
Erbrechen	wird aufgenommen		Erbrechen
Atemnot	prickelnd		Kopfschmerzen
Übelkeit	ätzend		Übelkeit
Krämpfe			Bauchschmerzen
Kopfschmerzen			Durchfall
			Krämpfe

Einatmen, Verschlucken: Muskelzucken, epileptische Anfälle, Zittern, Beben

Erste Hilfe - Maßnahmen

Einatmen	Haut	Augen	Oral
Frischluf	Arzt	Arzt	Bettruhe
Bettruhe	mit Wasser	mit Wasser	Krankenhaus
Krankenhaus	spülen	spülen	Sauerstoff
halbsitzende	nach dem Entfernen		keine Milch
Haltung	Seife		trinken
Sauerstoff	Kleidung isolieren		Alkoholverbot
	duschen/baden		Wasser trinken
			Erbrechen auslösen

Allgemein zu treffende Maßnahmen

- gefährdetes Gebiet absperren/beschildern
- Viehzuchtbehörden, Klärwerk und Tiefbauamt unterrichten
- auf windzugewandter Seite bleiben

13.4 Empfehlungen

Da man Lindan als karzinogen einstuft, wurde für Lindan ein Höchstwert von 0,02 µg/l in natürlichen Gewässern empfohlen. Bei diesem Wert wird ein Krebsfall pro 100 000 Menschen angenommen (Tomson et al., 1985).

Zur Erhaltung einer intakten Biozönose im Gewässer soll nach Auffassung der US-Umweltbehörde eine Konzentration von 0,01 µg/l Lindan nicht überschritten werden (Braun und Goßling, 1983).

Für Trinkwasser empfiehlt die WHO für Lindan einen Grenzwert von 3 µg/l (ECDIN, 1989).

FAO/WHO schlagen einen ADI (acceptable daily intake) für Lindan von 12,5 µg/kg Körpergewicht vor (Sieper, 1973; Portmann, 1986).

Da für α- und β-HCH ADI-Werte bislang fehlen, hat Hapke (1983) diese ermittelt, indem er Tierversuche nach international üblichen Verfahren ausgewertet hat (Tabelle 95)

	No effect level (mg/kg Rattenfutter) NEL	Annehmbare Tagesdosis (mg/kg Körpergewicht) ATD	Duldbare Konzentration (mg/kg Nahrung) DK
α-HCH	10	0,005	0,3
β-HCH	(2)**	0,001	0,06
γ-HCH	25	0,0125	0,75

* Der Errechnung der „Annehmbaren Tagesdosis ATD“ und der „Duldbaren Konzentration DK“ liegen die folgenden Formeln zugrunde:

$$ATD = \frac{NEL \times 0,05}{100}$$

$$DK = \frac{ATD \times 60 \text{ kg}}{0,4 \times 2,5}$$

Die Errechnung geht von folgenden Voraussetzungen aus:
 NEL, no effect level, höchste Konzentration im Rattenfutter ohne Wirkung;
 50 g/kg täglicher Futterverbrauch der Ratten;
 100 Sicherheitsfaktor;
 60 kg Körpergewicht des Menschen;
 0,4 kg täglicher Nahrungsverzehr;
 2,5 zusätzlicher Sicherheitsfaktor für besonders empfindliche Bevölkerungsgruppen.

** Diese Konzentration ist aus einer von Fitzhugh et al. (1950) aufgestellten Dosis-Wirkungs-Beziehung geschätzt.

Tabelle 95: ADI-Werte und duldbare Konzentrationen für HCH-Rückstände (Hapke, 1983)

Für einen 8 kg schweren Säugling mit einem täglichen Fettverzehr von 20 g (über die Muttermilch) berechnete Hapke (1983) folgende duldbare Konzentrationen im Fettanteil der Frauenmilch:

α -HCH	0,04 mg/kg
β -HCH	0,008 mg/kg
γ -HCH	0,1 mg/kg

Vergleicht man diese Werte mit den in Muttermilch gefundenen Konzentrationen (Tabelle 12), so sieht man, daß die duldbaren Konzentrationen um ein Vielfaches überschritten werden. Hapke (1983) gibt die in Muttermilch (Fettanteil) gefundenen arithmetischen Mittelwerte wie folgt an:

α -HCH	0,07 mg/kg
β -HCH	0,44 mg/kg
γ -HCH	0,04 mg/kg

Da in Einzelfällen wesentlich höhere Konzentrationen gefunden wurden, erhöht sich das gesundheitliche Risiko weiterhin erheblich. Es ist, so Hapke (1983), also festzustellen, daß für α -HCH die duldbare Konzentration im Mittel um das Doppelte, in Ausnahmefällen sogar um das 25fache überschritten wird. Beim β -HCH werden mittlere Überschreitungen um das 50fache, in Extremfällen um das 500fache berichtet. Für γ -HCH liegen Überschreitungen nur in wenigen Fällen vor.

14. Zusammenfassung

Von den theoretisch möglichen HCH-Isomeren sind fünf für die Umwelt relevant (α , β , γ , δ , ϵ), wovon lediglich das γ -Isomer insektizid wirksam ist. Technisches HCH, welches alle fünf Isomere enthält, und Lindan, das fast ausschließlich aus dem γ -HCH besteht, fanden und finden noch heute großflächige Verwendung in Land- und Forstwirtschaft.

Probleme bergen die heute noch weitverbreitete Anwendung des technischen HCH (außer in den USA und in Westeuropa) und insbesondere die frühere Ablagerung von HCH-Produktionsabfällen auf meist ungenügend gesicherten Kippen (Altlasten).

Unter Freilandbedingungen (mitteleuropäisches Klima) sind alle Isomere sehr persistent. Insbesondere das β -HCH fällt durch seine große Reaktionsträgheit auf, die dazu führt, daß das β -Isomer sowohl biologisch als auch physikalisch-chemisch so gut wie nicht abgebaut wird.

Die einzelnen HCH-Isomere sind unterschiedlich akut und chronisch toxisch. Bei einigen Isomeren wurde eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen. Besonders das β -HCH wird stark bioakkumuliert und reichert sich in der Nahrungskette an.

Die HCH-Isomere sind in der Umwelt verschieden mobil. α - und γ -HCH sind am flüchtigsten. Das δ -HCH ist am besten wasserlöslich, wird aber auch stark an organischem Material adsorbiert. Die meisten Mobilitätsstudien wurden am Lindan durchgeführt. Hingegen lassen sich besonders über das vermutlich sehr persistente ϵ -HCH, aber auch über die β - und δ -Isomere nur wenige Untersuchungen in diesem Bereich finden. Das γ -HCH wird zwar relativ gut von humusreichen Böden gebunden, es kann aber auch leicht wieder desorbiert werden.

Grundwasserkontaminationen werden von allen HCH-Isomeren (α - δ) berichtet. Sind sie erst einmal ins Grundwasser gelangt, so erscheint ein Abbau sehr fraglich. In den oft an organischer Substanz armen Grundwasserleitern können die HCH-Isomere dann ohne großen Konzentrationsverlust über weite Strecken transportiert werden.

Deponien, die HCH-kontaminierte Abfälle aufnehmen sollen müssen eine entsprechende Ausgestaltung (Basisabdichtung, etc.) erfahren, um die Gefahr des HCH-Austritts zu minimieren.

15. Literatur

- Acker, L. (1983): Vorkommen von α - und β -HCH in pflanzlichen Lebensmitteln. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 172-174.
- Aghte, C. (1983): International evaluation of the toxicity of BHC (technical grade hexachlorocyclohexane) and lindane (γ -hexachlorocyclohexane) in chronological order. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 274-280.
- Albanis, T.A., P.J. Pomonis, A.T. Sdoukos (1988a): Describing movement of three pesticides in soil using a CSTR in series model. *Water Air Soil Pollut.* **39**, 293-302.
- Albanis, T.A., P.J. Pomonis, A.T. Sdoukos (1988b): Movement of methyl parathion, lindane and atrazine through lysimeters in field conditions. *Toxicol. Environ. Chem.* **17**, 35-45.
- Alford-Stevens, A., J.W. Eichelberger, W.L. Budde (1988): Multilaboratory study of automated determinations of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in water, soil, and sediment by gas chromatography/mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 304-312.
- Altlastenhandbuch (1988): Teil I: Altlastenbewertung, Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg, Wasserwirtschaftsverwaltung, Heft 18.
- Anonymus (1970): Pesticide reference standards. US-Public Health Service, Florida.
- Anonymus (1985a): Encapsulation of hexachlorocyclohexane on an industrial site. *Ind. Assoc. Wat. Pollut. Contr. Newsl.* **22**, 5.
- Anonymus (1985b): Katalog wassergefährdender Stoffe. *In*: Vogl, Heigl, Schäfer (Hrsg.): Handbuch des Umweltschutzes, Losebl.-Ausgabe, ecomed, Landsberg/Lech, II-3 Anlage 2.
- Anonymus (1987): Hartley D., H. Kidd (Hrsg.): The agrochemicals handbook. 2. Edition, The Royal Society of Chemistry, Unwin Brothers Ltd, Surrey.
- Assmuth, T., T. Strandberg, M. Melanen, A. Seppänen, T. Vartiainen (1988): Assessing risk of toxic emissions from waste deposits in Finland. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.) Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 1137-1146.
- Bachmann, A., A.J.B. Zehnder (1988): Engineering significance of fundamental concepts in xenobiotics biodegradation in soil. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 671-677.
- Bahnick, D.A., W.J. Doucette (1988): Use of molecular connectivity indices to estimate soil sorption coefficients for organic chemicals. *Chemosphere* **17**, 1703-1715.
- Baluja, G., M.A. Murado, M.C. Tejedor (1975): Adsorption-desorption of lindane and aldrin by soils as affected by soil main components. *In*: Koivistoinen, P., Pesticides, Environmental Quality and Safety Supplement Volume III, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 243-249.
- Baubehörde Hamburg (1984): 1. Bericht zur Überwachung und Sanierung der Deponie Georgswerder. Behörde für Bezirksangelegenheiten, Naturschutz und Umweltgestaltung, Hamburg, 6. Februar 1984.
- Bauer, U. (1972): Anreicherung von insektiziden Chlorkohlenwasserstoffen und PCE in Algen. *In*: Meinck, F. (Hrsg.), Gewässer und Pflanzenschutzmittel, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 37, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 211-219.

- Baumann, K., J. Angerer, G. Lehnert, H.-L. Brassow (1983): Chronische Belastung des Menschen mit Hexachlorcyclohexan. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 263-273.
- Beard, A. (1987): Simulation des Bioabbaus von γ -HCH und PCP im Klärteich. Diplomarbeit am Lehrstuhl Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth.
- Beit, I.O.D., J.V. Wheelock, D.E. Cotton (1981): Factors involved in the dynamics of pesticides in soils - the effects of pesticide concentration on leachability and adsorption. *Intern. J. Environ. Stud.* **16**, 181-187.
- Beland, F.A., S.O. Farwell, A.E. Robocker, R.D. Geer (1976): Electrochemical reduction and anaerobic degradation of lindane. *J. Agric. Food Chem.* **24**, 753-756.
- Bertram, H.P., F.H. Kemper, C. Zenzen (1983): Vorkommen von HCH-Isomeren im Menschen. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 155-163.
- Betz, V., G. Fischer, H. Gorbauch, H.H. Rump, B. Scholz, W. Schneider, A. Golwer, G. Mattheß, A. Pekdeger, K. Herklotz, W. Pestemer (1983): Zum Verhalten von Umweltchemikalien in künstlichen Grundwassergerinnen. *Fres. Z. Anal. Chem.* **315**, 464-474.
- BGBl. (1980): Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz- Anwendungsverordnung). Bundesgesetzblatt I, Nr. 79, Bonn, 30. Dezember 1980, 2335-2341.
- BGBl. (1982): Verordnung über Höchstmengen an Pflanzenschutz- und sonstigen Mitteln sowie anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen (Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung - PHmV). Bundesgesetzblatt I, Nr. 22, Bonn, 29. Juni 1982, 745-783.
- BGBl. (1986): Zweite Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung. Bundesgesetzblatt I, Nr. 12, Bonn, 4. April 1986, 363-367.
- Bierl, R., W. Kaa, W. Thomas (1984): Spatial and temporal concentration gradients of PAH (flou-ranthenene, benzo(a)pyrene), γ -BHC and 2,4-D in samples of soil, soil water and ground water in an agricultural research area. *Fres. Z. Anal. Chem.* **319**, 172-179.
- Bilger, E. (1988): Detoxification of organic liquids using sodium - dehalogenation of harmful substances. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 943-945.
- Block, A.M., L.W. Newland (1975): Molecular orbital calculations for the isomers of 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyclohexane. *In*: Koivistoinen, P., Pesticides, Environmental Quality and Safety Supplement Volume III, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 569-572.
- Block, A.M., W.R. Bhajan, J. Estevez, L.W. Newland (1977): The electrochemical reduction model of anaerobic degradation of the γ isomer of 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyclohexane (γ -BHC). *J. Water Pollut. Contr. Fed* **49**, 857-859.
- Blume, H.-P., G. Brümmer (1987): Prognose des Verhaltens von Pflanzenbehandlungsmitteln in Böden mittels einfacher Feldmethoden. *Landw. Forsch.* **40**, 41-50.
- Blüthgen, A., H. Nijhuis, W. Heeschen (1983): Verhalten von HCH-Isomeren im Wiederkäuer und in der Umwelt. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 128-142.

- Bodenstein, G. (1973): Lindan und Fragen des Umweltschutzes. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), Lindan - Monographie eines insektiziden Wirkstoffs, Verlag K. Schillinger, Freiburg im Breisgau, 119-142.
- Bodenstein, G. (1976): Toxicology of lindane. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), Lindane - II. supplement 1976, C.I.E.L. (Centre International d'Etudes du Lindane), Brüssel, 11-73.
- Borkent-Verhage, C., C. Cheng, L. de Galan, E.W.B. de Leer (1986): Thermal cleaning of soil contaminated with γ -hexachlorocyclohexane. *In*: Assink, J.W., W.J. van den Brink (Hrsg.), Contaminated soil, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht - Boston - Lancaster, 883-886.
- Boucher, F.R., G.F. Lee (1972): Adsorption of lindane and dieldrin pesticides on unconsolidated aquifer sands. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 538-543.
- Braun, F., B. Goßling (1983): Zur PCB- und Pestizidbelastung bayerischer Gewässer (1977-1982). Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, München.
- Breitung, V. (1988): Untersuchungen zur Mobilität ausgewählter Umweltchemikalien in Wasser-Sediment Systemen. Dissertation Universität Bayreuth.
- Brown, K.W., K.C. Donnelly (1988): An estimation of the risk associated with the organic constituents of hazardous and municipal waste landfill leachates. *In*: Hazardous waste & hazardous materials, Vol. 5, Nr. 1, Mary Ann Liebert Publishers, 1-30.
- Brüne, H. (1979): HCH-Rückstände in Böden, Pflanzen und tierischen Produkten in einem Kontaminationsgebiet Südhessens. *Landw. Forsch.* **36**, 73-83.
- Buisson, R.S.K., P.W.W. Kirk, J.N. Lester (1988): The behavior of selected chlorinated organic micropollutants in the activated sludge process - a pilot plant study. *Water Air Soil Pollut.* **37**, 419-432.
- Bumpus, J.A., S.D. Aust (1987): Biodegradation of chlorinated organic compounds by *Phanerochaete chrysosporium*, a wood-rotting fungus. *In*: Exner, J.H. (Hrsg.), Solving hazardous waste problems - learning from dioxins, American Chemical Society, Washington DC, 340-349.
- Bumpus, J.A., M. Tien, D.S. Wright, S.D. Aust (1985a): Biodegradation of environmental pollutants by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *In*: US-EPA, Incineration and treatment of hazardous waste, Proceedings of the 11. Ann. Res. Symp. on incineration and treatment of hazardous waste, Cincinnati, 120-126.
- Bumpus, J.A., M. Tien, D.S. Wright, S.D. Aust (1985b): Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus. *Science* **228**, 1434-1436.
- Bürgerschaft Hamburg (1985): Bürgerschaft der Freien und Hansestadt Hamburg, 11. Wahlperiode. Drucksache 11/3774, 26.02.1985.
- Büsser, M.-T., W.K. Lutz (1987): Stimulation of DNA synthesis in rat and mouse liver by various tumor promoters. *Carcinogenesis* **8**, 1433-1437.
- Caron, G., I.H. Suffet, T. Belton (1985): Effect of dissolved organic carbon on the environmental distribution of nonpolar organic compounds. *Chemosphere* **14**, 993-1000.
- CAS (1989): CAS-Datenbankabfrage: lindane.
- Cheremisinoff, P.N., K.A. Gigliello (1983): Leachate from hazardous wastes sites. Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster.
- Chessells, M.J., D.W. Hawker, D.W. Connell, I.A. Papajcsik (1988): Factors influencing the distribution of lindane and isomers in soil of an agricultural environment. *Chemosphere* **17**, 1741-1749.

- Chiou, C.T., R.L. Malcolm, T.I. Brinton, D.E. Kile (1986): Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 502-508.
- Comolli, P. (1987): Vorschlag für die Behandlung von Sickerwasser aus einer Deponie. *In*: Thomé-Kozmiensky K.J. (Hrsg.), *Altlasten*, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 657-667.
- Dahl, T.O. (1986): Occidental Chemical Company at Lathrop, California, a groundwater/soil contamination problem and a solution. *In*: Assink, J.W., W.J. van den Brink (Hrsg.), *Contaminated soil*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht - Boston - Lancaster, 793-806.
- De Bruin, J. (1979): Reduction of chlordane, DDT, heptachlor, hexachlorobenzene and hexachlorocyclohexane isomers contained in effluents taking into account the best technical means available. Final report prepared for the European Communities Environment and Consumer Protection Service, Contract No. ENV/223/74-E REV.2, Amsterdam.
- Demozay, D. (1974a): Applications of lindane. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), *Lindane - I.supplement 1974*, C.I.E.L. (Centre International d'Etudes du Lindane), Brüssel, 42-51.
- Demozay, D. (1974b): Biological properties. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), *Lindane - I.supplement 1974*, C.I.E.L. (Centre International d'Etudes du Lindane), Brüssel, 37-41.
- Demozay, D. (1976a): Definition of lindane (nomenclature). *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), *Lindane - II.supplement 1976*, C.I.E.L. (Centre International d'Etudes du Lindane), Brüssel, 8-9.
- Demozay, D. (1976b): Lindan - im Jahre 1976 - Fabrikation, Eigenschaften, Wirkungsweise und Anwendung. *In*: C.I.E.L. (Centre International d'Etudes du Lindane) (Hrsg.), *Lindane - Proceedings of the symposium on lindane in Chazay, 1976*, Brüssel, 18-42.
- Demozay, D., G. Marechal (1973a): Einleitung. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), *Lindan - Monographie eines insektiziden Wirkstoffs*, Verlag K. Schillinger, Freiburg im Breisgau, 13-14.
- Demozay, D., G. Marechal (1973b): Physikalisch-chemische Eigenschaften. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), *Lindan - Monographie eines insektiziden Wirkstoffs*, Verlag K. Schillinger, Freiburg im Breisgau, 15-22.
- Demozay, D., G. Marechal (1973c): Anwendung des Lindan. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), *Lindan - Monographie eines insektiziden Wirkstoffs*, Verlag K. Schillinger, Freiburg im Breisgau, 168-268.
- Desi, I. (1976): Lindane - toxicological studies. *In*: C.I.E.L. (Centre International d'Etudes du Lindane) (Hrsg.), *Lindane - Proceedings of the symposium on lindane in Chazay, 1976*, Brüssel, 67-69.
- DFG (1982): Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), *Hexachlorcyclohexan-Kontamination - Ursachen, Situation und Bewertung*, Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln, Mitteilung IX. Harald Boldt Verlag, Boppard.
- DFG (1988): Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), *Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte*, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung XXIV. Verlag Chemie, Weinheim.
- Dobbs, R.A., J.M. Cohen (1980): Carbon adsorption isotherms for toxic organics. US-EPA Rpt. EPA-600/8-80-023, Cincinnati.
- Doelman, P., L. Haanstra, E. de Ruiter, J. Slange (1985): Rate of microbial degradation of high concentrations of α -hexachlorocyclohexane in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Chemosphere* **14**, 565-570.

- Doelman, P., L. Haanstra, A. Vos (1988a): Microbial degradation by the autochthonous soil population of α and β HCH under anaerobic field conditions in temperate regions. *Chemosphere* **17**, 481-487.
- Doelman, P., L. Haanstra, A. Vos (1988b): Microbial sanitation of soil with α and β HCH under aerobic glasshouse conditions. *Chemosphere* **17**, 489-492.
- Dumpert, K. (1988): Literaturstudie über die ökologische Bedeutung tierischer Bodenorganismen und die ökotoxikologische Bewertung von Umweltchemikalien. *In: Schlosser (Hrsg.), Auswertung ökologischer Forschungen zur Belastung von Ökosystemen durch Chemikalien, Projektleitung Biologie, Ökologie, Energie (PBE) der Kernforschungsanlage Jülich, Jülich, 174-177.*
- Durner, W., Herrmann, R. (1987): Comparing the transport of some organic micropollutants in a soil-groundwater system by means of a mathematical model. *In: Institut für Wasserwirtschaft (Hrsg.), International symposium on groundwater monitoring and management, 23-28 March 1987, Dresden, in press.*
- Ebing, W. (1985): Dynamik im Boden - das Rückstandsverhalten von Insektiziden und Fungiziden im Boden. *In: Pflanzenschutzmittel und Boden, Berichte über Landwirtschaft, 198. Sonderheft, Verlag Paul Parey, Hamburg - Berlin, 35-69.*
- ECDIN (1989): Datenbankabfrage: lindane.
- Eichler, D. (1983a): Physikochemische Eigenschaften, Verhalten und Analytik der HCH-Isomeren. *In: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 14-17.*
- Eichler, D. (1983b): Biotisches und abiotisches Ab- und Umbauverhalten einschließlich Isomerisierung (Pflanze). *In: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 65-72.*
- Eichler, D. (1983c): Vorkommen von HCH-Isomeren in der Bevölkerung verschiedener Länder. *In: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 164-171.*
- Engst, R., R.M. Macholz, M. Kujawa (1974): Metabolismus des Lindan - Abbau von Lindan durch Schimmelpilzkulturen - unkonjugierte Metabolite. *Nahrung* **18**, 737-745.
- Engst, R., R.M. Macholz, M. Kujawa (1977): Recent state of lindane metabolism. *Res. Rev.* **68**, 59-90.
- Engst, R., R.M. Macholz, M. Kujawa (1978): Confirmations of the degradation scheme of γ -hexachlorocyclohexane. *Nahrung* **22**, K 29.
- Engst, R., R.M. Macholz, M. Kujawa (1979a): Recent state of lindane metabolism - Part II. *Res. Rev.* **72**, 71-95.
- Engst, R., W. Fritsche, R. Knoll, M. Kujawa, R.M. Macholz, G. Straube (1979b): Interim results of studies of microbial isomerization of γ -hexachlorocyclohexane. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **22**, 699.
- EPA (1979): Water-related environmental fate of 129 priority pollutants, Volume I, US-EPA Rpt. EPA-440/4-79-029b, Washington DC.
- ERGO (1984): Analysenbericht der ERGO-Forschungsgesellschaft, September 1984.
- Ernst, W. (1977): Determination of bioconcentration potential of marine organisms - a steady state approach. *Chemosphere* **6**, 731-740.

- Ernst, W. (1983): Hexachlorcyclohexan im marinen Bereich. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 34-38.
- Ernst, W. (1984): Pesticides and technical organic chemicals. *Marine Ecology* **5**, 1627-1709.
- Feige, W.A., R.M. Clark, B.W. Lykins Jr., C.A. Fronk (1988): Treatment of water from contaminated wells. *In*: D'Itri, F.M., L.G. Wolfson (Hrsg.), Rural groundwater contamination, Lewis Publishers, Chelsea, 235-251.
- Ferguson, T.L., R.R. Wilkinson (1984): Incineration of pesticide wastes. *In*: Krueger, R.F., J.N. Seiber (Hrsg.), Treatment and disposal of pesticide wastes, ACS (American Chemical Society) symposium series 259, 181-191.
- Fiedler, H., O. Hutzinger (1988): NATO/CCMS Pilot study on dioxins and related compounds: Waste disposal sites. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Report Number 175, August 1988, North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society.
- Fiedler, H., O. Hutzinger (1989): nicht veröffentlicht.
- Fiedler, H., M. Hub, O. Hutzinger (1990a): Verhalten von Pentachlorphenol (PCP) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik. Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Februar 1990.
- Fiedler, H. M. Hub, O. Hutzinger (1990b): Verhalten von Hexachlorbenzol (HCB) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik. Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Februar 1990.
- Friesel, P., R. Stock, B. Ahlsdorf, J. von Kunowski, B. Steiner, G. Milde (1987): Untersuchung auf Grundwasserkontamination durch Pflanzenbehandlungsmittel. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 102 04 325, UBA-FB 86-073, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Garcia-Regueiro, J.A., I. Diaz, J.M. Monfort (1987): Determinacion de plaguicidas organoclorados, mediante cromatografia de gases con columna capilar (CGC), en carne y productos carnicos del mercado de Gerona. *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.* **27**, 405-416.
- Götz, R. (1984): Untersuchungen an Sickerwässern der Mülldeponie Georgswerder in Hamburg (Auswertung der Analysenergebnisse bis einschließlich 1982). *Müll und Abfall* **12**, 249-356.
- Götz, R. (1985): Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und andere toxische organische Substanzen in Sickerflüssigkeiten der Mülldeponie Georgswerder/Hamburg. *Vom Wasser* **65**, 215-228.
- Götz, R. (1986a): Chemismus der dioxinhaltigen Sickeröle der Deponie Georgswerder/Hamburg. *Müll und Abfall* **1**, 2-8.
- Götz, R. (1986b): Chlorinated dioxins and dibenzofurans in leachate and sediments of the sanitary landfill in Hamburg-Georgswerder. *Chemosphere* **15**, 1981-1984.
- Grünberg, M. (1984): Sonderabfallbeseitigung durch die Fa. Boehringer Sohn, Werk Hamburg. Freie Hansestadt Hamburg, Behörde für Bezirksangelegenheiten, Naturschutz und Umweltgestaltung.
- Grünberg, M., Perschel, Eitel (1984): Sondermülldeponie Malsch - Besprechung mit der Behörde für Bezirksangelegenheiten, Naturschutz und Umweltgestaltung der Freien und Hansestadt Hamburg, Juli 1984.

- Guenzi, W.D., W.E. Beard (1975): Soil environmental factors affecting organo-chlorinated pesticide persistence. *In*: Koivistoinen, P., Pesticides, Environmental Quality and Safety Supplement Volume III, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 214-221.
- Haberer, K. (1984): Über das Verhalten organischer Verbindungen bei der künstlichen Grundwasseranreicherung für die Trinkwasserversorgung. *In*: Udluft, P., B. Merkel, K.-H. Prösl (Hrsg.), Recent investigations in the zone of aeration, Department of Hydrogeology and hydrochemistry, Techn. Universität München, 445-457.
- Haberer, K., S. Normann, M. Schmitz (1988a): Pflanzenschutzmittel aus der Sicht der öffentlichen Wasserversorgung - Teil 1: Vielfalt der Eigenschaften, Anwendungen und des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln in Boden und Wasser. *Wasser Boden* **4**, 177-183.
- Haberer, K., S. Normann, M. Schmitz (1988b): Pflanzenschutzmittel aus der Sicht der öffentlichen Wasserversorgung - Teil 2: Gefährdung von Gewässern und Trinkwasser durch Pflanzenschutzmittel. *Wasser Boden* **5**, 258-264.
- Hagenmaier, H. (1988): Untersuchungen der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenofuranen und ausgewählten Chlorkohlenwasserstoffen in Klärschlämmen. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Inneren, Forschungsbericht 103 03 305.
- Haider, K. (1979): Degradation and metabolization lindane and other hexachlorocyclohexane isomers by anaerobic and aerobic soil microorganisms. *Z. Naturforsch.* **34 c**, 1066-1069.
- Haider, K. (1983): Abbau und Umwandlung von γ -HCH und anderen HCH-Isomeren durch Bodenmikroorganismen. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 73-78.
- Haider, K., G. Jagnow (1975): Degradation of carbon-14-, tritium-, and chlorine-36-labeled hexachlorocyclohexane by anaerobic soil microorganisms. *Arch. Microbiol.* **104**, 113-121.
- Haider, K., G. Jagnow, R. Kohnen, S.U. Lim (1981): Degradation of chlorinated benzenes, phenols and cyclohexane derivatives by benzene- and phenol-utilizing soil bacteria under aerobic conditions. *In*: Overcash, R.M. (Hrsg.), Decomposition of toxic and nontoxic organic compounds in soils, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 207-223.
- Hamaker, J.W., J.M. Thompson (1972): Adsorption. *In*: Goring, C.A.I., J.W. Hamaker (Hrsg.), Organic chemicals in the soil environment, Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Hapke, H.-J. (1983): Gesundheitliche Bewertung der HCH-Rückstände. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 281-285.
- Head, S.L., V.W. Burse (1987): Organochlorine recovery from small adipose samples with the universal trace residue extractor (Unitrex). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **39**, 848-856.
- Heeschen, W. (1983): HCH-Rückstandssituation in Lebensmitteln tierischer Herkunft unter besonderer Berücksichtigung der Milch. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 178-190.
- Heeschen, H., A. Blüthgen, A. Tolle (1979): Situation und Bewertung von Rückständen in der Milch. *Landw. Forsch.* **36**, 33-40.
- Heimhard, H.-J. (1988): High-pressure soil washing - process for cleaning polluted soil in Berlin. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 871-882.
- Heinisch, E. (1978): Biogeochemische Kreisläufe persistenter organischer Verbindungen - dargestellt am Hexachlorbenzol. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR, Akademie-Verlag, Berlin.

- Herbst, M. (1983): Toxizität von γ -HCH (Lindan). *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 191-200.
- Herbst, M., G. Bodenstern (1973): Toxikologie des Lindan. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), Lindan - Monographie eines insektiziden Wirkstoffs, Verlag K. Schillinger, Freiburg im Breisgau, 23-82.
- Herbst, M., G. Bodenstern (1974): Toxicology of lindane. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), Lindane - I.supplement 1974, C.I.E.L. (Centre International d'Etudes du Lindane), Brüssel, 9-36.
- Herklotz, K. (1985): Sorptions- und Mobilitätsverhalten von ausgewählten Pestiziden in Hausmüll, Böden und Porengrundwasserleitern. Dissertation, Universität Hannover.
- Herklotz, K., W. Pestemer (1987): Modelluntersuchungen zur Charakterisierung des Mobilitätsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln. *In*: Milde, G., P. Friesel (Hrsg.), Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 191-201.
- Herrmann R. (1987): Environmental transfer of some organic micropollutants. *In*: Schulze E.-D., H. Zwölfer (Hrsg.), Ecological studies, Vol. 61, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 68-99.
- Herrmann, R. et al. (1986a): Vergleichende Untersuchungen zur Mobilität von organischen Umweltchemikalien in und zwischen verschiedenen Kompartimenten eines Ökosystems. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Forschungsbericht 106 04 023, Umweltbundesamt Berlin.
- Herrmann, R., W. Kaa, R. Bierl (1986b): Organic micropollutant behavior in a river water-groundwater infiltration system. *In*: Conjunctive water use (Proceedings of the Budapest Symposium, July 1986), IAHS Publ. No. 156.
- Herzel, F. (1971): Über das Verhalten einiger persistenter Insektizide im Boden. Bundesgesundheitsblatt **3**, 23-29.
- Hess. Minister AUS (1985): Feststellung polychlorierter Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD) in den HCH-Kontaminationen im Bereich der Werke Darmstadt und Gernsheim der Firma Merck. Hessischer Minister für Arbeit, Umwelt und Soziales, Wiesbaden, März 1985.
- Hess. Minister UE (1986): Dioxin- und Furan-Spuren in HCH-kontaminierten Flächen der Firma Merck - Anhörung von Experten. Hessischer Minister für Umwelt und Energie, Wiesbaden, 24.02.1986.
- Heyn, J.H., H. Uhrig, H. Brüne (1980): Ergebnisse von Gefäßversuchen mit unterschiedlich HCH-kontaminierten Böden und verschiedenen Pflanzenarten. Landw. Forsch. **37**, 653-665.
- Hoffmann, A. (1983): Toxizität von α - und β -HCH. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 201-214.
- Huggenberger, F., J. Letey, W.J. Farmer (1972): Observed and calculated distribution of lindane in soil columns as influenced by water movement. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **36**, 544-548.
- Huntjens, J.L.M., W. Brouwer, K. Grobbsen, O. Jansma, F. Scheffer, A.J.B. Zehnder (1988): Biodegradation of α -hexachlorocyclohexane by a bacterium isolated from polluted soil. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 733-737.
- Hurle, K., H. Gießl, J. Kirchhoff (1987): Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. *In*: Milde, G., P. Friesel (Hrsg.), Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 169-190.

- Hutzinger, O., R. Twele, V. Breitung, M. Hirsch, B. Packebusch, K.-W. Schramm (1988):
Verteilung von Umweltchemikalien in einem standardisierten ökologischen System - Vergleich experimentell ermittelter Daten mit Ergebnissen aus Modellberechnungen. Umweltforschungsplan des Bundesministers der Innern, Forschungsbericht 106 050 32, März 1988.
- IPS (1982): Industrieverband Pflanzenschutz (Hrsg.), Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln - Physikalisch-chemische und toxikologische Daten. Frankfurt am Main.
- IRPTC (1983): Scientific reviews of Soviet literature on toxicity and hazards of chemicals, Vol.40: Lindane, International Register of Potentially Toxic Chemicals. Moscow, Centre of International Projects (GKNT, No. 40).
- IRPTC (1985): Treatment and disposal methods for waste chemicals, International Register of Potentially Toxic Chemicals (IRPTC). United Nations Environment Programme, Data Profile Series No. 5, Genf, Schweiz.
- Jäger, J. (1984): Untersuchung von polychlorierten Biphenylen, Benzolen, Cyclohexanen, Dioxinen und Furanen in Deponiegas und Deponiegas-Fackelabluft, für die Stadt Braunschweig. August 1984.
- Jäger, J., G. Pflug (1985): Freisetzung von Dioxinen bei der Ablagerung von Abfällen. *In*: FGU Berlin (Hrsg.), Dioxine - Entstehung, Wirkungen, Beseitigung, Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis 14, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 59-69.
- Jensen, A.A. (1983): Chemical contaminants in human milk. *Res. Rev.* **89**, 1-128.
- Jürgens, H.-J., R. Roth (1987): Case study and proposed decontamination of a closed herbicide plant in the Federal Republic of Germany. *In*: Exner, J.H. (Hrsg.), Solving hazardous waste problems - learning from dioxins, American Chemical Society, Washington DC, 221-228.
- Jürgens, H.-J., R. Roth, H. Schlesing (1988): Fallstudie und Vorschläge zur Dekontamination des Geländes einer stillgelegten Herbizidfabrik. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Altlastensanierung '88, Band 2, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London, 1067-1073.
- Jury, W.A., W.F. Spencer, W.J. Farmer (1983): Use of models for assessing relative volatility, mobility, and persistence of pesticides and other trace organics in soil systems. *In*: Saxena, J. (Hrsg.), Hazard assessment of chemicals - current developments, Vol. 2, Academic Press, New York, 1-43.
- Jury, W.A., W.F. Spencer, W.J. Farmer (1984): Behavior assessment model for trace organics in soil - IV. review of experimental evidence. *J. Environ. Qual.* **13**, 580-586.
- Jury, W.A., D.D. Focht, W.J. Farmer (1987): Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.* **16**, 422-428.
- Kaa, W., R. Bierl, R. Herrmann (1984): A contribution to the transport behaviour of some organic micropollutants (2,4-D, γ -BHC, fluoranthene) in soil water and groundwater of an agricultural research area. *In*: Udluft, P., B. Merkel, K.-H. Prösl (Hrsg.), Recent investigations in the zone of aeration, Department of Hydrogeology and hydrochemistry, Techn. Universität München, 615-626.
- Kampe, W. (1979): Kausalzusammenhänge von Gehalten an Isomeren des Hexachlorcyclohexans in Milch, Futtermitteln, Böden und Wasser aus dem Umfeld von Emittenten. *Landw. Forsch.* **36**, 84-97.

- Kampe, W. (1983a): Kausalzusammenhänge von Gehalten an Isomeren des Hexachlorcyclohexans in Milch, Futtermitteln, Böden und Wasser aus dem Umfeld von Emittenten. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 85-100.
- Kampe, W. (1983b): Vorkommen von Hexachlorcyclohexan im Boden. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 18-23.
- Kampe, W. (1987): Chlorkohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle in Ackerböden von Rheinland-Pfalz und des Saarlandes. *Wissenschaft und Umwelt* **3**, 143-147.
- Kampe, W. (1988): Chlorkohlenwasserstoffe und Polychlorierte Biphenyle in Ackerböden von Rheinland-Pfalz und des Saarlandes. *Wasser und Boden* **1**, 22-26.
- Karickhoff, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* **10**, 833-846.
- Kawahara, T. (1972): Studies of organochlorine compound residues in crops and soil, Part 20. - Disappearance of BHC isomers in water. *Bull. Agr. Chem. Inspect. Stn.* **12**, 49-51.
- Kawahara, T., M. Matsui, H. Nakamura (1981): A study of organic chlorinated compounds remaining on crops and soil. *In*: Overcash, R.M. (Hrsg.), Decomposition of toxic and nontoxic organic compounds in soils, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 73-78.
- Kenaga, E.E. (1980): Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **4**, 26-38.
- Khan, S.U. (1980): Pesticides in the soil environment. Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam - Oxford - New York.
- Kiper, M. (1986): Voruntersuchungen zur Gewinnung von Grundwasserproben aus Bereichen potentieller Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. *In*: Milde, G., R. Leschber (Hrsg.), Boden- und Grundwasserschutz, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 64, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart - New York, 85-96.
- Kishi, K. (1988): Soil substitutes for adsorption measurement of chemicals to soil. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 83-90.
- Klein, W., I. Scheunert (1982): Bound pesticide residues in soil, plants and food with particular emphasis on the application of nuclear techniques. *In*: Agrochemicals - fate in food and the environment, International Atomic Energy Agency, Wien, 177-205.
- Kohnen, R., K. Haider, G. Jagnow (1975): Investigations on the microbial degradation of lindane in submerged and aerated moist soil. *In*: Koivistoinen, P., Pesticides, Environmental Quality and Safety Supplement Volume III, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 222-225.
- Korte, F. (1983): Verhalten von HCH-Isomeren im Boden, in: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Verlag Chemie, Weinheim, 46-64.
- Koss, G., W. Mannheim, W. Koransky (1983): Zur Isomerisierung von Hexachlorcyclohexan in Bakterienkulturen. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 79-84.
- Krahn, M.M., L.K. Moore, R.G. Bogar, C.A. Wigren, S.-L. Chan, D.W. Brown (1988): High-performance liquid chromatographic method for isolating organic contaminants from tissue and sediment extracts. *J. Chromat.* **437**, 161-175.
- Krisor, K. (1982): Wasserreinhalte - Neue Arbeiten zur Definierung der schwarzen Liste wassergefährdender Stoffe. *Umwelt* **4**, 234-235.

- Kussmaul, H., J. Borneff (1983): Vorkommen von Hexachlorcyclohexan im Wasser. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 24-33.
- Lahaniatis, E.S. (1983): Hydrolyse als Funktion des pH-Wertes. *In*: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G., Januar 1983, 100-105.
- Laskowski, D.A., R.L. Swann, P.J. McCall, H.D. Bidlack (1983): Soil degradation studies. *Res. Rev.* **85**, 139-147.
- Leber, G. (1983): Historische Entwicklung, Herstellung und Anwendung von HCH und Lindan. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 11-13.
- Lopez-Avila, V., S. Schoen, J. Milanes (1988): Single-laboratory evaluation of EPA method 8080 for determination of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in hazardous wastes. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **71**, 375-387.
- Lotz, F., S. Nitz, F. Korte (1979): Photomineralisierung adsorbierter organischer Chemikalien im Mikromaßstab. *Chemosphere* **10**, 763-768.
- Macholz, R.M., M. Kujawa (1985): Recent state of lindane metabolism - Part III. *Res. Rev.* **94**, 119-149.
- Mac Rae, I.C. (1986): Removal of chlorinated hydrocarbons from water and wastewater by bacterial cells adsorbed to magnetite. *Wat. Res.* **20**, 1149-1152.
- Mac Rae, I.C., Y. Yamaya, T. Yoshida (1984): Persistence of hexachlorocyclohexane isomers in soil suspensions. *Soil Biol. Biochem.* **16**, 285-286.
- Matsumura, F., H.J. Benezet (1978): Microbial degradation of pesticides. *In*: Hill, I.R., S.J.L. Wright (Hrsg.), Pesticide Microbiology, Academic Press, London - New York - San Francisco, 623-667.
- Mattheß, G., M. Isenbeck, A. Pekdeger, D. Schenk, J. Schröder (1985): Der Stofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie W 101. Umweltforschungsplan des Bundesministers der Innern, Forschungsbericht 102 02 202/09, UBA-FB 84-042, Umweltbundesamt, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Miles, J.R.W. (1980): Adsorption of insecticide residues - importance in environmental sampling and analysis. *In*: Afghan, B.K., D. Mackay (Hrsg.), Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in the aquatic environment, Plenum Press, New York - London, 81-90.
- Miller, C.T., W.J. Weber Jr. (1986): Sorption of hydrophobic organic pollutants in saturated soil systems. *J. Contam. Hydrol.* **1**, 243-261.
- Mühlhausen, D. (1986): Das Verhalten organischer Wasserinhaltsstoffe bei der Uferfiltration. *In*: Milde, G., R. Leschber (Hrsg.), Boden- und Grundwasserschutz, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 64, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart - New York, 107-118.
- Nash, R.G. (1983): Determining environmental fate of pesticides with microagroecosystems. *Res. Rev.* **85**, 199-215.
- NATO (1988a): Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds. Report No. 173: Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. August 1988.

- NATO (1988b): Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds. Report No. 175: Waste Disposal Sites Contaminated with Dioxins and Related Compounds. August 1988.
- Nießen, R. (1987): Photoabbau von Pentachlorphenol und Lindan in wäßrigem Milieu. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth.
- Ottow, J.C.G. (1982): Pestizide - Belastbarkeit, Selbstreinigungsvermögen und Fruchtbarkeit von Böden. *Landwirt. Forsch.* **35**, 238-256.
- Packebusch, B. (1988): Untersuchungen zur Verteilung ausgewählter Umweltchemikalien in System Sediment/Wasser und ihre Bedeutung für die Umwelt. Dissertation Universität Bayreuth.
- Pancorbo, O.C., T.C. Varney (1986): Fate of synthetic organic chemicals in soil-groundwater systems. *Vet. Hum. Toxicol.* **28**, 127-143.
- Pandya, M.K. (1983): Impacts of pesticides in a microcosm (on bacterial population dynamics). *Pestic.*, April 1983, 3-7.
- Parlar, H. (1983): Photochemischer Abbau - GSF-Test. *In: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G.*, Januar 1983, 151-154.
- Peiffer, S., K. Pecher (1988): Monitoring anaerobic digestion processes of domestic waste and their relation to the dynamic behavior of environmental pollutants. *In: 5th International Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna, in press.*
- Piasecki, J., J. Wybieralski, A. Wybieralski (1981): The influence of moisture on the degradation of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDT) and hexachlorohexane (HCH) in soils with different physico-chemical characteristics. *In: Overcash, R.M. (Hrsg.), Decomposition of toxic and nontoxic organic compounds in soils, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 63-71.*
- Platford, R.F. (1981): The environmental significance of surface films - II. Enhanced partitioning of lindane in thin films of octanol on the surface of water. *Chemosphere* **10**, 719-722.
- Portig, J., H.W. Vohland (1983): Neuropharmakologische und neurotoxische Wirkungen von Hexachlorcyclohexan (HCH). *In: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 215-226.*
- Portmann, J.E. (1986): Organo chlorines - a review of uses, control and disposal options. *In: Kullenberg, G. (Hrsg.), The role of the ocean as a waste disposal option, D. Reidel Publishing Company, 427-440.*
- Quellmalz, E. (1988): Das neue Chemikaliengesetz - Handbuch der gefährlichen Arbeitsstoffe. *Weka-Verlag, Kissing.*
- Quentin, K.-E., L. Weil, P. Udluft (1973): Grundwasserverunreinigungen durch organische Umweltchemikalien. *Z. Deutsch. Geol. Ges.* **124**, 417-424.
- Reischl, A., M. Reissinger, O. Hutzinger (1987): Accumulation of organic air constituents by plant surfaces - Part III: Occurrence and distribution of atmospheric organic micropollutants in conifer needles. *Chemosphere* **16**, 2647-2652.
- Reutter, E. (1987): Bericht über die geologisch-hydrogeologische Betreuung von Bohrungen im Rahmen des FE-Vorhabens "Altdeponie Münchehagen" und der Beweissicherung. *Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover, Juli 1987.*

- Rippen, G. (1988): Handbuch der Umweltchemikalien, Physikalisch-chemische und ökotoxikologische Daten ausgewählter chemischer Stoffe. Ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg, München.
- Römpp (1983): Neumüller, O.-A. (Hrsg.), Römpps Chemie-Lexikon, 8., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart.
- Roos, A.H., A.J. van Musters, F.M. Nab, L.G.M.T. Tuinstra (1987): Universal extraction/cleanup procedure for screening of pesticides by extraction with ethyl acetate and size exclusion chromatography. *Anal. Chim. Acta* **196**, 95-102.
- Roßkamp, E. (1987): Pentachlorphenol in der Umwelt. *In*: Umweltbundesamt (Hrsg.), Umweltchemikalie Pentachlorphenol, Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 106 04 007, UBA-FB 83-009, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 75-96.
- Roth, R., G. Scholz, H.-J. Jürgens (1988): Process for PCDD and PCDF removal from contaminated soil. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 819-825.
- Rott, B. (1983): Schwimmhemmung von *Daphnia magna*, in: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G.. Januar 1983, 116-123.
- Rubio, M.A., P.A. Wilderer (1988): Sanierungsfall Love Canal/USA. *In*: Franzius, V., R. Stegmann, F. Wolf (Hrsg.), Handbuch der Altlastensanierung, R. v. Decker's Verlag, Heidelberg, 8.1 S.1-5.
- Rueegg, E.F., T.B. Mesquita, L.C. Luchini, M.R.F.P. Sampaio, M. Abussamra, S.B. Ostiz (1987): Retention of lindane applied to two soils of the district of Sao Paulo. *Pollut. Abstracts* **19**, 1695-1696.
- Saint-Fort, R., S.A. Visser (1988): Study of the interactions between atrazine, diazinon and lindane with humic acids of various molecular weights. *J. Environ. Sci. Health* **A 23**, 613-624.
- Satsmadjis, J., E. Georgakopoulos-Gregoriades, F. Voutsinou-Taliadouri (1988): Separation of organochlorines on alumina. *J. Chromat.* **437**, 254-259.
- Schmaland, G. (1983): Auswaschung einiger Insektizide aus landwirtschaftlich genutzten Böden im Lysimeterversuch. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **11**, 269-278.
- Schmidt, K., U. Schöttler, N. Zullei-Seibert, H. Krutz (1983): Die Ausbreitung von Stoffen im Grundwasser unter besonderer Berücksichtigung chemischer und biologischer Einflußgrößen. *In*: DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 34, Eschborn 1983, 197-224.
- Schmidt-Bleek, F., W. Haberland, A.W. Klein, S. Caroli (1982): Steps towards environmental hazard assessment of new chemicals (including a hazard ranking scheme, based upon directive 79/831/EEC). *Chemosphere* **11**, 383-415.
- Schneider, W., H. Gorbauch, H.H. Rump (1981): Untersuchungen zum Verhalten von Schadstoffen in Müll-Lysimetern. *Forum Städte-Hygiene* **32**, 200-211.
- Schrader, J.P. (1988): Clean-up concept of the Muggenburger Strasse hazardous waste dump/Hamburg. *In*: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 1065-1069.
- Schulte, E., L. Acker (1980): Kapillar-gaschromatographische Trennung von Rückständen an Chlorkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Identifizierung von Mirex in menschlichem Gewebe. *Nahrung* **24**, 577-583.

- Schulte-Hermann, R. (1983): Zum Mechanismus der Tumorbildung in der Leber unter dem Einfluß von HCH-Isomeren. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 239-245.
- Schulze, J., M. Weiser (1983): Vermeidungs- und Verwertungsmöglichkeiten von Rückständen bei der Herstellung chlororganischer Produkte. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Forschungsbericht 103 01 304.
- Schwarzenbach, R., W. Giger, E. Hoehn, K.H. Schellenberg, J. Schneider (1983a): Das Verhalten halogenierter organischer Verbindungen im Grundwasser und bei der Grundwasserneubildung. *In*: DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 34, Eschborn 1983, 179-196.
- Schwarzenbach, R., W. Giger, E. Hoehn, J. Schneider (1983b): Behavior of organic compounds during infiltration of river water to groundwater - field studies. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 472-479.
- Selenka, F., W. Eckrich (1983): Vorkommen, Verhalten und Bedeutung von HCH in der Luft. *In*: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 39-45.
- Sethunathan, N., T.K. Adhya, K. Raghu (1982): Microbial degradation of pesticides in tropical soils. *In*: Matsumura, F., C.R.K. Murti (Hrsg.), Biodegradation of pesticides, Plenum Press, New York - London, 91-115.
- Sewekow, B. (1983): Dampfdruck, in: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G.. Januar 1983, 21-37.
- Shearer, R.C., J. Letey, W.J. Farmer, A. Klute (1973): Lindane diffusion in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **37**, 189-193.
- Sieper, H. (1972): Verhalten von Lindan im Boden und im Wasser. *In*: Meinck, F. (Hrsg.), Gewässer und Pflanzenschutzmittel, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 37, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 175-185.
- Sieper, H. (1973): Rückstände und Metabolismus. *In*: Ulmann, E. (Hrsg.), Lindan - Monographie eines insektiziden Wirkstoffs, Verlag K. Schillinger, Freiburg im Breisgau, 83-118.
- Sievers, S., P. Friesel (1988): Soil contamination patterns of chlorinated organic compounds - looking for the source. *Chemosphere* **19**, 691-698.
- Simmleit, N., R. Herrmann (1987a): The behavior of hydrophobic, organic micropollutants in different karst water systems - I. Transport of micropollutants and contaminant balances during the melting of snow. *Water Air Soil Pollut.* **34**, 79-95.
- Simmleit, N., R. Herrmann (1987b): The behavior of hydrophobic, organic micropollutants in different karst water systems - II. Filtration capacity of karst systems and pollutant sinks. *Water Air Soil Pollut.* **34**, 97-109.
- Simmleit, N., R. Herrmann, W. Thomas (1986): Chemical behavior of hydrophobic micropollutants during the melting of snow. *In*: Modelling Snowmelt-Induced Processes (Proceedings of the Budapest Symposium, July 1986), IAHS Publ. No. 155, 335-346.
- Smith, E.H., S.-K. Tseng, W.J. Weber Jr. (1987): Modeling the adsorption of target compounds by GAC in the presence of background dissolved organic matter. *Environ. Progress* **6**, 18-25.
- Solomon, J. (1979): Sample cleanup and concentration apparatus for the determination of chlorinated hydrocarbon residues in environmental samples. *Anal. Chem.* **51**, 1861-1863.

- Spencer, W.F., M.M. Cliath (1970): Desorption of lindane as related to vapor density. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **34**, 574-578.
- Spencer, W.F., W.J. Farmer (1980): Assessment of the vapor behavior of toxic organic chemicals. *In: Haque, R. (Hrsg.), Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals, Ann Arbor Science*, 143-161.
- Spillmann, P. (1986) (Hrsg.): Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkungen auf Gewässer. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Forschungsbericht, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Steinwandter, H. (1976): Beiträge zur Umwandlung der HCH-Isomere durch Einwirkung von UV-Strahlen - I. Isomerisierung des Lindan in α -HCH. *Chemosphere* **5**, 245-248.
- Steinwandter, H. (1986): Eine universelle on-line Methode zur Extraktion und Isolierung von Pestizidrückständen und Umweltchemikalien. *VDLUFA-Schriftenreihe* **16**, 439-443.
- Steinwandter, H. (1987): Contributions to residue analysis in soils. *Fres. Z. Anal. Chem.* **327**, 309-311.
- Steinwandter, H., H. Schlüter (1978): Experiments on lindane metabolism in plants - IV. a kinetic investigation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **20**, 174-179.
- Stöckigt, J., B. Ries (1977): Proceedings in life sciences, Plant tissue culture and its biotechnological application. *In: Barz, W. et al. (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin.*
- Sundaresan, B.B., P.V.R. Subrahmanyam, A.D. Bhide (1983): An overview of toxic and hazardous waste in India. *In: Industrial hazardous waste management, Industry and Environment Office, International Register of Potentially Toxic Chemicals, United Nations Programme, Special issue No. 4, 70-73.*
- Suzuki, M. (1984): Selected ion monitoring mass spectrometric method for the determination of hexachlorocyclohexane isomers in soils. *J. Chromat.* **312**, 403-411.
- Suzuki, M., Y. Yamato, T. Watanabe (1975): Persistence of BHC (1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane) and dieldrin residues in field soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **14**, 520-529.
- Tabarasan, O. (1988): Ermittlung des Kontaminationspotentials eines Industriestandortes in der BR Deutschland. *In: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Altlastensanierung '88, Bd. 2, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London, 999-1008.*
- Tarasov, M.N., L.G. Korotova, A.S. Demchenko, L.V. Brazhnikova (1978): Hexachlorocyclohexane, metaphos, and chlorophos decomposition in soil and their migration with the waters of surface runoff. *In: Symposium of environmental transport and transformation of pesticides, US-EPA Rpt. EPA-600/9-78-003, Athens, Georgia, 108-116.*
- Thomé-Kozmiensky, K.J. (1987): Sanierung von Altlasten. *In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Altlasten, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1-330.*
- Thompson, J.F. (1975): Storage, handling, and preparation of pesticide analytical reference standards. *In: Koivistoinen, P., Pesticides, Environmental Quality and Safety Supplement Volume III, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 47-50.*
- Tomson, M.B., C. Curran, S.R. Hutchins, M.D. Lee, G. Waggett, C.C. West, C.H. Ward (1985): Land applications of municipal waste water. *In: Ward, C.H., W. Giger, P.L. McCarty (Hrsg.), Ground water quality. Wiley-Interscience Publication, New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore, 189-215.*

- Tramonti, V., R.H. Zienius, D.S. Gamble (1986): Solution phase interaction of lindane with fulvic acid - effect of solution pH and ionic strength. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **24**, 203-212.
- Tu, C.M. (1976): Utilization and degradation of lindane by soil microorganisms. *Arch. Microbiol.* **108**, 259-263.
- Uchrin, C.G., J. Katz (1985): Reversible and resistant components of hexachlorocyclohexane (lindane) sorption to New Jersey coastal plain aquifer solids. *J. Environ. Sci. Health A* **20**, 205-218.
- Valsaraj, K.T. (1985): Studies in aeration - I. determination of Henry's law constants and adsorption isotherm parameters at air-water interfaces for hydrophobic chlorinated compounds from solvent sublimation experiments. *J. Indian Chem. Soc.* **62**, 478-482.
- Van Luin, A.B. (1988): The treatment of polluted groundwater from the clean-up of contaminated soil. *In: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88*, Kluwer Academic Publishers, 1167-1174.
- Verschueren, K. (1977/83): Handbook of environmental data on organic chemicals. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1. Auflage, 1977, 2. Auflage, 1983.
- Vilbrandt, F.C., C.E. Dryden (1959): Chemical engineering plant design. New York.
- Vogt, C., J. Cotruvo (1988): Drinking water standards - their derivation and meaning. *In: D'Iltri, F.M., L.G. Wolfson (Hrsg.), Rural groundwater contamination*, Lewis Publishers, Chelsea, 213-223.
- Vohland, H.-W., W. Koransky (1983): Zu Verhalten und Wirkungen des Hexachlorcyclohexans beim Menschen. *In: DFG (Hrsg.), Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln*, Verlag Chemie, Weinheim, 246-262.
- Wahid, P.A., N. Sethunathan (1978): Sorption-desorption of parathion in soils. *J. Agric. Food Chem.* **26**, 101-105.
- Wahid, P.A., N. Sethunathan (1979): Sorption-desorption of α , β , and γ isomers of hexachlorocyclohexane in soils. *J. Agric. Food Chem.* **27**, 1050-1053.
- Wahid, P.A., N. Sethunathan (1980): Sorption-desorption of lindane by anaerobic and aerobic soils. *J. Agric. Food Chem.* **28**, 623-625.
- Waliszewski, S.M., G.A. Szymczynski (1985): Inexpensive, precise method for determination of chlorinated pesticide residues in soil. *J. Chromat.* **321**, 480-483.
- Weber, W.J. Jr., C.T. Miller (1988): Modeling the sorption of hydrophobic contaminants by aquifer materials - I. Rates and equilibria. *Wat Res.* **22**, 457-464.
- Weil, L., G. Dure, K.-E. Quentin (1974): Wasserlöslichkeit von insektiziden chlorierten Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen im Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen. *Wasser- und Abwasser-Forschung* **6**, 169-175.
- Westcott, N.D., B.L. Worobey (1985): Novel solvent extraction of lindane from soil. *J. Agric. Food Chem.* **33**, 58-60.
- WHO (1975): Data sheets on pesticides No. 12: lindane. World Health Organization, Juni 1975.
- Wilderer, P.A. (1988): Biologische Behandlung der Sickerwässer aus der Deponie Georgswerder. *In: Franzius, V., R. Stegmann, F. Wolf (Hrsg.), Handbuch der Altlastensanierung*, R. v. Decker's Verlag, Heidelberg, 5.4.3.1.2. S.1-7.

- Wilderer, P.A., E. v. Hoyningen-Huene (1987): Konzept zur Reinigung der Staufflüssigkeiten aus der Deponie Hamburg-Georgswerder. *In*: Umweltbundesamt (Hrsg.), Deponiesickerwasserbehandlung - Symposium vom 9.-11.4.1986 in Aachen, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 539-553.
- Williams, D.T., G.L. LeBel, E. Junkins (1988): Organohalogen residues in human adipose autopsy samples from six Ontario municipalities. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **71**, 410-414.
- Witte, I., R. Jähne, R. Weinert, K. Köbrich, H. Jakobi (1988): Gefährdungen der Gesundheit durch Pestizide. Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt am Main.
- Wood, P.C. (1986): Sewage sludge disposal options. *In*: Kullenberg, G. (Hrsg.), The role of the ocean as a waste disposal option, D. Reidel Publishing Company, 111-124.
- Zhdamirov, G.G., E.E. Popov, N.F. Lapina (1978): Certain laws of organochlorine pesticide redistribution in the soil-water, soil-plant system. *In*: Symposium of environmental transport and transformation of pesticides, US-EPA Rpt. EPA-600/9-78-003, Athens, Georgia, 47-60.
- Zoeteman, B.C.J., K. Harmsen, J.B.H.J. Linders, C.F.H. Morra, W. Slooff (1980): Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands. *Chemosphere* **9**, 231-249.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung des HCH in der Sesselform.....	4
Abbildung 2: Stereoisomere des HCH	5
Abbildung 3: Materialbilanz einer Anlage zur Herstellung von HCH im kontinuierlichen Betrieb.....	16
Abbildung 4: Synthese und Isolierung von Lindan	17
Abbildung 5: Produktionsprozeß im Werk Hamburg-Moorfleet	18
Abbildung 6: Aufnahme von HCH aus der Luft eines kontaminierten Gebietes durch vorgezüchtete Maispflanzen in HCH-freier Erde	38
Abbildung 7: Möglicher Abbauweg von γ -Pentachlorcyclohexen-1 in höheren Pflanzen.....	41
Abbildung 8: Abbauschema für γ -HCH	42
Abbildung 9: Lindanmetabolismus im Labortier	43
Abbildung 10: Fließschemata zur Extraktion von Rückständen aus verschiedenen Umweltproben	55
Abbildung 11: Stabilität von Lindan in wäßriger Lösung	61
Abbildung 12: Elektrochemische Reduktion von Lindan	62
Abbildung 13: Photomineralisierung von γ -HCH in adsorbierter Phase (Anfangskonzentration ca. 0,5 mg/g Kieselträger)	63
Abbildung 14: Konzentrationsänderung der HCH-Isomere zwischen dem Beginn der γ -HCH-Inkubation und dem 39. Inkubationstag;	67
Abbildung 15: Bildung von Isomeren nach 3 Tagen Inkubation.....	67
Abbildung 16: Zunahme der α -HCH-Konzentration in Medien, die mit <i>Escherichia coli</i> , <i>Klebsiella oxytoca</i> bzw. <i>Serratia marcescens</i> beimpft (offene Kreise) oder unbeimpft (geschlossene Kreise) waren und mit 4 mg/l γ -HCH inkubiert wurden	70
Abbildung 17: Mikrobieller Abbau von γ -HCH (Matsumura und Benezet, 1978).....	71
Abbildung 18: Abnahme der Konzentrationen der HCH-Isomere im Pansensaft	72
Abbildung 19: Anaerobe Bildung von γ -TCCH (Dreiecke) aus Lindan (Kreise)	77
Abbildung 20: Summenkurven der γ -HCH-Abnahme sowie der Freisetzung von ^{36}Cl und $^{14}\text{CO}_2$ in überfluteten Bodenproben	78
Abbildung 21: Summenkurven der γ -HCH-Abnahme sowie der Freisetzung von ^{36}Cl und $^{14}\text{CO}_2$ in feuchten Bodenproben.....	79
Abbildung 22: Abnahme von HCH-Rückständen in Sandböden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 2,1 %	80
Abbildung 23: Abnahme von HCH-Rückständen in Lehmböden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 10,5 %	81
Abbildung 24: Abnahme von HCH-Rückständen in Sandböden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 5,5 % (Suzuki et al., 1975).....	82
Abbildung 25: Abnahme von HCH-Rückständen in Lehmböden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 2,7 % (Suzuki et al., 1975).....	83
Abbildung 26: Bioabbau von α -HCH unter verschiedenen Redoxbedingungen	85
Abbildung 27: Abhängigkeit des α -HCH-Bioabbaus von der Temperatur Dreiecke = 20 % Bodenfeuchte, Kreise = Schlämme (100 g Boden/l).....	86
Abbildung 28: β -HCH-Dekontamination im Boden nach einem Denkmodell	87

Abbildung 29: Verteilungsmuster von β -HCH in Böden ($\mu\text{g}/\text{kg}$) der Gemarkung Hamm infolge luftgetragener Emission (E = Emittent).....	90
Abbildung 30: Verteilungsmuster von β -HCH in Böden ($\mu\text{g}/\text{kg}$) des Umfeldes der Sondermülldeponie Spremlingen infolge luftgetragener Emission	92
Abbildung 31: Coevaporation von α - und γ -HCH mit Wasser bei 20°C	96
Abbildung 32: Lindan-Volatilität aus Böden während eines Trochnungszykluses bei 30 oder 55°C	97
Abbildung 33: Gemessene Volatilitätsflüsse für Lindan (Kreise und Quadrate) verglichen mit abgeschätzten Flüssen (Linien)	98
Abbildung 34: Lindan-Volatilität in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte (RH) des Stickstoffgases, das bei 30°C über die Bodenoberfläche (schluffiger Lehm, Wasserspannung 50 mbar, 10 mg/kg Lindan) strömt	99
Abbildung 35: Korngrößenverteilung und Gehalt an organischer Substanz des untersuchten Lößbodens	100
Abbildung 36: γ -HCH-Konzentrationen in (a) Boden, (b) Bodenwasser und (c) Grundwasser	100
Abbildung 37: (a) Adsorbierbare Anteile und (b) Summe der desorbierbaren Anteile von Lindan nach zehn Desorptionsschritten; Kurve 1: BBA-Boden, Kurve 2: HB-Boden	104
Abbildung 38: HCH-Sorption versus Gehalt an organischer Substanz, Mittelwerte für α -, β - und γ -HCH	105
Abbildung 39: Sorption (Durchgezogene Linien) und Desorption (gestrichelte Linien) von α -, β - und γ -HCH in Böden	107
Abbildung 40: α -HCH-Desorption als Funktion der Zeit bei verschiedenen HCH-Anfangskonzentrationen	108
Abbildung 41: α - und β -HCH-Desorption als Funktion der Temperatur und Zeit	109
Abbildung 42: Adsorption von Lindan an Böden unterschiedlichen Ton- und organischen Substanzgehaltes	110
Abbildung 43: Adsorptions- und Desorptionskinetiken für Lindan an Boden C	111
Abbildung 44: Adsorptions- und Desorptionskinetiken für Lindan an der Tonfraktion des Bodens C	112
Abbildung 45: Adsorptions- und Desorptionskinetiken für Lindan an der Huminsäurefraktion des Bodens C.....	112
Abbildung 46: Sorptionsisothermen von Lindan an anaeroben (offene Kreise) und aeroben (geschlossene Kreise) Böden	115
Abbildung 47: Beziehung zwischen Lindan-Sorption und Fe-Gehalt in überfluteten Böden (Zugabe von Glucose)	116
Abbildung 48: Änderung der Komplexierungskapazität von Lindan mit Fulvosäuren bei steigendem pH-Wert (1 μmol = 0,29 mg).....	117
Abbildung 49: Einfluß des DOC auf die DDT- (links) und Lindan-Verteilung (rechts).....	118
Abbildung 50: Adsorption von Lindan an Huminsäurefraktionen unterschiedlichen Molekulargewichts bei pH 3,7 und 7,0	118
Abbildung 51: Lindan-Konzentrationen (mg/kg) in verschiedenen Bodentiefen in Abhängigkeit von Zeit und Niederschlag	123
Abbildung 52: Lindan-Transportraten (μg) durch 1 m mächtige Bodenlysimeter in Abhängigkeit von Zeit und Niederschlag	124
Abbildung 53: Konzentrationsverlauf von γ -HCH in der Gley-Vega	125

Abbildung 54: Verteilung des Lindan (ng/m ² /d) in einem landwirtschaftlich und in einem forstlich genutzten Karstgebiet in der Zeit von Februar bis August 1984. (a) wöchentlicher Eintrag über Niederschläge. (b, c) wöchentliche Fracht in den Karstquellen bezogen auf ihr Einzugsgebiet.....	127
Abbildung 55: Lindan-Konzentrationen in Lysimeterabläufen (µg/l).....	129
Abbildung 56: Lindan-Säulenelution am Bindlacher Boden	131
Abbildung 57: Lindan-Säulenelution am Obernseeser Boden	131
Abbildung 58: Einfluß des Wassergehaltes auf den Dampfdiffusionskoeffizienten (D_V') und den Diffusionskoeffizienten in der Nicht-Dampfphase (D_S').....	133
Abbildung 59: Vorgeschlagene Verteilung der verschiedenen Transportwege für die Lindandiffusion in dem schluffigen Lehm.....	134
Abbildung 60: Gemessene effektive Diffusionskoeffizienten für Lindan verglichen mit Modellrechnungen	135
Abbildung 61: Lindanadsorption an einem Aquifer-Sand.....	142
Abbildung 62: Freundlich-Isothermen der untersuchten Substrate	143
Abbildung 63: Vergleich der Isothermen für die Lindanadsorption an Ann Arbor Aquifer-Material	144
Abbildung 64: Vergleich der Lindansorption vor (unstripped) und nach (stripped) der Perchlorat-Oxidation.....	145
Abbildung 65: Verhalten von α -, β - und γ -HCH bei Uferfiltration und anschließender Trinkwasseraufbereitung im Gebiet des Niederrheins; Durchschnittswerte der Jahre 1974 und 1975	146
Abbildung 66: Fließwege und Untersuchungsprofil in Wiesbaden-Schierstein	147
Abbildung 67: Zeitliche Konzentrationsverläufe für γ -HCH 1979-1981 an verschiedenen Entnahmestellen des Untersuchungsprofils Wiesbaden-Schierstein	148
Abbildung 68: Monatliche Durchschnittskonzentrationen für γ -HCH im Rotmain und in den Beobachtungsbrunnen G 1 (Uferbank) und G 2 (Talaue).....	150
Abbildung 69: Aufbau des Porengrundwasserleiters	151
Abbildung 70: Organische Belastung des Porengrundwasserleiters C ausgedrückt als CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) in mg O ₂ /l	152
Abbildung 71: Räumlich-zeitliches Ausbreitungsverhalten von Lindan im Gerinne C	152
Abbildung 72: Konzentrationsverteilung von Lindan im Grundwasserleiter C nach 278 Tagen Fließzeit	153
Abbildung 73: Konzentrations-Zeitkurve von Lindan an der Entnahmestelle 11-2 (54,1 m) im Grundwasserleiter C	153
Abbildung 74: Organische Belastung des Porengrundwasserleiters A ausgedrückt als CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) in mg O ₂ /l	154
Abbildung 75: Räumlich-zeitliche Ausbreitung von Lithium (links) und Lindan (rechts) im Porengrundwasserleiter A in drei verschiedenen Entnahmehöhen.....	155
Abbildung 76: Konzentrations-Zeitkurve von Lindan im Auslauf des Grundwasserleiters A	156
Abbildung 77: Isomerenverteilung in Proben aus der Deponie Müggenburger Straße (epsilon-HCH-Anteil beinhaltet auch weitere, nicht identifizierte HCH-Isomere)	165
Abbildung 78: Verteilungen von chlorierten Benzolen und Phenolen in Abfällen vom α -Typ aus der Deponie Müggenburger Straße.....	166
Abbildung 79: Verteilungen von chlorierten Benzolen und Phenolen in Abfällen vom δ -Typ aus der Deponie Müggenburger Straße.....	167
Abbildung 80: Isomerenverteilung für den Ochsenwerder Landscheideweg.....	168
Abbildung 81: Isomerenverteilung für den Moorfleeter Brack	169

Abbildung 82: Verteilungen von chlorierten Benzolen und Phenolen sowie von PCDD/PCDF in Abfällen vom γ -Typ aus der Kippe Moorfleeter Brack	170
Abbildung 83: Löslichkeit von α -HCH (mg/l) in Sickerwasser (schwarze Balken) und destilliertem Wasser (weiße Balken)	171
Abbildung 84: Löslichkeit von γ -HCH (mg/l) in Sickerwasser (schwarze Balken) und destilliertem Wasser; (weiße Balken)	172
Abbildung 85: Aufbau eines Lysimeters, schematischer Schnitt längs zur Entwässerung	174
Abbildung 86: Desorptionssummenkurven für Lindan an verschiedenen Hausmüllproben unterschiedlicher Deponietechnik bei einer Ausgangskonzentration von 4 $\mu\text{g/ml}$ = 40 $\mu\text{g/g}$	177
Abbildung 87: Durchtrittssummenkurven von Lindan durch anaerob (Lysimeter 1 und 4) und aerob (Lysimeter 5) abgelagerte Abfallschichten, bei einer Schichtdicke von 5 cm und einer simulierten Niederschlagsmenge von 1 000 mm	178
Abbildung 88: Lage des zudotierten Lindans sowie der Sickerwasserentnahmestellen in den Lysimetern 2, 6 und 9 ab Oktober 1981	179
Abbildung 89: Konzentrationsverlauf (mg/l) von Lindan sowie die im Zeitraum abgeflossenen Sickerwassermengen (l/Tag) am Basisablauf des Großlysimeters 6.....	181
Abbildung 90: Einfluß steigender α -HCH-Gehalte auf die Chloridfreisetzung während des Wachstums des Stammes P59. Die Chloridkonzentration wurde 100 h nach der Inokulation bestimmt	184
Abbildung 91: Einfluß unterschiedlicher Inokulum-Mengen des Stammes P59 auf die Dechlorierung von α -HCH in Boden-Suspensionen (100 g TG/l).	185
Abbildung 92: Abbau von α -HCH unter (A) anaeroben, überfluteten und (B) aeroben, feuchten Bedingungen (o = steril).....	186
Abbildung 93: Durchschnittliche monatliche Bodentemperatur (15 cm Tiefe) in Tubbergen, 1985, verglichen mit anderen Jahren desselben Gebietes.....	188
Abbildung 94: Konzentrationsverläufe der HCH-Isomere in den überfluteten Böden	189
Abbildung 95: α - und β -HCH-Konzentrationen in feuchten Böden (moist soil; 18 % Wassergehalt), Schlämmen (slurry) und einem festeren Schlamm (concrete mixer).....	190
Abbildung 96: Möglicher Bildungsweg chlorierter Phenole bei der Verbrennung humosen Materials zusammen mit HCH.....	193
Abbildung 97: Wiederfindungen von HCH und seinen Zersetzungsprodukten als Funktion der Ofentemperatur (Boden: humoser Sand, HCH-Konzentration: 2 g/kg).....	193
Abbildung 98: Adsorptionsisothermen für die Adsorption von α -, β - und γ -HCH an Aktivkohle.....	197
Abbildung 99: Berechnete Durchbruchkurven für Lindan in Gegenwart verschiedener Huminsäure-Hintergrundkonzentrationen	199
Abbildung 100: Berechnete Durchbruchkurven für Lindan in Gegenwart verschiedener Huminsäure-Hintergrundkonzentrationen bei pH 4 und 7	199
Abbildung 101: Reinigungseffizienz bezüglich den α -, γ - und δ -Isomeren als Funktion der Zeit.....	201
Abbildung 102: Prozeß für die Behandlung von Abfallöl mit Natrium	206

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung von technischem HCH.....	5
Tabelle 2: Zusammensetzung des angereicherten HCH.....	6
Tabelle 3: Chemische Identität des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan.....	6
Tabelle 4: Handelsnamen des Lindan.....	7
Tabelle 5: Physikalische und chemische Eigenschaften der HCH-Isomere.....	9
Tabelle 6: Cl ₄ DD in HCH-Proben (1984) des Werkes Hamburg-Moorfleet.....	11
Tabelle 7: Produktion von HCH und Lindan.....	19
Tabelle 8: Lindan- und HCH-Verbrauch.....	22
Tabelle 9: Lindanaufwandmengen für verschiedene Anwendungen.....	23
Tabelle 10: Umweltkontamination mit HCH in der EG.....	30
Tabelle 11: Gehalte (µg/l) an Lindan und α-HCH in Regenwasser; Hailfingen, 1985.....	31
Tabelle 12: HCH-Konzentrationen in Umweltproben.....	33
Tabelle 13: Verteilung der HCH-Isomere in Unfallopfern.....	40
Tabelle 14: Biokonzentrationsfaktoren für HCH.....	45
Tabelle 15: HCH-Vergiftung der Ratte Neurotoxische Zustandsbilder.....	46
Tabelle 16: Hauptsächlichste Organveränderungen im Labortier nach Lindanverabreichung.....	46
Tabelle 17: Akute Toxizität verschiedener HCH-Isomere.....	48
Tabelle 18: Beispiel für GC/ECD-Bedingungen.....	56
Tabelle 19: Beispiel für GC/MSD-Bedingungen.....	57
Tabelle 20: Umwandlung von ¹⁴ C-γ-HCH in andere Isomere durch UV-Bestrahlung.....	59
Tabelle 21: Inkubation von ¹⁴ C-γ-HCH und unmarkiertem α-HCH mit verschiedenen Bakterien zur Untersuchung einer möglichen Isomerisierung.....	68
Tabelle 22: Zunahme des α-HCH-Gehaltes in Kulturen gramnegativer und grampositiver Bakterien im Verlauf einer 33tägigen Inkubation (Dunkelheit, 30°C) in stehenden unbelüfteten Gefäßen.....	69
Tabelle 23: Verteilung der Radioaktivität in HCH-Isomeren und HCB nach 70tägiger Inkubation in Erde.....	70
Tabelle 24: Dechlorierung von Cl-γ-HCH während anaerober Inkubation (4-6 Tage) in einem komplexen Glucose-Medium durch verschiedene Bakterien.....	75
Tabelle 25: Dechlorierung von Cl-α-, β-, γ- oder δ-HCH durch eine aus Boden angereicherte anaerobe Bakterienflora, durch Citrobacter freundii, Clostridium butyricum oder durch C. pasteurianum während einer Inkubationszeit von sechs Tagen.....	77
Tabelle 26: Metabolismus von Cl-Lindan in intakten Pflanzen und Zellkulturen.....	88
Tabelle 27: Analysenbefunde von HCH-Isomeren in der Bodenkrume der Gemarkung Hamm, Februar 1979.....	91
Tabelle 28: Analysenbefunde von HCH-Isomeren in Bodenproben aus der Umgebung einer Mülldeponie, Gemarkung Sprendlingen, März 1979.....	93
Tabelle 29: Vorkommen der HCH-Isomere im Boden.....	94
Tabelle 30: Dampfdichte von Lindan in einem Gila Schlufflehm (10 % Wassergehalt) in Abhängigkeit von der Konzentration.....	96
Tabelle 31: Eigenschaften der verwendeten Referenzböden.....	103
Tabelle 32: Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Lindan an zwei Referenzböden.....	103
Tabelle 33: Physikochemische Eigenschaften der verwendeten Böden.....	104
Tabelle 34: Sorption (%) der HCH-Isomere durch Böden vor und nach Oxidation mit H ₂ O ₂	106

Tabelle 35: Freundlich-Parameter für HCH-Isomere	106
Tabelle 36: Desorption der HCH-Isomere von Böden	107
Tabelle 37: Eigenschaften und Zusammensetzung der verwendeten Böden.....	110
Tabelle 38: Relative Adsorptions-/Desorptionsraten von Lindan an Boden C und dessen Huminsäure- und Tonfraktion	113
Tabelle 39: Anreicherungsfaktoren von Lindan an Tonmineralen	113
Tabelle 40: k- und n-Werte bei der Sorption an Huminstoffen	114
Tabelle 41: γ -HCH-Extraktion aus Tonmineralen	114
Tabelle 42: Eigenschaften der verwendeten Böden.....	115
Tabelle 43: Lindan-Desorption von aeroben und anaeroben Böden	116
Tabelle 44: Freundlich-Konstanten für die Lindan-Adsorption an verschiedenen Huminsäurefraktionen bei pH 3,7 und 7,0	119
Tabelle 45: Freundlich-Konstanten und Adsorptionskoeffizienten für γ -HCH an verschiedenen Böden.....	120
Tabelle 46: Analysenbefunde von HCH-Isomeren aus verschiedenen Bodentiefen, Gemarkung Hamm, Februar 1979	121
Tabelle 47: Zusammensetzung der untersuchten Böden	122
Tabelle 48: Zusammensetzung der verwendeten Böden aus dem Ioannina-Gebiet	123
Tabelle 49: Eigenschaften der Gley-Vega	125
Tabelle 50: Gemessene γ -HCH-Konzentrationen in der Bodenmatrix (ng/kg), im Bodenwasser (ng/l) und im Grundwasser (ng/l)	126
Tabelle 51: Lindan-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in Sand und lehmigem Sand nach Versuchsprogramm I.....	128
Tabelle 52: Lindan-Konzentrationen (mg/kg) in verschiedenen Bodentiefen nach Versuchsprogramm II	129
Tabelle 53: Einwascheffekt von Lindan in verschiedenen Bodenarten.....	130
Tabelle 54: Retentionsvermögen von 10-cm-Bodenschichten gegenüber Lindan nach 1 000 mm Niederschlagssimulation (= 28,4 l), Ausgangsmenge 200 mg Lindan/Oberfläche	132
Tabelle 54a: ausgewaschener Anteil von der applizierten Lindanmenge (%).....	132
Tabelle 55: Daten zur Persistenz des Lindan.....	136
Tabelle 56: Eigenschaften der Böden	137
Tabelle 57: Vorkommen der HCH-Isomere in Grund- und Trinkwässern.....	141
Tabelle 58: Lindan-Desorption von einem Aquifersand	142
Tabelle 59: Eigenschaften der untersuchten Substrate	144
Tabelle 60: Repräsentative Konstanten der Sorptions-Isothermen.....	145
Tabelle 61: Konzentrationen der HCH-Isomere im Flußwasser und dessen Filtrat im Bereich eines Schweizer Wasserwerkes	147
Tabelle 62: Abgeschätzte Retardationsfaktoren für α -HCH in einem Fluß/Grundwasser- Infiltrationssystem	149
Tabelle 63: Eigenschaften des untersuchten Bodens	149
Tabelle 64: Transport und Sorptionsverhalten organischer Substanzen in Relation zu stoffspezifischen Größen	150
Tabelle 65: Vorkommen der HCH-Isomere in Deponien.....	158
Tabelle 66: Inhaltsstoffe des verunreinigten Paraffinöls	160
Tabelle 67: Verunreinigungen in Zersetzerkohle	160
Tabelle 68: HCH-Gehalte von Bleicherde (verbrauchte Filter und Aufsaugmassen)	161
Tabelle 69: Verbleib von Abfällen aus dem Werk Moorfleet	162
Tabelle 70: Maximale Gehalte an chlororganischen Verbindungen in Bohrkernproben aus der Deponie Müggenburger Straße	164

Tabelle 71: Maximalwerte für Organochlorverbindungen	168
Tabelle 72: Maximale Gehalte an chlororganischen Verbindungen in Proben aus der Kippe Moorfleeter Brack	169
Tabelle 73: Müllanalysen nach Ausbau der Lysimeter.....	175
Tabelle 74: Konstanten der Freundlich-Gleichung, Korrelationskoeffizienten sowie prozentuale Desorption von Lindan an einer staubfein-gemahlene Hausmüll- Klärschlamm-Mischung unterschiedlicher Deponietechnik	175
Tabelle 75: Adsorptions-Desorptionsverhalten von Lindan an drei staubfein-gemahlene Abfallproben bei gleicher Ausgangskonzentration von 200 µg/g	176
Tabelle 76: Migrationsverhalten von 200 mg Lindan durch 5- und 10-cm-Abfallschichten unterschiedlicher Deponietechnik	177
Tabelle 77: Retentionsvermögen einer 5-cm-Abfallschicht gegenüber Lindan, bezogen auf das tatsächlich eingebaute Abfalltrockengewicht	178
Tabelle 78: Menge, Art und Datum der Zudotierung von Lindan in den Großlysimeter 2, 6 und 9	180
Tabelle 79: Einfluß verschiedener Zusätze auf die Eliminierung der HCH-Isomere in Bodensuspensionen (nach drei Wochen Inkubation)	183
Tabelle 80: Chloridfreisetzung, Sauerstoffverbrauch, Proteinkonzentration und Mineralisierung von α -HCH während des Wachstums des Stamms P59 in einem Mineralsalzmedium mit α -HCH als Kohlenstoff- und Energiequelle.....	184
Tabelle 81: Einfluß von Glucose auf den Abbau von α -HCH	187
Tabelle 82: Einfluß verschiedener Substrate (2 000 mg/kg) auf den Abbau von α -HCH.....	187
Tabelle 83: Durchschnittliche α -HCH-Konzentrationen (Mittelwert \pm Standardabweichung) in 30 Wochen	188
Tabelle 84: α -HCH-Konzentration nach 24 Wochen bei 9 und 20°C	190
Tabelle 85: Temperaturbereiche (°C) in den verschiedenen Bodensystemen	191
Tabelle 86: Organische Belastung im Boden (mg/kg) vor und nach der Behandlung im Infrarot-Durchlaufofen.....	192
Tabelle 87: Verbleibende HCH-Konzentration in einem Sandboden bei verschiedenen Temperaturen (HCH-Ausgangskonzentration: 2 g/kg, Kontaktzeit: 30 min).....	194
Tabelle 88: Auszüge von Waschergebnissen bei Anwendungen der Bodenwaschanlage in größerem Maßstab	195
Tabelle 89: Adsorption von α -, β - und γ -HCH an Aktivkohle.....	198
Tabelle 90: Versuchsergebnisse der biologischen Behandlung HCH- und (Chlor)benzol- kontaminierten Grundwassers	201
Tabelle 91: Eliminierung von Lindan in einer Pilotkläranlage; Konzentrationen im Zufluß (Influent), in der Anlage (ML = mixed Liquor) und im Abfluß; (Effluent) bei unterschiedlichem Schlammalter.....	202
Tabelle 92: Entfernung verschiedener Chlorkohlenwasserstoffe aus Wasser (A Wasser pH 6, B Wasser aus Abfluß kommunaler Kläranlage) durch an Magnetit adsorbierte Bakterien (Rhodopseudomonas sphaeroides)	203
Tabelle 93: Konzentration flüchtiger Schadstoffe im Deponiegas und im Abgas nach der Fackel (890-920 °C)	205
Tabelle 94: Rückstandsgehalte einer organischen Deponieflüssigkeit vor und nach der Natriumbehandlung	206
Tabelle 95: ADI-Werte und duldbare Konzentrationen für HCH-Rückstände	213

Indexverzeichnis

E		
ECDIN-Datenbank	13	
H		
Hexachlorcyclohexan (HCH)		
Abbau im Boden	74	
Abbau in Pflanzen	86	
Abbau in Wasser und Sediment.....	73	
Abbauschema.....	41	
abiotische Isomerisierung	58	
abiotischer Abbau	58	
Abwasser- und Sickerwasserbehandlung	196	
ADI-Werte und duldbare Konzentrationen für Rückstände ..	213	
adsorbierbare Anteile.....	104	
Adsorption an Aktivkohle	197	
Adsorption an Aquifer-Material	144	
Adsorption an Böden	110	
Adsorption an einem Aquifer-Sand ..	142	
Adsorption an Huminsäurefraktionen	118	
Adsorptions- und Desorptionskinetiken an Boden	111	
Adsorptions- und Desorptionskinetiken an der Huminsäurefraktion	112	
Adsorptions- und Desorptionskinetiken an der Tonfraktion	111	
Adsorptions-/Desorptionsverhalten an Referenzböden	103	
Adsorptions-Desorptionsverhalten an drei staubfein-gemahlene Abfallproben	175	
Adsorptionskoeffizienten an Böden .	120	
akute Toxizität	45, 48	
Anreicherungs-faktoren an Tonmineralen	113	
Anwendungsformen.....	24	
Anwendungsgebiete.....	20	
Aufnahme, Metabolismen und Wirkungsmechanismen	38	
Auswaschverhalten	120	
Begleitstoffe.....	11	
Behandlung im Infrarot-Durchlaufofen	192	
Bioabbau	66, 84	
Bioakkumulation	44	
Biokonzentrationsfaktoren.....	45	
biologische Behandlung	201	
biologische Isomerisierung	66	
biologische Methoden	182	
biologische Verfahren	205	
Bodenkrume	91	
Bodenproben aus der Umgebung einer Mülldeponie	93	
Bundesrepublik Deutschland	19	
chemische Identität	4	
chronische Toxizität.....	50	
Coevaporation mit Wasser.....	95	
Dampfdichte in Schlufflehm.....	96	
Dechlorierung durch Bakterien	75, 77	
Dekontamination im Boden	86	
Deponierung.....	204	
Desorption.....	108	
Desorption von aeroben und anaeroben Böden	116	
Desorption von Böden	107	
Desorption von einem Aquifersand ..	142	
Desorptionssummenkurven an verschiedenen Hausmüllproben	176	
Diffusion	133	
Durchbruchskurven.....	199	
Durchtrittssummenkurven durch Abfallschichten	178	
ECDIN-Datenbank.....	13	
effektive Diffusionskoeffizienten	134	
Einfluß des DOC.....	117	
Einwascheffekt in verschiedenen Bodenarten	130	
elektrochemische Reduktion.....	62	
Eliminierung von Lindan in einer Pilotkläranlage	202	
Empfehlungen	213	
Entfernung durch an Magnetit adsorbierte Bakterien	203	
Extraktion aus Umweltproben	54	
Formulierungsbetriebe	26	
Freundlich-Isothermen	143	
Freundlich-Konstanten.....	119	
Freundlich-Konstanten an Böden.....	120	
Freundlich-Parameter.....	106	
GC/ECD-Bedingungen	56	
gebundene Rückstände.....	135	

Gehalte in Regenwasser.....	31	Migrationsverhalten durch	
Gehalte von Bleicherde.....	161	Abfallschichten	177
Haushaltsgebrauch.....	29	mikrobieller Abbau	71
Hersteller	13	Mobilität.....	171
Holzbehandlungswerke	27	möglicher Abbauweg	40
Holzschutz	29	Mutagenität	51
Hydrolyse.....	60	Nachweis.....	55
im Pansensaft.....	72	nichtbiologische Verfahren	191
Isomerenverteilung	168, 169	Organveränderungen	46
Isomerenverteilung in Proben aus einer		Oxidation und Reduktion.....	61
Deponie.....	164	Persistenz	135, 136
Isomerisierung	30	Pflanzenschutzmittel-	
Kabelhersteller.....	27	Höchstmengenverordnung	208
Kanzerogenität.....	50	Photoabbau.....	62
Komplexierungskapazität mit		Photomineralisierung	63
Fulvosäuren	116	physikalische und chemische	
Konstanten der Freundlich-Gleichung		Behandlung	206
.....	175	physikalische und chemische	
Konzentrationen im Flußwasser und		Eigenschaften.....	8
dessen Filtrat.....	147	Probenvorbereitung.....	53
Konzentrationen in Boden, Bodenwasser		Produktion.....	25
und Grundwasser	100	Produktionsmengen.....	18
Konzentrationen in der Bodenmatrix		Produktionsprozeß	14, 17
und im Grundwasser	126	prozentuale Desorption	175
Konzentrationen in Lysimeterabläufen		Räumlich-zeitliche Ausbreitung im	
.....	129	Porengrundwasserleiter	154
Konzentrationen in Sand und lehmigem		Räumlich-zeitliches	
Sand	127	Ausbreitungsverhalten im Gerinne	152
Konzentrationen in Umweltproben	33	Regelungen im Ausland.....	210
Konzentrationen in verschiedenen		Regelungen in der Bundesrepublik ...	208
Bodentiefen.....	122, 128	Reinigungs- und Sanierungsmethoden	
Konzentrationsverlauf in verschiedenen		182
Bodentiefen.....	125	relative Adsorptions-/Desorptionsraten	
Konzentrationsverteilung im		an Boden und Huminsäure- und	
Grundwasserleiter	152	Tonfraktion	113
Korrelationskoeffizienten	175	Retardationsfaktoren in einem	
Land- und Forstwirtschaft.....	27	Fluß/Grundwasser-Infiltrationssystem	
Lindan	6	149
Literatur	216	Retentionsvermögen einer Abfallschicht	
Löslichkeit in Sickerwasser und		178
destilliertem Wasser	171	Retentionsvermögen von	
MAK-Werte.....	208	Bodenschichten	132
Materialbilanz einer Anlage	15	Rückstände in Lehmböden.....	80
maximale Gehalte in Bohrkernproben		Rückstände in Sandböden.....	79
aus einer Deponie	164	Rückstandsgehalte einer organischen	
maximale Gehalte in Proben aus einer		Deponieflüssigkeit	206
Kippe	169	Säulenelution.....	131
Maximalwerte.....	168	Schutz- und Bekämpfungsmaßnahmen,	
Metabolismus	88	Erste Hilfe (ECDIN, 1989)	211
		Sorption.....	101, 141, 145

Sorption an Huminstoffen	114	L	
Sorption durch Böden	105	Lindan	
Sorption und Desorption in Böden ..	106	adsorbierbare Anteile	104
Sorptionsisothermen an anaeroben und		Adsorption an Aquifer-Material	144
aeroben Böden	115	Adsorption an einem Aquifer-Sand ..	142
Stabilität in wäßriger Lösung	60	Adsorption an Huminsäurefraktionen	
staubfein-gemahlene Hausmüll-		118
Klärschlamm-Mischung	175	Adsorptions- und Desorptionskinetiken	
Stereoisomere	4	an Boden	111
Summe der desorbierbaren Anteile ..	104	Adsorptions- und Desorptionskinetiken	
Teratogenität und Embryotoxizität	51	an der Huminsäurefraktion	112
thermische Zersetzung	65	Adsorptions- und Desorptionskinetiken	
Transportraten	124	an der Tonfraktion	111
Transportwege	134	Adsorptions-/Desorptionsverhalten an	
Uferfiltration	146	Referenzböden	103
Umfeld der Sondermülldeponie		Adsorptions-Desorptionsverhalten an	
Sprenglingen	92	drei staubfein-gemahlene	
Umweltkontamination	25	Abfallproben	175
Umweltkontamination in der EG	30	Adsorptionskoeffizienten an Böden ..	120
UV-Bestrahlung	59	Allgemeines	6
Verbleibende Konzentration in einem		Anreicherungs-faktoren an Tonmineralen	
Sandboden	194	113
Verbrauch	22	Anwendungen	23
Verbrauchsmengen	21	Dampfdichte in Schlufflehm	96
Verbrennung humosen Materials	192	Desorption von aeroben und anaeroben	
Vergiftung	45	Böden	116
Verhalten in Mülldeponien	157	Desorption von einem Aquifersand ..	142
Verlagerung im Grundwasser	146	Desorptionssummenkurven an	
Verteilung in einem landwirtschaftlich		verschiedenen Hausmüllproben	176
und in einem forstlich genutzten		Durchbruchskurven	199
Karstgebiet	126	Durchtrittssummenkurven durch	
Verteilung in Unfallopfern	40	Abfallschichten	178
Verunreinigungen in Zersetzerkohle	160	effektive Diffusionskoeffizienten	134
Veterinärsektor	28	Einfluß des DOC	117
Volatilität	95, 98	Einwascheffekt in verschiedenen	
Volatilität aus Böden	97	Bodenarten	130
Volatilitätsflüsse	98	Eliminierung von Lindan in einer	
Vorkommen im Boden	89, 94	Pilotkläranlage	202
Vorkommen im Grundwasser	139	Formulierungsbetriebe	26
Vorkommen in Deponien	158	Freundlich-Konstanten	119
Vorkommen in der Umwelt	31	Freundlich-Konstanten an Böden	120
Vorkommen in Grund- und		Gehalte in Regenwasser	31
Trinkwässern	141	Handelsnamen	7
Vorkommen in Mülldeponien	157	Holzbehandlungswerke	27
Waschergebnisse der Bodenwaschanlage		Kabelhersteller	27
.....	194	Komplexierungskapazität mit	
Wirkungen auf das Immunsystem	52	Fulvosäuren	116
zeitliche Konzentrationsverläufe	148	Konstanten der Freundlich-Gleichung	
Zusammensetzung	5, 6	175

Konzentrationen in Lysimeterabläufen 129	Sorption..... 145
Konzentrationen in Sand und lehmigem Sand 127	Sorption an Huminstoffen..... 114
Konzentrationen in verschiedenen Bodentiefen..... 122, 128	Sorptionsisothermen an anaeroben und aeroben Böden..... 115
Konzentrationsverteilung im Grundwasserleiter 152	Stabilität in wäßriger Lösung 60
Konzentrations-Zeitkurve im Grundwasserleiter 153, 155	staubfein-gemahlene Hausmüll- Klärschlamm-Mischung..... 175
Korrelationskoeffizienten 175	Summe der desorbierbaren Anteile... 104
Migrationsverhalten durch Abfallschichten..... 177	Synthese und Isolierung 16
Persistenz..... 135, 136	Transportraten 124
Produktion 25	Transportwege..... 134
prozentuale Desorption..... 175	Verbrauch..... 22
Räumlich-zeitliche Ausbreitung im Porengrundwasserleiter..... 154	Verteilung in einem landwirtschaftlich und in einem forstlich genutzten Karstgebiet 126
Räumlich-zeitliches Ausbreitungsverhalten im Gerinne 152	Volatilität 98
relative Adsorptions-/Desorptionsraten an Boden und Huminsäure- und Tonfraktion 113	Volatilität aus Böden..... 97
Retentionsvermögen einer Abfallschicht 178	Volatilitätsflüsse 98
Retentionsvermögen von Bodenschichten..... 132	Lindanmetabolismus 43
Säulenelution 131	Literatur Hexachlorcyclohexan (HCH)..... 216
	M
	MAK-Werte Hexachlorcyclohexan (HCH)..... 208
	P
	Pflanzenschutzmittel- Höchstmengenverordnung Hexachlorcyclohexan (HCH)..... 208