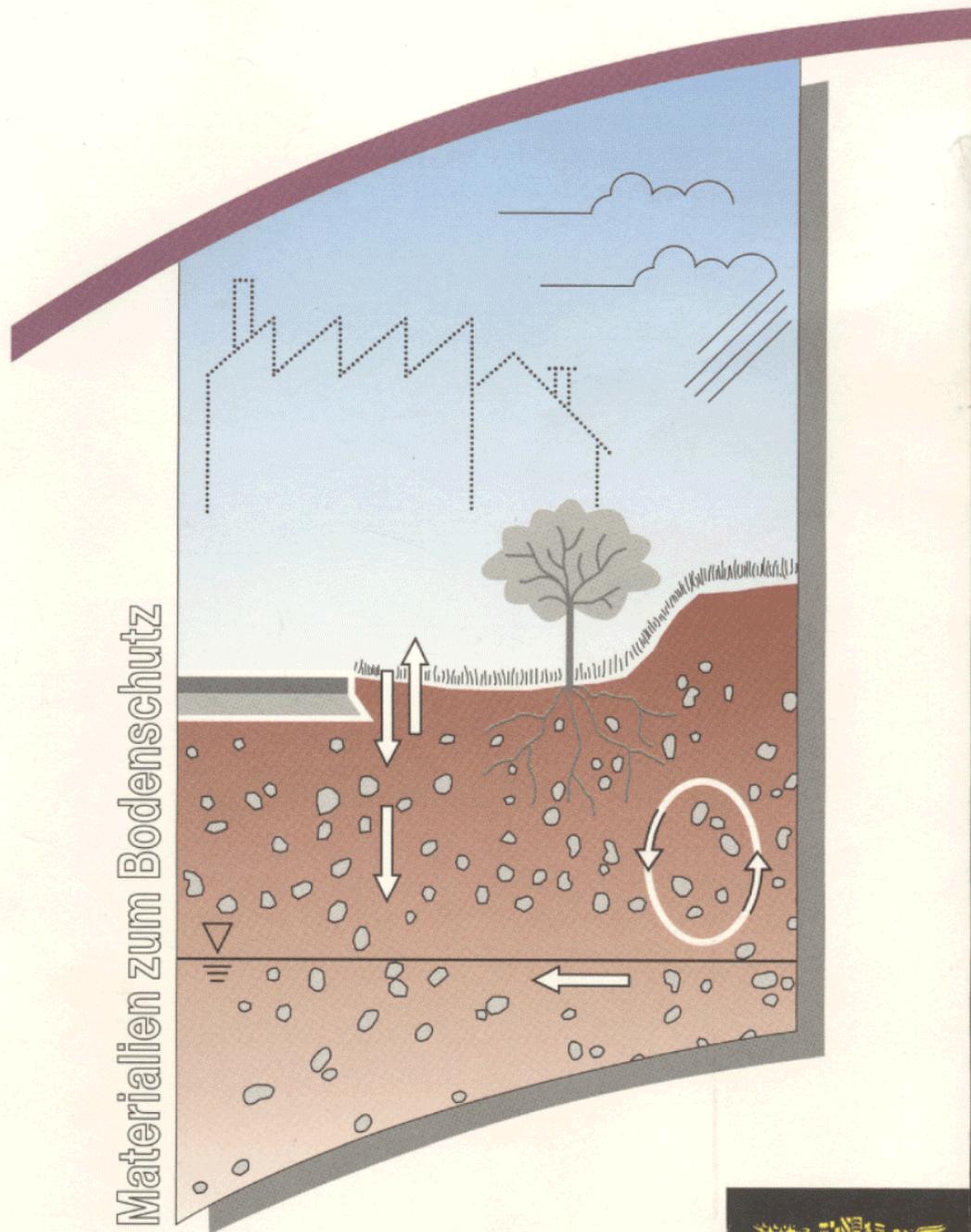


Handbuch Boden

# Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden

Fachgespräch



Materialien zum Bodenschutz



BODEN  
ABFALL  
ALTLAGEN



MINISTERIUM  
FÜR UMWELT  
UND VERKEHR



Bodenschutzfachinformation im WWW

# **Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden**

## **Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren**

**Fachgespräch am 27. November 1997 in  
Karlsruhe**

*Herausgeber:  
Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden – Württemberg  
und  
Umweltbundesamt Berlin*

**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.**

**Impressum**

*Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren – Fachgespräch am 27. November 1996 in Karlsruhe*

*Herausgeber:  
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  
D-76157 Karlsruhe  
und  
Umweltbundesamt Berlin  
D-14191 Berlin*

*ISSN 0941-780X (Zentraler Fachdienst Wasser,  
Boden, Abfall, Altlasten bei der Landesanstalt  
für Umweltschutz Baden-Württemberg)  
ISSN 0946-0659 (Handbuch Boden – Materialien  
zum Bodenschutz)*

*ISBN 3-88251-254-7*

*Redaktion und Gestaltung:*

*UMEG Gesellschaft für Umweltmessungen und  
Umwelterhebungen mbH, 76185 Karlsruhe*

*Druck:*

*Engehardt & Bauer, 76131 Karlsruhe  
gedruckt auf 100% Altpapier Zanders matt 80 g  
Umschlagkarton: Recycard weiß 250 g*

*Bezug:*

*Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg;  
Referat 15 – Bibliothek  
D – 76157 Karlsruhe, Postfach 210752  
Telefax: 0721/983-1456*

*Preis: 24,00 DM*

**NACHDRUCK – AUCH AUSZUGSWEISE – NUR MIT QUELLEN-  
ANGABE UND ÜBERLASSUNG VON BELEGEXEMPLAREN  
GESTATTET**

## INHALTSVERZEICHNIS

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Einleitung und Zielsetzung</i>  | 7         |
| <i>Zusammenfassung der Beiträge</i>  | 8         |
| <b>A Anforderungen an Depositionsmessungen aus Sicht des Bodenschutzes</b>   | <b>12</b> |
| <i>Bachmann: Anforderungen des Bodenschutzes an den Immissionsschutz</i>   | 12        |
| 1 Grundlagen   | 12        |
| 2 Konzept der Vorsorge gegen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz (Entwurf)  | 14        |
| 2.1 Eingriffsschwelle  | 14        |
| 2.2 Zulässige Zusatzbelastung im Rahmen von Vorsorgestrategien des Bodenschutzes   | 15        |
| 3 Fachliche Maßstäbe zur Quantifizierung der bodenbezogenen Anforderungen an die Begrenzung weiterer luftgetragener Einträge   | 15        |
| 4 Naturwissenschaftliche Gesichtspunkte bei der Ableitung von Bodenwerten  | 17        |
| 5 Daten zur Deposition und Anreicherung von Schadstoffen in Böden  | 21        |
| 6 <b>Literatur</b>   | <b>28</b> |
| <i>Bayer: Prioritätensetzung und Auswahlkriterien von Stoffen, die über die Atmosphäre in den Boden eingetragen werden (Das BUA und seine Vorschläge zur Vorgehensweise)</i> | 30        |
| 1 Das "Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe" (BUA)   | 30        |
| 2 Stoffauswahl und Prioritätensetzung  | 30        |
| 3 BUA-Stoffberichte  | 34        |
| 4 Ergebnisse der BUA - Arbeit  | 34        |
| 5 Vorschläge des BUA zum Vorgehen bei der Ermittlung der atmosphärischen Stoffeinträge in den Boden  | 34        |
| 5.1 Expositionsseite:  | 34        |
| 5.1.1 Erstellung einer Basisliste,   | 34        |
| 5.1.2 Auswahl physikalisch-chemischer Kriterien für luftgetragene Stoffe:  | 35        |
| 5.1.3 Abschätzung der Wahrscheinlichkeit (kontinuierlicher) Bodendeposition (1. Stufe)   | 35        |
| 5.1.4 Abschätzung der Wahrscheinlichkeit (kontinuierlicher) Bodendeposition (2. Stufe)   | 35        |
| 5.1.5 Ergebnisliste Exposition:  | 37        |
| 5.2 Wirkungsseite:   | 37        |
| 5.2.1 Wirkungsseite Ökotoxizität:  | 37        |
| 5.2.2 Wirkungsseite Humantoxizität:  | 38        |
| 5.2.3 Ergebnisliste:   | 38        |
| 6 Fazit und Vorschläge zum weiteren Vorgehen   | 39        |
| 7 Anmerkungen des BUA-Büros zum Beitrag "Kreuzmann, UBA"   | 41        |
| <b>B Sammelverfahren zur Erfassung bodenrelevanter Depositionen und Anlage von Meßnetzen</b>   | <b>45</b> |
| <i>Kallweit: Geeignete Sammelverfahren zur Erfassung von Depositionen und Anwendung im UBA-Meßnetz</i>   | 45        |
| 1 Charakterisierung der Deposition   | 45        |
| 2 Meßverfahren   | 45        |
| 2.1 nasse Deposition   | 45        |
| 2.2 trockene Deposition  | 46        |
| 3 Vereinheitlichung der Verfahren zur Sammlung und Analytik - gesetzliche Regelungen   | 47        |
| 4 Meßnetzplanung   | 50        |
| 5 UBA Meßnetz  | 50        |

|   |  |    |
|---|--|----|
| <i>Sager: Die Niederschlagsbeschaffenheits-Richtlinie der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)</i>   |  | 56 |
| 1   | <i>Atmosphärische Deposition - Gewässerschutz - Bodenschutz</i>                                    | 56 |
| 2   | <i>Bedeutung und Anlaß der Richtlinie</i>  | 56 |
| 3   | <i>Anforderungen und Zielvorgaben</i>  | 57 |
| 4   | <i>Depositionsmeßgeräte</i>  | 58 |
| 5   | <i>Stoffgruppen und Untersuchungsumfang</i>  | 60 |
| 6   | <i>Planung und Ausstattung von Meßnetzen</i>   | 61 |
| 7   | <i>Stoffverlagerung in das Grundwasser</i>   | 64 |
| 8   | <i>Literatur</i>   | 64 |
| <br><i>Kreuzmann, Holz &amp; Kallweit: Aspekte bei der Probenahme zur Bestimmung von "Persistent Organic Pollutants" in der Naßdeposition</i> |  | 65 |
| 1   | <i>Vorwort</i>   | 65 |
| 2   | <i>Internationale Meßprogramme zur Messung von Luftschadstoffen -Persistent Organic Pollutants</i> | 66 |
| 2.1   | <i>Begriffserklärung POP - Auswahlkriterien prioritäre Listen</i>                                  | 66 |
| 2.2   | <i>Prioritäre Verbindungen für die grenzüberschreitende Ausbreitung</i>                            | 67 |
| 3   | <i>Sammelmethoden zur Bestimmung von POP in der Naßdeposition</i>                                  | 68 |
| 3.1   | <i>Allgemeine Aspekte zur Sammlerkonstruktion und Qualitätssicherung</i>                           | 68 |
| 3.2   | <i>Überblick über international eingesetzte Sammelmethoden</i>                                     | 69 |
| 3.3   | <i>Wet-only-Depositionssammler im UBA-Meßnetz</i>  | 71 |
|   | <i>Monitoring-Untersuchungen von POP im Niederschlag - OSPARCOM- und HELCOM-Vereinbarung</i>       | 74 |
| 4.1   | <i>Probenahme und Analytik</i>   | 75 |
| 4.2   | <i>Konzentrationsbereiche an POP im Niederschlag an Küstenstationen der Nord- und Ostsee</i>       | 76 |
| 5   | <i>Schlußbemerkungen</i>   | 77 |
| 6   | <i>Literatur</i>   | 79 |
| <br><i>McLachlan: Sammelmethoden für die Bestimmung des Eintrags organischer Spurenstoffen in Böden</i>                                       |  | 83 |
| 1   | <i>Einführung</i>  | 83 |
| 2   | <i>Depositionsformen</i>   | 83 |
| 3   | <i>Methoden zur Bestimmung des Eintrags</i>  | 86 |
| 3.1   | <i>"Bulk Deposition" Sammler</i>   | 86 |
| 3.2   | <i>"Wet-only/Dry-only" Sammler</i>   | 87 |
| 3.3   | <i>Messung der Deposition gasförmig eingetragener Substanzen</i>                                   | 87 |
| 3.4   | <i>Zusammenfassung</i>   | 91 |
| 4   | <i>Der Einfluß von Vegetation auf den Eintrag organischer Schadstoffe in Böden</i>                 | 91 |
| 5   | <i>Meßtechnische Anforderungen an Sammelverfahren</i>  | 92 |
| 5.1   | <i>Sammeleffektivität</i>  | 92 |
| 5.2   | <i>Sammeleigenschaften</i>   | 94 |
| 5.3   | <i>Probenintegrität</i>  | 95 |
| 5.4   | <i>Kontamination</i>   | 95 |
| 5.5   | <i>Nachweisgrenzen</i>   | 96 |
| 5.6   | <i>Blindwertfreiheit</i>   | 96 |
| 6   | <i>Verlängerung des Probenahmeintervalls</i>   | 96 |
| 6.1   | <i>Reinigung der Sammleroberfläche</i>   | 96 |
| 6.2   | <i>Automatische Extraktion</i>   | 97 |
| 7   | <i>Dank</i>  | 97 |
| 8   | <i>Literatur</i>   | 98 |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| <i>Grathwohl &amp; Schiedek: Passivsammler zum Langzeitmonitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe</i>                     |   | 100        |
| 1  | <i>Problemstellung und Zielsetzung</i>  | 100        |
| 2  | <i>Methodik - Funktionsweise der Passivsammler</i>  | 101        |
| 2.1  | <i>Durchflußsammler (Filter, Festphasen-Kartuschen)</i>   | 101        |
| 2.2  | <i>Passivsammler im Bypassbetrieb (Dosimeter)</i>   | 102        |
| 3  | <i>Einsatz von Passivsammlern</i>   | 103        |
| 3.1  | <i>Adsorbentien zur Anreicherung von organischen Schadstoffen</i>                                   | 103        |
| 3.2  | <i>Erfahrung mit Passivsammlern in der Umweltanalytik</i>   | 104        |
| 3.3  | <i>Eigene Erfahrung zur Anwendbarkeit von Passivsammlern (PAK)</i>                                  | 105        |
| 4  | <i>Ausblick</i>   | 107        |
| 4.1  | <i>Weiterentwicklung</i>  | 107        |
| 4.2  | <i>Die Bio- und Pedosphäre als Passiv-Sammler</i>   | 107        |
| 5  | <i>Literatur</i>  | 107        |
| <b>C</b>   | <b><i>Kostengünstige Nachweisverfahren</i></b>  | <b>111</b> |
| <i>Lepom: Qualitätsanforderungen an alternative Analysenverfahren für Monitoring- und Überwachungsprogramme am Beispiel von Immunoassays</i> |   | 111        |
| 1  | <i>Einleitung und Problemstellung</i>   | 111        |
| 2  | <i>Wesentliche Unterschiede zwischen physikalisch-chemischen und immuno-chemischen Meßverfahren</i> | 114        |
| 3  | <i>Anforderung an immunochemische Verfahren für den Einsatz in Monitoringprogrammen</i>             | 114        |
| 4  | <i>Monitoring von Umweltschadstoffen mittels immunochemischer Verfahren</i>                         | 118        |
| 5  | <i>Schlußfolgerung</i>  | 118        |
| 6  | <i>Literatur</i>  | 119        |
| <i>Knopp &amp; Nießner: Einsatz von Immunoassays in der Umweltanalytik</i>   |   | 120        |
| 1  | <i>Einleitung</i>   | 120        |
| 2  | <i>Das Prinzip eines Immunoassays</i>   | 120        |
| 3  | <i>Der Antikörper</i>   | 122        |
| 3.1  | <i>Polyklonale Antiseren</i>  | 122        |
| 3.2  | <i>Monoklonale Antikörper</i>   | 123        |
| 3.3  | <i>Rekombinante Antikörper</i>  | 124        |
| 3.4  | <i>Künstliche Antikörper (Template)</i>   | 124        |
| 4  | <i>Der Tracer</i>   | 124        |
| 5  | <i>ELISA (Enzyme-linked immunosorbent assay)</i>  | 125        |
| 6  | <i>Charakterisierung und Einflußgrößen von Immunoassays</i>   | 127        |
| 6.1  | <i>Kalibrierung</i>   | 127        |
| 6.2  | <i>Kreuzreaktivität (Querempfindlichkeit)</i>   | 127        |
| 6.3  | <i>Matrizeinflüsse</i>  | 128        |
| 7  | <i>Marktsituation</i>   | 129        |
| 8  | <i>Fazit</i>  | 132        |
| 9  | <i>Danksagung</i>   | 135        |
| 10   | <i>Literatur</i>  | 135        |

|   |                                       |     |
|---|---------------------------------------|-----|
| <i>Gauglitz, Brecht, Lang &amp; Länge: Optische Immunanalytik für rasche und einfache Detektion organischer Schadstoffe</i> |                                       | 137 |
| 1   | <i>Einleitung</i>                     | 137 |
| 2   | <i>Problemstellung</i>                | 137 |
| 3   | <i>Methoden und Meßgeräte</i>         | 138 |
| 4   | <i>Untersuchungen an Wasserproben</i> | 142 |
| 5   | <i>Zusammenfassung und Ausblick</i>   | 144 |
| 6   | <i>Danksagung</i>                     | 147 |
| 7   | <i>Literatur</i>                      | 148 |

|                          |  |            |
|--------------------------|--|------------|
| <b>Schlußfolgerungen</b> |  | <b>149</b> |
| A                        | <i>Anforderungen an Depositionsmessungen aus Sicht des Bodenschutzes</i>                   | 149        |
| B                        | <i>Sammelverfahren zur Erfassung bodenrelevanter Depositionen und Anlage von Meßnetzen</i> | 153        |
| C                        | <i>Neue, kostengünstige Nachweisverfahren (Immunoassays)</i>                               | 156        |

## Einleitung und Zielsetzung

Die Kenntnis der aus der Luft deponierten Schadstoffe ist Grundlage eines nachhaltigen Boden- und Gewässerschutzes. Die bestehenden landes- und bundesweiten Umweltmeßnetze liefern hierzu jedoch nur unzureichende Informationen.

So konzentriert man sich bei der Waldschadensbetrachtung auf die Stoffgruppe der Säurebildner oder mißt Staubeinträge wie beim anlagenbezogenen Immissionsschutz. Für den Boden- und Gewässerschutz sind jedoch vor allem die Einträge persistenter Stoffe, wie Schwermetalle und organische Schadstoffe (z. B. Dioxine und PAK) von Bedeutung. Die derzeitigen Meßaktivitäten müßten daher auf relevante Altstoffe und ggf. auch auf neue Chemikalien ausgedehnt werden, für die bisher verlässliche Monitoringdaten zur Gesamtdeposition fehlen.

Notwendig ist dabei auch eine gewisse Mindestdichte der Meßstellen, um flächendeckende Aussagen zu ermöglichen. Einzelne Intensivmeßstellen mit komplettem Depositionsmeßprogramm - Baden-Württemberg betreibt drei solcher Intensivmeßstellen im Bodenmonitoring - erlauben nur sehr begrenzte, lokale Aussagen.

Eine wichtige Ursache für die angesprochenen Defizite liegt in der nach wie vor unzureichenden Meßtechnik. Gerade für die angesprochenen Problemstoffe fehlen die geeigneten Sammelverfahren. Auch die Vielfalt der bestehenden Sammeltechnik

bedarf einer Vereinheitlichung (Normierung). Die derzeit praktizierten Probenahme- und Analysenmethoden sind immer noch sehr kostenintensiv und daher für flächenrepräsentative Monitoringprogramme mit hoher Meßstellendichte nicht finanzierbar. Es sind deshalb neue und kostengünstige Sammel- und Nachweisverfahren erforderlich.

Die LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ und das UMWELTBUNDESAMT beabsichtigen, in diesem Entwicklungsbereich zusammenzuarbeiten. Im ersten Schritt wurde im Auftrag der LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ am 27. November 1996 in Karlsruhe ein Fachgespräch zu diesem Thema veranstaltet. Organisation und Redaktion oblag der GESELLSCHAFT FÜR UMWELTMESSUNGEN UND UMWELTERHEBUNGEN GmbH. Ziel des Fachgespräches war es, die Anforderungen an Depositionsmessungen zu konkretisieren und den Forschungs- und Entwicklungsbedarf für neue Verfahren aufzuzeigen.

Das Fachgespräch gliederte sich in drei Blöcke. Im ersten Block wurden die Anforderungen an Depositionsmessungen aus der Sicht des Bodenschutzes skizziert und eine vorläufige Priorität der Schadstoffe formuliert. Im zweiten Block wurden vorhandene und zu entwickelnde Sammelverfahren zur Erfassung von Depositionen vorgestellt und dabei insbesondere auf Aspekte bei der Probenahme organischer Spurenstoffe und die Möglichkeit der in-situ-Anreicherung

bei der Probennahme eingegangen. Im dritten Block wurden Funktionsweise sowie Vor- und Nachteile von Immunoassays dargestellt.

Der vorliegende Band enthält neben den Einzelbeiträgen aus dem Fachgespräch die Schlußfolgerungen, die sich aus der Diskussion ergaben. Diese konkretisieren den Bedarf und die Anforderungen für neue Sammel- und Nachweisverfahren und sind Grundlage für das weitere Vorgehen.

## Zusammenfassung der Beiträge

### A Anforderungen an Depositionsmessungen aus Sicht des Bodenschutzes

**Bachmann** erläutert den rechtlichen Rahmen und die fachlichen Grundlagen von Hintergrundwerten, Vorsorgewerten und Prüfwerten für Böden aus dem Regierungsentwurf zum Bundes-Bodenschutzgesetz und benennt Schadstoffe, für die solche Werte beabsichtigt sind. Er entwickelt die Anforderungen des Bodenschutzes an den Immissionsschutz nach den Grundsätzen der Länderarbeitsgemeinschaft Boden (LABO).

Schließlich leitet der Autor anhand von Depositionsmeßwerten aus dem Meßnetz des Umweltbundesamtes und Bilanzierungen von Schadstoffgehalten in mineralischen Oberböden und organischen Auflagen von

Waldböden ubiquitäre, atmogene Anreicherungen in Böden von z. B. Blei, Cadmium, Quecksilber und Antimon ab.

**Bayer** zeigt die mögliche Prioritätensetzung von Schadstoffen auf. Bayer betont, daß die Prioritätensetzung systematisch aus den Unterlagen zu Wirkwerten, zur aquatischen Toxizität, zur subchronischen und chronischen Toxizität, zur Gentoxizität und Kanzerogenität und Reproduktionstoxizität entwickelt werden muß. Hierbei müßte auf Daten zum Verhalten im aquatischen Bereich zurückgegriffen werden. Die Abschätzung der in Böden eingetragenen Mengen könnte mit Hilfe von Industrieangaben und Anwendung physikalischer Rechenmodelle erfolgen. Bayer bezieht schließlich Stellung zu der Liste von Persistent Organic Pollutants (POP) des UBA.

### B Sammelverfahren zur Erfassung bodenrelevanter Depositionen und Anlage von Meßnetzen sowie Ausblick auf neue Sammelverfahren.

**Kallweit** nennt die im UBA-Meßnetz praktizierten Sammelverfahren zur Erfassung von Depositionen. Sie nimmt kritisch Stellung zu Bulk-Sammlern, da der wahre Anteil der Interzeptionsdeposition nur anteilig erfaßt wird. Kallweit nennt die gerätetechnischen Anforderungen und konstruktive Empfehlungen an Wet-Only-Sammler und favorisierte Bulk-Sammler und bezieht sich dabei auf Regelungen nach

BImSchVwV, VDI und EG-Richtlinien sowie Sammlervergleiche der Literatur. Sie leitet her, daß quantitative Aussagen für die trockene Deposition nur mit Hilfe einer Kombination von Messungen und Modellrechnungen abgeleitet werden können und derzeit für die Deposition über höhere Vegetation der Erkenntnisstand sehr schlecht ist. Kallweit beschreibt schließlich die Meßprogramme und Analysenmethoden im UBA Meßnetz.

**Sager** beschreibt die Niederschlagsbeschaffenheitsrichtlinie der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), die noch in 1997 veröffentlicht werden soll. Die Richtlinie hat das Ziel, fachliche Unterstützung bei Planung und Betrieb von Depositionsmeßnetzen zu geben, bei denen der Aspekt des Gewässerschutzes im Vordergrund steht. Sager betont den interdisziplinären Ansatz und die Notwendigkeit, Boden-Dauerbeobachtungs-Meßstellen in die Meßnetzplanung einzubeziehen. In der Richtlinie werden die Stoffgruppen Hauptinhaltsstoffe und Säureüberschuß, Spurenmetalle und Arsen sowie organische Schadstoffe unterschieden und jeweils Ansprüche an die Sammelverfahren genannt. Für organische Schadstoffe gibt es noch kein routinetaugliches Sammelverfahren für die Erfassung der Deposition. Bei der Entwicklung sollten Varianten des Bulk-Verfahrens besonders berücksichtigt werden. Die Richtlinie empfiehlt Sammeltechniken, mit denen im Freiland die Bulk-Deposition und die Wet-only-Deposition und im Wald die Bestandesdeposition als Bulk-Deposition erfaßt werden. Die Richtlinie nennt zulässige Sammelintervalle. Die Richtlinie definiert Grundmeßstelle, erweiterte

Meßstelle und Referenzmeßstelle und legt eine Grundmeßnetzdicke von einer Meßstelle je 1000 bis 2000 km<sup>2</sup> fest.

**Kreutzmann, Holz & Kallweit** stellen zunächst internationale Meßprogramme zur Messung von organischen Schadstoffen in der Naßdeposition vor. Deutschland hat die lead-country-Funktion zur Erfassung atmosphärischer Einträge von PAK im Rahmen einer internationalen Arbeitsgruppe für Einträge in die marine Umwelt übernommen. Die Autoren führen die organischen Schadstoffe auf, die derzeit an zwei Meßstationen der Nord- und Ostsee gemessen werden und erläutern die praktizierten Sammelmethoden. Kreutzmann et al. stellen aus der Literatur eine Auswahl von international eingesetzten Sammlern und Methoden der Trichterbehandlung zusammen. Die Autoren betonen, daß der Trichterbehandlung bei Untersuchung der Deposition von organischen Schadstoffen oftmals nicht ausreichend Beachtung geschenkt wird. Schließlich stellen die Autoren Meßdaten von organischen Schadstoffen im Niederschlag vor.

**McLachlan** führt aus, daß Bulk-Sammler und Wet-only-Sammler nur geeignet sind, um den Naßeintrag in Böden und den an Partikel gebundenen Eintrag in Böden zu erfassen (z.B. PAK mit > 4-Ringe). Den jeweiligen Haupteintragungsweg (gasförmig, gelöst oder an Partikel gebunden) leitet der Autor aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen her. Für die gasförmige Deposition, die den Haupteintragungsweg für mittelflüchtige Substanzen wie PCB, niederchlorierte PCDD/F, 3- bis 4-Ring-PAK und einige Chlorpestizide darstellt, sieht er derzeit

keine geeigneten Sammelmethode. Hier besteht Forschungsbedarf, insbesondere da die gasförmigen Einträge in Böden durch die Vegetation verstärkt werden. Erschwerend wirkt, daß in Industrieländern die Ausgasung solcher Komponenten aus dem Boden zu einer Hauptquelle für z.B. PCB in der Atmosphäre geworden ist. McLachlan nennt die meßtechnischen Anforderungen an Sammelverfahren (Sammelleffektivität, Sammeleigenschaften, Probenintegrität, Kontamination, Nachweisgrenzen, Blindwertfreiheit) und die Anforderungen für eine Verlängerung des Probenahmeintervalls (Reinigungsmöglichkeiten der Sammleroberfläche, automatische Extraktion).

(Naphthalin bis Benzo(g,h,i)perylene), PCB und Phthalate.

Grathwohl & Schiedek diskutieren die Eignung von Passivsammlern zum Langzeitmonitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe. Durch die Speicherung von Schadstoffen durch Adsorption im Passivsammler während des Beobachtungszeitraums soll das Beprobungsintervall beim Depositionsmonitoring verlängert werden. Dazu muß der Passivsammler Adsorbentmaterial enthalten, das in der Lage ist, die interessierenden Schadstoffe möglichst hoch anzureichern. Es werden Durchflußsammler (Filter, Festphasen-Kartuschen) und Passivsammler im Bypassbetrieb (Dosimeter) unterschieden. Für den Einsatz von Durchflußsammlern, die eine hinreichend gute Benetzbarkeit aufweisen müssen, empfehlen die Autoren vor allem IRA-Amberlite, Florisil oder mäßig hydrophobe XAD-Harze. Diese Durchflußsammler eignen sich besonders für hydrophobe Schadstoffe wie PAK

## C Neue, kostengünstige Nachweisverfahren

**Lepom** gibt eine Übersicht der in Deutschland kommerziell verfügbaren Enzymimmunoassays (EIA) für die Analyse von Pestiziden in Wasser und deren Nachweisgrenzen. Der Autor erläutert das Grundprinzip eines EIA. Lepom führt aus, daß immunochemische Verfahren bevorzugt als ergänzende Verfahren zu den traditionellen analytischen Methoden wie Gaschromatographie oder Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie für den Nachweis insbesondere von Pestiziden eingesetzt werden können. Vor ihrem Einsatz im Rahmen von Monitoringprogrammen ist in jedem Fall eine Korrelationsstudie an einer repräsentativen Probenanzahl vorzunehmen. Lepom stellt schließlich die Anforderungen an die Dokumentation einer immunochemischen Methode zusammen. Von besonderer Bedeutung sind hier Angaben zu Kreuzreaktivitäten gegenüber strukturell verwandten und nicht verwandten Verbindungen (z. B. Huminstoffe, diverse Anionen oder Kationen).

**Knopp & Nießner** erklären zunächst die Funktionsweise von Immunoassays, die Gewinnung und Anwendung verschiedener Antikörper und Arten der Markierung. Der am häufigsten angewendete Immunoassay-Typ (ELISA) wird ausführlich dargestellt. Die Autoren diskutieren die Einflüsse der Kalibrierung, Kreuzreaktivität und der Matrix auf die Genauigkeit der ermittelten Daten und listen schließlich kommerziell verfügbare und relevante Test-Kits auf. Knopp & Niessner führen aus, daß

zahlreiche interessierte Nutzer in der Anfangsphase enttäuscht wurden. Der Immunoassay ist zwar eine Schnell-Methode, aber keine "Jedermannmethode" und kann nicht ohne Detailkenntnis immunologischer und chemischer Zusammenhänge optimal durchgeführt werden. Auch Knopp & Niessner betonen, daß die Validierung eines Assays mit einer Referenzmethode fester Bestandteil der Verfahrensentwicklung sein muß. Die Autoren weisen u.a. auf die Bedeutung eines "Beipackzettels" für den Anwender hin.

**Gauglitz, Brecht, Lang & Länge** stellen Optische Immunoanalytik für kostengünstige Detektion organischer Schadstoffe vor. Die Prinzipien, Möglichkeiten und Grenzen der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIFS) als Detektionsprinzip für Schadstoffverunreinigungen in Wasser werden aufgezeigt. Gauglitz et al. stellen hierfür die Ergebnisse eines Forschungsprojektes zu Atrazin in Wasserproben vor. In Oberflächen- und Grundwasserproben zeigte sich eine gute Übereinstimmung im Vergleich mit Referenz-Messungen, während im Abwasser, bedingt durch Huminsäuren keine Vergleichbarkeit gegeben war. Ein weiteres Problem stellte die Querempfindlichkeit durch Triazine dar. Mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden kommerziellen optischen Komponenten können sicher Konzentrationen von unter 1 µg/l ohne Anreicherung in Probenvolumina von 20 µl nachgewiesen werden. Gauglitz et al. stellen eine Übersicht zu verfügbaren Antikörpern zusammen. Sie führen aus, daß die Leistungsfähigkeit dieser Antikörper für

die spezielle Aufgabenstellung in vielen Fällen noch getestet werden muß. Insbesondere bei Antikörpern für z.B. Chloressigsäure liegen noch keine Detailkenntnisse vor.

## **A Anforderungen an Depositionsmessungen aus Sicht des Bodenschutzes**

### **BACHMANN: Anforderungen des Bodenschutzes an den Immissionsschutz**

#### **1 Grundlagen**

Die Anforderungen des Bodenschutzes an den Immissionsschutz knüpfen an den Zweck des Bodenschutzes an wie dieser im Entwurf zum Bundes-Bodenschutzgesetz vom 25.9.96 (Regierungsentwurf) beschrieben ist. Danach ist der Boden vor schädlichen Bodenveränderungen zu schützen und Vorsorge gegen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen zu treffen. Hierzu sind neben dem auf die Gefahrenabwehr bei bestehenden (!) Belastungen bezogenen Gesetzeszweck auch zukünftige nachteilige Einwirkungen auf den Boden soweit wie möglich zu vermeiden.

Boden in diesem Sinne ist die obere Schicht der Erdkruste, soweit sie Träger der Bodenfunktionen ist, einschließlich der flüssigen Bestandteile (Bodenlösung) und der gasförmigen Bestandteile (Bodenluft), ohne Grundwasser und Gewässerböden, da

jene bereits hinreichend durch andere Umweltregelungen, insb. z.B. das Wasserhaushaltsgesetz abgedeckt erscheinen.

Zur Konkretisierung des Schutzgutes Boden werden die Bodenfunktionen genannt. Der Boden erfüllt Funktionen als

- Lebensgrundlage und Lebensraum für Menschen, Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen,
- Bestandteil des Naturhaushaltes, insbesondere mit seinen Wasser- und Nährstoffkreisläufen
- Abbau-, Ausgleichs- und Aufbaumedium für stoffliche Einwirkungen auf Grund der Filter-, Puffer- und Stoffumwandlungseigenschaften, insbesondere auch zum Schutz des Grundwassers,
- Archiv der Natur- und Kulturgeschichte,
- Rohstofflagerstätte,
- Fläche für Siedlung und Erholung,
- Standort für die land- und forstwirtschaftliche Nutzung,
- Standort für sonstige wirtschaftliche und öffentliche Nutzungen, Verkehr, Ver- und Entsorgung.

Schädliche Bodenveränderungen werden definiert als Beeinträchtigungen der Bodenfunktionen, die geeignet sind, Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit herbeizuführen. Eine schädliche Bodenveränderung kann sich sowohl auf chemische, biologische als auch auf physikalische Veränderungen beziehen; sie schließt auch den Schutz der Ressource Boden als Fläche ein.

Von schädlichen Bodenveränderungen können verschiedene Schutzgüter betroffen sein. Für das Eintreten einer Gefahr (d.h. das hinreichend wahrscheinliche Eintreten eines Schadens für ein Schutzgut) sind vor allem von Bedeutung

- die natürlichen Bodenfunktionen als abiotischer Komplex, z.B. hinsichtlich des Erhaltes der Bodengefüge- und Tonmineralstruktur gegenüber dem Einfluß der Bodenversauerung, sowie als biotischer Komplex, z.B. als Pflanzenstandort, als Regelungsgröße im Naturhaushalt (Filter, Speicher, Puffer) und hinsichtlich des Vorkommens der Bodenorganismen,
- die Integrität des Bodens als Ökosystem
- mittelbar über den Schutz des Bodens auch der Schutz des Grundwassers
- die menschliche Gesundheit, insbesondere durch ingestive oder inhalative Aufnahme von Bodenpartikeln oder aus dem Boden ausgasender Stoffe sowie mittelbar durch bodenbedingte Kontamination von Futter- und Nahrungsmitteln einschl. des Grund- und Trinkwassers,
- der Boden als endliche Ressource, z.B. gegenüber Zerstörung und Verlust durch Bodenabtrag, Versiegelung oder Denaturierung.

Als Nachteil wird die Beeinträchtigung von Interessen, z.B. Vermögenswerten verstanden. Indem der Begriff "Nachteile" an den Begriff der Erheblichkeit gekoppelt ist, wird festgelegt, daß die Beeinträchtigung der Bodenfunktionen eine

gewisse Intensität erreicht haben muß, um als schädliche Bodenveränderung gewertet zu werden. Diese Anforderung soll unterstreichen, daß sich der Eingriffsmaßstab des Bodenschutzes von der in einem bereits lange und intensiv besiedelten Industrieland von der allenthalben zu erwartenden anthropogenen Prägung der Böden abheben muß. Vergleichbares gilt für das Schutzkriterium "erhebliche Belästigungen".

Oftmals stehen die natürlichen und die auf Nutzungen bezogenen Bodenfunktionen in einem gewissen Konkurrenzverhältnis zueinander. Ein Schutz "aller Funktionen zu jedem Zeitpunkt" erscheint weder sachlich begründbar noch im Hinblick auf die Vorbelastung der Böden gerechtfertigt. Allerdings ist zu prüfen, inwieweit die natürlichen Bodenfunktionen in der Konkurrenzsituation irreversibel geschädigt werden. Nach dem E-BBodSchG ist das diesbezügliche Prüfkriterium, ob und inwiefern das Wohl der Allgemeinheit (Schutzwürdigkeit und Schutzbedürftigkeit des Bodens, bzw. eines bestimmten Gebietes) mit dieser Beeinträchtigung der natürlichen Bodenfunktionen unter Berücksichtigung der Nutzungsfunktionen zu vereinbaren ist.

## 2 Konzept der Vorsorge gegen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz (Entwurf)

### 2.1 Eingriffsschwelle

Der E-BBodSchG bestimmt neben den Maßnahmen bei bestehenden schädlichen Bodenveränderungen auch eine Vorsorgepflicht gegen das Entstehen einer schädlichen Bodenveränderung auf dem Grundstück oder in seinem Einwirkungsbereich. Die Vorsorgepflicht schützt den Boden bei künftigen Einwirkungen. Sie bezieht sich auf den Grundstückseigentümer und den Inhaber der tatsächlichen Gewalt über ein Grundstück.

Die **Eingriffsschwelle** der Vorsorge ist die Besorgnis des Entstehens einer schädlichen Bodenveränderung. Sie ist dann gegeben, wenn räumliche, langfristige oder komplexe Auswirkungen auf die Bodenfunktionen stattfinden, die geeignet sind, eine schädliche Bodenveränderung hervorzurufen. Es müssen hierzu tatsächliche Anhaltspunkte der Besorgnis gegeben sein, wie z.B. aus Ergebnissen von Bodenuntersuchungen. Bei besonders kritischen Stoffen, deren bodengefährdendes Potential unbestritten ist und auch nicht maßgeblich durch standortspezifische Gegebenheiten abgemildert werden kann, ist statt dieses tatsächlichen Anhaltspunktes bereits die Betrachtung des Stoff-Potentials (z.B. hinsichtlich Toxizität, Zerstörung des Bodengefüges) ausschlaggebend.

Nach den fachlichen Maßstäben des E-BBodSchG besteht die Besorgnis des Entstehens einer schädlichen Bodenveränderung z.B. dann, wenn die Boden - Vorsorgewerte überschritten werden. Darüberhinaus ist auch bei Stoffen, soweit diese nicht über Vorsorgewerte geregelt sind, auch von einer Besorgnis auszugehen, wenn

- eine nicht unerhebliche und dauerhafte Anreicherung von nicht oder schwer abbaubaren Stoffen erfolgt,
- insbesondere Böden unter Wald dauerhaft bis in den Silikatpufferbereich hinein versauern, oder
- Böden einen über den Pflanzenbedarf hinausgehenden Nährstoffeintrag aufweisen.

Eine Besorgnis schädlicher Bodenveränderungen besteht in der Regel nicht bei Böden mit naturbedingt erhöhten Gehalten an Stoffen, soweit diese Stoffe nicht durch bestimmte Bewirtschaftungsweisen, Nutzungen oder Umwelteinwirkungen freigesetzt wurden oder werden. Ggfs. nach E-BBodSchG in Frage kommende Anordnungen zur Vorsorge dürfen im Hinblick auf den Zweck der Grundstücksnutzung nicht unverhältnismäßig sein. Insbesondere müssen zur Anordnung der Maßnahmen die Vorsorgewerte mehr als kleinflächig überschritten sein.

## 2.2 Zulässige Zusatzbelastung im Rahmen von Vorsorgestrategien des Bodenschutzes

Vom Vorsorgewert ausgehend können für Flächen, bei denen die Besorgnis einer schädlichen Bodenbelastung besteht, zulässige Zusatzbelastungen und Anforderungen zur Verminderung von Stoffeinträgen bestimmt werden. Dies sieht der Entwurf eines Bundes-Bodenschutzgesetzes vor. Die zulässige Zusatzbelastung ist gebiets- bzw. bodenbezogen festzustellen. Die zulässige Zusatzbelastung kann aber auch als hiervon unabhängige Vorsorgemaßnahme vorgesehen werden. Andere Regelungen sind dem E-BBodSchG nicht zu entnehmen. Orientierungshilfen zur Bewertung der Auswirkung einer Zusatzbelastung auf die stofflichen Bodeneigenschaften enthält beispielhaft die Verwaltungsvorschrift zum Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung.

## 3 Fachliche Maßstäbe zur Quantifizierung der bodenbezogenen Anforderungen an die Begrenzung weiterer luftgetragener Einträge

Als fachliche Maßstäbe zur Berechnung der **Eintragungsgrenzen** kommen aus Sicht des Bodenschutzes Möglichkeiten in Frage, deren Grundsätze im LABO-Arbeitskreis "Bodenbelastungen" entwickelt wurden. Sie werden nachfolgend dargestellt. Bei der Ableitung von eintrags-begrenzenden Bodenwerten ergeben sich naturwissenschaftliche Gesichtspunkte, die unter Punkt 1.4 aufgeführt sind und die

bereits weitgehend Eingang in die Erarbeitung von nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz vorgesehenen Boden-Vorsorgewerten einerseits und Boden-Prüfwerten andererseits gefunden haben.

Die Begrenzung von Stoffeinträgen in den Boden erfordert grundsätzlich eine Betrachtung aller Eintragspfade und eine Berücksichtigung unterschiedlicher Stoffeigenschaften (z.B. Persistenz, Abbaubarkeit, Mobilität) sowie teilweise auch unterschiedlicher Bodeneigenschaften, die das Verhalten der Stoffe im Boden bestimmen. Zu berücksichtigen ist ferner auch, inwieweit die Einträge gesteuert oder ungesteuert erfolgen und welche Möglichkeiten für technische Begrenzungsmaßnahmen sich insoweit ergeben.

Für jeden Stoff, für den Anforderungen des vorsorgenden Bodenschutzes an den Immissionsschutz erarbeitet werden sollen, ist zu prüfen, welche der im folgenden genannten Optionen angemessen bzw. erforderlich ist. Zu prüfen ist, inwieweit eine Kategorisierung der Stoffe nach ihren Eigenschaften zweckmäßig ist. Die Optionen zeigen verschiedene fachliche Maßstäbe zur Berechnung der Eintragungsgrenzen auf. Die Optionen enthalten sowohl fachlich im einzelnen begründbare Elemente als auch auf Konventionen aufbauende Setzungen.

Sie stellen darauf ab, den ggfs. zu ergreifenden Immissionsschutz - Maßnahmen eine berechnete Zielgröße zugrunde zu legen.

## I. Option: Vermeidung von schädlichen Stoffeinträgen

Angestrebt wird der **Null-Eintrag**. Null-Eintrag bedeutet aus Sicht des Immissionsschutzes, daß keine Deposition, und aus Sicht des Bodenschutzes, daß kein Anstieg des Vorrates an schädlichen Stoffen im Boden stattfindet. Bei natürlich im geochemischen Kreislauf vorkommenden Stoffen liefert der Vorrat an Stoffen im Boden, der nicht geändert werden soll, den fachlichen Maßstab für die Eintragsbegrenzung. Der Vorrat wird unter Angabe der betrachteten Bodentiefe flächenbezogen (z.B. als  $\text{g/m}^2$  bzw. als  $\text{g/ha}$ ) oder volumenbezogen (z.B. als  $\text{mg/l}$ ) angegeben. Der Vorrat kann substratbezogen und mit Hilfe von Horizontmächtigkeit und der Lagerungsdichte aus Hintergrundwerten für Böden abgeleitet werden.

Die Betrachtung der Bodenvorräte ist bei persistenten Stoffen sinnvoll, die naturbedingt im Boden vorkommen oder deren Vorrat durch anthropogene Einträge in der Vergangenheit zu erklären ist. Im Hinblick auf Stoffe, für die keine Angabe zum Vorrat möglich ist, kann ersatzweise analog zum Vorgehen bei der chemikalienrechtlichen Prüfung von einer angenommenen Verteilung in der Umwelt ausgegangen werden.

## II. Option: Begrenzung der Einträge auf ein Gleichgewicht mit vorläufig tolerierbaren Austrägen (in Anlehnung an das "Critical load"-Konzept für Säurebildner und Stickstoff)

Um das Gleichgewicht von Einträgen und vorläufig tolerierbaren Austrägen fachlich quantifizieren zu können, sind eine Reihe von Arbeitsschritten erforderlich.

So ist zunächst eine Kalkulation eines vorläufig tolerierbaren Austrages vorzunehmen. Kriterien für diesen können sich insbesondere aus dem Transfer in andere Schutzgüter insb. Pflanzen und Grundwasser, den Bodenfunktionen und weiteren Bodenzustands-Parameter (z.B. Stoffvorräte, pH-Wert) ergeben. Hierfür sind i.d.R. Massenbilanzgleichungen aufzustellen.

In einem zweiten Schritt ist die Freisetzungs- bzw. Nachlieferungsrate als Ergebnis bodeneigener Prozesse wie z.B. Verwitterung der Mineralien, Stoffumsatz der organischen Masse, unter Umständen standortspezifisch zu ermitteln. Weiterhin ist gegebenenfalls die Abbaurate der eingetragenen Stoffe im Boden, allerdings nur aufgrund naturgegebener Eigenschaften des Bodens, zu berücksichtigen.

Fachlicher Maßstab zur Berechnung von Ein- und Austrägen sind Angaben zu Stoffvorrat und -konzentration im Boden. Soweit für die Kalkulation der Einträge auch eine Quotierung der Einträge über verschiedene Pfade in Frage kommt, ist nach den Vorgaben gemäß der dritten Option zu verfahren.

### **III. Option: Aufstellung von Konventionen über vorläufig tolerierbare Anreicherungen und Stoffeinträge unter definierten Randbedingungen**

Auch für diese Option ist eine Reihe von Berechnungsschritten vorgesehen. Dazu gehört die Quotierung von Anteilen der Summe der Einträge über verschiedene Pfade (stoffspezifisch und ggf. regionentypisch differenziert). Für Waldböden und nicht genutzte Ökosysteme wird ausschließlich der Luftpfad (und ggfs. Einträge über Pflanzenschutzmittel) berücksichtigt, für landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzte Flächen erfolgt eine Aufteilung auf Luftpfad / Klärschlamm, Kompost u.a. Bodenverbesserungsmittel / Landbewirtschaftung einschließlich Düngung und Pflanzenschutz. Die Quotierung kann nach unterschiedlichen, alternativen Entscheidungskriterien erfolgen; zum Beispiel kann eine Drittelung berechnet werden, oder sie wird anhand der Größenverhältnisse derzeit realer Einträge oder anhand der verfügbaren technischen Emissions-Minderungspotentiale vorgenommen. Die Quotierung kann insoweit nur bedingt Gegenstand allein bodenschützerischer Überlegung sein.

Als nächster Arbeitsschritt werden die noch hinzunehmenden Einträge bilanziert. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Einträge von Metallen zunächst als Gesamtgehalte und nicht spezielle Teil-Fractionen dieser bilanziert werden (Vorsorge-Gedanke). Zur Bilanzierung werden Vorgaben benötigt, die sich auf einen Anreicherungszeitraum von i.d.R. über 200 Jahren, eine nutzungsdifferenzierte (Acker, Grünland, Wald) bzw. horizontspezifische Bodentiefe

und -dichte sowie eine Differenzierung von substrat- und nutzungsspezifischen Hintergrundwerten und die zur Begrenzung von Stoffeinträgen herangezogenen Vorsorge-Bodenwerte beziehen.

Ergänzend kann im weiteren auch eine Bilanzierung auf der Basis der mobilen Stoffgehalte im Boden (bestimmte Teil-Fraktion der Gesamtgehalte) erfolgen. Diese soll insbesondere den Stofftransfer in die Pflanze und Beeinträchtigungen von Bodenleben oder Pflanzenwachstum berücksichtigen. Der Anteil der mobilen und mobilisierbaren Fraktion am Gesamtgehalt eines Stoffes in der Deposition und im Boden ist dabei im Sinne einer Konvention festzulegen. Die Vorgaben zum Anreicherungszeitraum, der Bodentiefe und -dichte sind die gleichen wie oben genannt.

Die Vorbelastung der Böden mit Schadstoffen ist bei der Begrenzung weiterer Einträge zu berücksichtigen. Die Vorbelastung liegt in der Regel in einer räumlich mehr oder weniger differenzierten Form vor. Beispielhaft sind Einträge durch Hochwasser in Überschwemmungsgebieten und spezifische Zusatzbelastungen durch Bewirtschaftungsmaßnahmen sowie durch luftbürtige Einträge aus punkt- und linienförmigen Quellen zu nennen.

## **4 Naturwissenschaftliche Gesichtspunkte bei der Ableitung von Bodenwerten**

Der Boden ist ein im Hinblick auf die Bodenfunktionen und seine Integrität als Ökosystem schutzwürdiges Objekt. Er ist auch als endliche Ressource zu schützen. Dabei ist insbesondere zu beachten, daß

der Boden gegenüber einer Vielzahl von Stoffen eine Senkenfunktion ausübt, d.h., daß er Stoffe anreichert und ggfs. auch wiederum Teile des angereicherten Stoffbestandes an andere Medien weitergibt oder in der Bodenmatrix zu anderen Stoffen und Stoffverbindungen umbaut. Werden Stoffe aus dem Boden z.B. von Pflanzen aufgenommen, in das Grundwasser ausgewaschen oder werden sie von Bodenorganismen aufgenommen, so wird der Boden zu einer (sekundären) Quelle von Schadstoffen, die an weiteren Schutzobjekten unerwünschte oder nachteilige Wirkungen auslösen können. Schadstoffeinträge können auch zur Verlagerung von Nährstoffen aus dem Boden in Vorfluter oder Grundwasser beitragen; insoweit stellen diese sozusagen "anthropogen bedingte Verluste" an Nährstoff-Ionen dar, die die in der Bodenentwicklung teilweise ohnehin aufgrund natürlicher Prozesse stattfindenden Verluste an z.B. Calcium-Ionen (Entkalkung) überlagern.

Daher ist bei der **naturwissenschaftlichen Begründung von Bodenwerten** neben den boden-bezogenen ökotoxikologischen Wirkungsschwellen immer auch zu berücksichtigen, welche weiteren Kriterien sich aus der nicht vermeidbaren bzw. auch aus der gewollten Weitergabe von Stoffen aus Böden an insb. die Schutzobjekte Mensch, Tiere, Pflanzen, Grundwasser ergeben. Insofern kommt auch stoffbezogenen Angaben zur humantoxikologischen Körperdosis sowie zur Konzentration von Schadstoffen in Nahrungspflanzen und Futtermitteln (z.B. im Sinne von Höchstmengen) eine zentrale Bedeutung für den Bodenschutz zu. Über Annahmen und Standards zur Abschätzung

der Exposition des Menschen gegenüber Boden können z.B. mit Hilfe tolerierbarer Dosen Bodenwerte für Schadstoffe abgeleitet werden. Die Plausibilität der Ableitung ist stoffbezogen zu prüfen. Die Ableitung von Boden-Prüfwerten zur Beurteilung der Gefahrenlage bei bestehenden Bodenbelastungen wurde durch LABO und LAGA in Abstimmung mit dem Ausschuß "Umwelthygiene" der AGLMB vorgelegt.

Zur Ableitung von Vorsorgewerten für insb. die bodenrelevanten Schwermetalle und andere ubiquitäre persistente organische Schadstoffe sind vor allem folgende Gesichtspunkte zu beachten:

- die Wirkung von Schadstoffen auf Bodenorganismen und auf Leistungsparameter von Böden und ergänzend über das Verhalten der Stoffe in Böden (ökotoxikologische Wirkungsschwellen und andere Wirkungsdaten)
- ein Konzept zur Bewertung der Spannbreite der in der Literatur gefundenen Wirkungsschwellen (Signifikanz),
- ggfs. erforderlich ist eine Differenzierung der Empfindlichkeit der Böden, insb. bei natürlich (pedogen/geogen) vorkommenden Stoffen
- die Abgleichung der maßgeblichen Wirkungsschwellen mit Hintergrundwerten für Böden (Stoffbestände unterschiedlicher Substrattypen gemäß Bericht der LABO).

Vorsorgewerte werden demnach vorrangig über Wirkungsschwellen abgeleitet und mit

sodann mit Angaben zu Hintergrundwerten abgeglichen.

Für die in der Tabelle 1-1 ausführten Stoffe und Verbindungen werden derzeit Prüf-, Maßnahmen- und Vorsorgewerte nach den Anforderungen des E-BBodSchG erarbeitet.

Insbesondere den Vorsorgewerten kommt erhebliche Bedeutung für die Ableitung und den Vollzug eintragsbegrenzender Werte zu. Um Anforderungen an die Begrenzung von Einträgen zu formulieren, müssen als eine fachliche Voraussetzung in der Regel Konzentrationen, Vorräte und Frachten der jeweiligen Stoffe angegeben werden.

**Tabelle 1-1: Stoffe, für die derzeit Regelungen in Ausfüllung des E-BBodSchG erarbeitet werden (prioritäre Stoffe\*\***

| Pfade und Stoffe      | Vorsorge-<br>werte* | Boden-<br>Mensch* | Boden -<br>Pflanze* | Boden-<br>Grundwasser* |
|-----------------------|---------------------|-------------------|---------------------|------------------------|
| Antimon               | -                   | -                 | ?                   | +                      |
| Barium                | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Blei                  | +                   | +                 | +                   | +                      |
| Cadmium               | +                   | +                 | +                   | +                      |
| Chrom                 | +                   | +                 | +                   | +                      |
| Kobalt                | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Kupfer                | +                   | -                 | +                   | +                      |
| Molybdän              | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Nickel                | +                   | +                 | -                   | +                      |
| Quecksilber           | +                   | +                 | +                   | +                      |
| Selen                 | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Thallium              | -                   | -                 | +                   | +                      |
| Zinn                  | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Zink                  | +                   | -                 | +                   | +                      |
| Arsen                 | +                   | +                 | +                   | +                      |
| Aldrin                | -                   | +                 | -                   | -                      |
| Benzo(a)pyren         | +                   | +                 | +                   | -                      |
| Naphtalin             | -                   | -                 | -                   | +                      |
| PAK (16)              | +                   | -                 | +                   | +                      |
| Cyanid ges. bzw. frei | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Fluorid               | -                   | -                 | -                   | +                      |
| DDT                   | -                   | +                 | -                   | -                      |
| Hexachlorbenzol       | -                   | +                 | -                   | -                      |
| HCH (Gemisch)         | -                   | +                 | -                   | -                      |
| LHKW ges.             | -                   | -                 | -                   | +                      |
| LHKW, karzinogen      | -                   | -                 | -                   | +                      |
| PBSM, ges. u. Einzel  | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Kohlenwasserstoffe    | -                   | -                 | -                   | +                      |
| BTX-Aromaten          | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Phenole               | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Chlorphenole          | -                   | -                 | -                   | +                      |
| Chlorbenzole          | -                   | -                 | -                   | +                      |
| PCB6                  | +                   | +                 | +                   | +                      |
| PCDD/F                | -                   | +                 | +                   | -                      |

\* Bodenwerte zur Gefahrenbeurteilung der Pfade

\*\* Die Vervollständigung der Liste um Stoffe mit zweiter Priorität bzw. die Ergänzung um weitere "+"-Zeichen wird derzeit geprüft.

Als Anforderung an die Depositionsmessung ist es für den Bodenschutz von vordringlicher Bedeutung, die Stoffeinträge in solchen zeitlichen Intervallen und an solchen räumlichen Stellen zu bestimmen, daß sich eine zunächst durch Betrachtung der Eintragsfrachten und Stoffvorräte im Boden rechnerisch ermittelte Konzentrationsänderung ggfs. (d.h. bei entsprechend hohen Einträgen) auch an den Stoffgehalten von Böden nachweisen läßt. Grundsätzlich kann ein solcher Nachweis sowohl durch Messungen der Konzentration des Stoffes als auch durch den rechnerischen Nachweis unter Bezug der gemessenen Eintragsfrachten auf eine zu definierende Bodentiefe und folglich das Bodenvolumen geführt werden. Auf eine möglichst hohe zeitliche Dichte der Depositionsmessungen kommt es also nur dann an, wenn mit erheblichen und nicht prognostizierbaren Schwankungen der Frachten zu rechnen ist.

## **5 Daten zur Deposition und Anreicherung von Schadstoffen in Böden**

Die Stationen des **UBA-Luftmeßnetzes** sind weitgehend im ländlichen Raum eingerichtet und geeignet zur Untersuchung der weiträumigen Immission und Deposition sowie des Ferntransports von Luftverunreinigungen. Insoweit wird die Anlage des UBA-Meßnetzes als repräsentativ angesehen. Eine Flächenrepräsentativität hinsichtlich der Böden, in die die Depositionen eingetragen werden, ist damit nicht per se impliziert.

Eine solche wäre dann zu erreichen, wenn die Standorte der von den Ländern eingerichteten Dauerbeobachtungsflächen systematisch mit den Standorten der Immissions-Überwachung abgeglichen wären. Im Einzelfall ist eine solche Abstimmung bei der Anlage von Dauerbeobachtungsflächen berücksichtigt worden, systematisch und für alle Flächen ist dies jedoch nicht der Fall.

Für die UBA - Station Deuselbach können die Jahresdepositionen von Cadmium und Blei (bulk) auch als 98%-Perzentile aller vorkommenden Tageswerte angegeben werden. Dies kann als Maß für die höchsten an der Station auftretenden Spitzenwerte der Depositionen angesehen werden, weil die Angabe von Mittelwerten der Jahresdepositionen von Deuselbach und den anderen Stationen zur Erfassung des Spektrums der insgesamt vorkommenden Depositionen wenig geeignet erscheint. Allerdings erscheinen diese Spitzenwerte für die Belange des Bodenschutzes nur von geringer Aussagekraft, da für die Beurteilung einer Anreicherung eher die langfristigen Eintragsfrachten relevant sind.

Aus Messungen der Schwermetallgehalte in der Auflage von Waldböden oder im Oh-Horizont werden in wissenschaftlichen Arbeiten Rückschlüsse auf anthropogene Einträge vorgenommen. So hat z.B. von Zezschwitz (1995) die Schwermetallgehalte des Waldhumus im rheinisch-westfälischen Bergland untersucht und kommt zu dem Ergebnis, daß die dort außerordentlich hohen Konzentrationen auf die Anreicherung luftgetragener Einträge zurückzuführen ist. Ein anderer

Erklärungsansatz, etwa über geogene oder pedogene Faktoren kommt nicht in Frage.

Die in der Tabelle 1-2 angegebenen Werte sind in der Regel (Ausnahme Bitterfeld, hier als Vergleichsbeispiel angegeben) im ländlichen Raum erhoben. Konzentrationsangaben zur Bestands-Deposition wurden hier nicht wiedergegeben. Ein Rückschluß von der bulk-Deposition oder der "wet-only"-Deposition auf eine vermutete Gesamtdeposition ist nicht ohne weiteres möglich. Die in der Literatur vorgeschlagenen rechnerischen Anteile von bulk- und Gesamtdeposition lassen auf eine wesentlich höhere Gesamtdeposition schließen. Da allerdings eine Quantifizierung nur als grobe Schätzung vorgenommen werden kann, wird an dieser Stelle auf einen solchen Versuch der Quantifizierung verzichtet.

Die Auswertung der aufgeführten Meßwerte für Cadmium legt es nahe, von zwei "Grundgesamtheiten" der Meßwerte auszugehen. Die Mehrzahl der Meßwerte liegt in einer Größenordnung bis 6 g/haJahr (meist Mittelwerte), während Maximalwerte für die Jahresdeposition bis ca. 30 g/ha-Jahr angegeben werden. Für Blei ergeben sich analog Werte von bis 150 g/haJahr bzw. bis zu über 1000 g/haJahr. Ein Trend im Sinne von Abnahme/Zunahme läßt sich aus den Zahlenreihen (Tabelle 1-3) jüngerer Messungen nur begrenzt ableiten; aus den zeitlich weiter zurückliegenden Meßdaten läßt sich ein Trend zur Abnahme erkennen.

Offenbar handelt es sich bei den jüngeren Daten für luftgetragene Einträge an Cadmium und Blei in die Böden um eine im wesentlichen gleichbleibende Einwirkung auf die Böden, die lediglich durch Standort- und Klimabedingungen (Regenmenge, Dauer und Ergiebigkeit des Niederschlages, Exposition des Standortes) differenziert wird.

Angaben zur bulk-Deposition oder zu den Schwermetall-Gehalten im Staubniederschlag liegen desweiteren auch für Verdichtungsgebiete vor. Sie liegen regelmäßig höher als die Werte für den ländlichen Raum. So werden z.B. die Cadmium- und Bleigehalte im Staubniederschlag für 1985 vom Luftreinhalteplan Rheinschiene Mitte / Großraum Düsseldorf mit 0,9 bzw. 70 (als Minimum) und 16,3 und 390 (als Maximum) g/m<sup>2</sup>·d angegeben (Luftreinhalteplan Rheinschiene Mitte, MURL, 1988-92). Daten anderer Länder geben teils geringere Werte, teils Werte innerhalb der angegebenen Spanne an.

Eine Bewertung der Höhe dieser Einträge im Hinblick auf den Schutz des Bodens kann sich ergeben sowohl aufgrund

- der Ableitung kritischer Eintragsfrachten als auch
- der ex-post-Betrachtung zur Stoff-Anreicherung

**Tabelle 1-2: Einige Angaben zur Jahresdeposition von Blei und Cadmium als luftgetragene Einträge in den Boden von landwirtschaftlichen Flächen (in g/haa), ohne Zeitreihen:**

| Quelle                        | Messung                     | Cadmium               | Blei                    | Anmerkung   |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|---|
| UBA, 1997                     | wet only,<br>alle Stationen | 0,06-2,29<br>(1,24)   | 1,22 - 31,32<br>(14,54) | Min/Max-Wert 1994 der Jahresdepositionen aus 27 bzw. 31 (in Klammer Mittelwert über alle) Stationen                                     |
| UBA, 1997                     | wet only,<br>alle Stationen | 0,66 - 2,53<br>(1,07) | 6 73 - 34,32<br>(16,48) | Min/Max-Wert 1995 der Jahresdepositionen aus 27 bzw. 31 (in Klammer Mittelwert über alle) Stationen                                     |
| UBA, 1997                     | bulk<br>Deuselbach          | 2,4                   | 71                      | 98%-Perzentil aller Tageswerte in 1994, oberer Bereich der Schwankungen der Tageswerte (Einheit $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ) |
| UBA, 1997                     | bulk<br>Deuselbach          | 3,2                   | 79                      | 98%-Perzentil aller Tageswerte in 1995, oberer Bereich der Schwankungen der Tageswerte (Einheit $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ) |
| UBA, 1995                     | bulk, Waldhof               | 4,7                   | 17                      | Werte für 1991  |
| Teichgräber, 1988             | bulk                        | 28,1                  | 12,9                    | Acker bei Goslar, 1983/84   |
| Peters, 1990                  | bulk                        | 2,0                   | 47,0                    | Mittelwerte für Ackerstandorte in Schleswig-Holstein aus 1986/87  |
| Müller et al, 1991            | bulk                        | 0,6-3,9               | 42- 134                 | Boden-Dauerbeobachtung BY, 132 Standorte, 1985/87   |
| Severin et al, 1991           | bulk                        | 5                     | 53                      | Landwirtschaftl. Böden NI, Mittel für 1986/88   |
| SENSTADTUM<br>Berlin, 1994    | bulk                        | 11,4 - 16,1           | 615 - 1990              | Kleingärten BE, an wenig/viel befahrener Straßen, 15 Meßpunkte, Mittelwerte für 1988  |
| HLfU, 1991                    | bulk                        | 1,22                  | 38,5                    | HE, Freifläche, ländl. Raum, Mittelwerte, 1989  |
| Ruske et al,                  | bulk                        | 84                    | 1030                    | Bitterfeld, vor 1989  |
| Bücking, Steinle<br>1988 1994 | bulk                        | 1,7-6(3,3)            | 53 -102<br>(68,2)       | Schwarzwald, über 540 m ü.NN, Freiland, 1986/87, Min/Max(Mittel)-Wert   |
| MLNU Thüringen<br>1995        | Staubnieder-<br>schlag      | < 7 - 26              | 37-657                  | Min/Max - Werte, Städte u. Dörfer in TH   |
| Schulte et al, 1996           | wet only                    | 0,5 - 5,7 (2)         | 4-88 (31)               | Min/Max-(Mittel)-Wert NW/HE/RP/BW, ländl. Raum, 1993  |
| Brechtel 1989                 | wet only                    | 2-33(6)               | 50 - 640<br>(190)       | Min/Max-(Mittel)-Wert, Freiland, alte Länder, 54 bzw. 58 Meßstellen, auch Verdichtungsgebiete   |

Tabelle 1-3: Zeitreihen von Depositionsmessungen der Einträge von Cadmium und Blei (Freilanddeposition), Angaben in g/ha-a; Mittelwerte:

| 1984           | 1985 | 1986  | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | Meßverfahren              | Herkunft                  | Literatur                   | Anzahl der Meßstellen |
|----------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| <b>Blei</b>    |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |                           |                           |                             |                       |
| 385            | 81,7 | 77,01 | 68,8 | 44,5 | 56,6 |      |      |      |      |      |      | Deposition auf Freifläche | Hessen                    | HLfU, 1991                  | 3                     |
|                |      |       |      |      |      |      |      |      | 8,4  | 5,7  |      | Bulk-Deposition           | Bayern                    | LfU Bayern, 1995            | 24                    |
|                |      |       |      |      | 46   |      | 36   | 37   | 22   | 31   | 35   | Bulk-Deposition           | Deuselbach                | Umweltbundesamt 1996        | 1                     |
| 142            | 112  | 80    | 69   | 63   | 56   | 38   | 37   | 35   | 31   |      |      | Bulk-Deposition           | NRW/HE/RP/BW              | Schulte et al., 1996        | 25                    |
|                |      |       |      |      |      |      |      |      |      | 14,5 | 16,5 | wet-only                  | Deutschland (UBA-Meßnetz) | Umweltbundesamt 1997- 27/31 |                       |
| <b>Cadmium</b> |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |                           |                           |                             |                       |
| 4,7            | 4,5  | 4,8   | 5,21 | 4,3  | 1,3  |      |      |      |      |      |      | Deposition auf Freifläche | Hessen                    | HLfU, 1991                  | 3                     |
|                |      |       |      |      | 2,4  |      | 1,3  | 2,7  | 1,4  | 1,1  | 1,1  | Bulk-Deposition           | Deuselbach                | Umweltbundesamt, 1996       | 1                     |
| 3,4            | 3,3  | 2,7   | 2,7  | 2,8  | 3,1  | 2,1  | 1,8  | 1,7  | 2    |      |      | Bulk-Deposition           | NRW/HE/RP/BW              | Schulte et al., 1996        | 25                    |
|                |      |       |      |      |      |      |      |      |      | 1,2  | 1,1  | wet-only                  | Deutschland (UBA-Meßnetz) | Umweltbundesamt, 1997       | 27/31                 |

## Ableitung kritischer Eintragsfrachten

Die Verwaltungsvorschrift zum Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung legt fest, daß eine anlagenbedingte Zusatzbelastung des Bodens dann "unbeachtlich" ist, wenn die durch ein Vorhaben (Anlage) verursachte Zusatzbelastung des Bodens kleiner als 2 % der in der Verwaltungsvorschrift genannten Bodenwerte (Orientierungswerte). Dabei wird von einer zu berechnenden Bodentiefe von 30 cm ausgegangen. Geht man ferner von einer Lagerungsdichte von  $1,3 \text{ g/cm}^3$  aus, so ergibt sich für Cadmium ein rechnerischer Wert von  $5,8 \text{ g/ha-a}$  und für Blei ein Wert von  $390 \text{ g/ha-a}$ , dessen Eintrag über einen (hier unterstellten, von der Betriebsdauer einer Anlage her begründeten) Zeitraum von 20 Jahren nach den Maßstäben der UVP-VwV nicht erheblich wäre. Die kalkulatorischen Voraussetzungen der UVP-VwV führen insofern nicht zu Ergebnissen, die dem Anliegen eines die Empfindlichkeit unterschiedlicher Böden und Bodenfunktionen dauerhaft schützenden Bodenschutzes gerecht werden können, denn die rechnerisch zulässigen Einträge liegen in einer Größenordnung, die die Zusatzbelastung einer einzelnen Anlage nicht maßgeblich von der ubiquitären Depositions-Belastung abhebt und dadurch weiterhin zu einer tatsächlich erheblichen Mehrbelastung und Anreicherung im Boden beiträgt, zumal die "optimistischen" Annahmen zur Verteilung der Fracht über die Bodentiefe von 30 cm und die Lagerungsdichte allenfalls für Ackerböden zutreffen, für die Mehrzahl der anderen Bodennutzungen (z.B. Grünland, 10 cm) jedoch zu einer wesentlich beschleunigten

und drastischeren Anreicherung von Schadstoffen im oberen Bodenbereich führen müssen.

In einem Forschungsvorhaben zur Bilanzierung kritischer Eintragsfrachten von Schwermetallen in Böden haben Nagel und Schütze (1996) die Cadmium-Einträge und -Austräge auf Forstflächen quantifiziert. Dabei wird der Ernteaustrag (Holz) mit  $1 \text{ g/ha a}$  und eine (im Hinblick auf den Schutz des Sickerwassers) tolerierbare Auswaschung (besser Tiefenverlagerung) von Cadmium mit  $0,2 \text{ g/ha-a}$  beziffert. Die Cadmium-Entzug aus dem Boden mittels Pflanzenaufnahme und die Mineralisierung des Streufalls der Pflanzen wurde als ökosystem-interner Prozeß nicht als Ein- oder Austrag gewertet, sondern als Konstante angesehen. Im Ergebnis dieser Berechnung steht einem maximal zulässigem Eintrag von  $1,2 \text{ g Cd / ha-a}$  ein über Depositionsmessungen im Freiland ermittelter Eintrag von bis zu  $6 \text{ g Cd / ha-a}$  gegenüber. In einer analogen Berechnung für landwirtschaftlich genutzte Böden kommt als weiterer relevanter Eintrag mindestens noch der Cadmium-Eintrag über mineralische Düngemittel hinzu ( $1,4 \text{ g Cd / ha-a}$ ) sowie ggfs. der Eintrag mit der landbaulichen Verwertung von Abfällen.

## Ex-post-Betrachtung zur Stoff-Anreicherung

Neben der Beurteilung von Daten zur Deposition besteht noch eine weitere, ganz andere Möglichkeit zur Abschätzung der Stoffanreicherung im Boden. Sie könnte im Sinne einer "**ex post - Analyse**" darin bestehen, die vergangenen Depositionen durch die Differenz in der Konzentration von Schwermetallen in der Waldboden-Auflage

und im mineralischen Wald-Oberboden zu charakterisieren (quasi halbquantitativ). Hierzu kann auf die 90-Perzentil - Werte der länderübergreifend ermittelten Hintergrundwerte für Böden (LABO 1995) für ausgewählte Substrate der Bodenbildung (Tabelle 1-4) zurückgegriffen werden, wenn man zum Zwecke dieser zunächst sehr überschlägigen Betrachtung von folgenden, hier nur zur Verdeutlichung der Grundzüge einer im weiteren noch auszuarbeitenden Argumentation vertretbaren Vereinfachungen ausgeht:

- Die Schwermetallgehalte in der Auflage resultieren im wesentlichen aus luftgetragenen Einträgen; Einträge aus anderen Quellen spielen keine wesentliche Rolle.
- Die standort-internen Stoffumsätze (Pflanzenaufnahme, Streubildung, Mineralisierung) werden vernachlässigt.
- Die Schwermetallgehalte im mineralischen Oberboden unter Wald resultieren im wesentlichen aus den lithogen und pedogen bedingten Gehalten des Ausgangsgesteins der Bodenbildung; und die Einbeziehung der als gegeben anzunehmenden Verlagerung der Einträge von der Auflage in den Mineralboden würde die Aussage zur Relevanz der Stoffeinträge nur noch unterstreichen.

Unter diesen Annahmen kann die Differenz zwischen den Konzentrationen in der Auflage und im Mineralboden als ein erstes Indiz über die Größenordnung der bisher über die Luft eingetragenen Schwermetalle liefern. Zu einer fachlich vertieften

Bilanzierung wäre es erforderlich, die Gehalte in der Auflage volumenbezogen zu interpretieren und sodann die Änderung im Stoffvorrat auf den Bodenhorizont 0 - 10 cm zu beziehen. Die Bodentiefe von 10 cm wird aus Vorsorgegründen gewählt, weil eine Berechnung mit größeren Bodentiefen die Konzentration der Schadstoffe rechnerisch gleichverteilen (verdünnen) würden, während sie aber tatsächlich nie einer solchen Gleichverteilung unterliegen werden.

In Böden aus Lockergesteinssedimenten (hier Böden als pleistozänen Sanden und aus Löß) lassen sich generell höhere Anreicherungsraten feststellen als in Böden, die über Festgesteinssubstraten (hier z.B. Tongestein, Basalt und Sandstein) entstanden sind. Einzuräumen ist, daß dies auch mit den Orten der Probenahme zusammenhängen und insofern ein sekundärer Effekt der Datengewinnung sein kann. Generell ist bei der Interpretation der zusammengestellten Werte auch zu beachten, daß die Konzentrationen in Wald-Auflage und Wald-Oberboden nicht als statische oder monodynamische Größen zu betrachten sind, die allein von den geogenen Grundgehalten der Bodenbildung und den luftgetragenen Einträgen abhängen. Zu berücksichtigen ist dagegen, daß vielfältige bodeninterne Prozesse der An- und Abreicherung und Verlagerung auf diese Stoffvorräte zugreifen können. So kann es unter dem Einfluß der pedogenen (vor allem bodenchemischen) Bodeneigenschaften zur Mobilisierung von eingetragenen Stoffen und zur Verlagerung in tiefere Bodenschichten kommen. Die Daten zeigen auch, daß für die Metalle, für

die von einer weniger relevanten luftgetragenen Zufuhr ausgegangen werden kann, es auch zu Differenz der Gehalte von weniger als 100% kommen kann, wenn der natürliche Grundgehalt höher liegt als die Eintragungsmengen in der Auflage.

Allerdings kann aus den Daten eindeutig auf einen Trend zur Anreicherung geschlossen werden, weil sich für Blei und Cadmium eine überdeutliche Anreicherung auf allen bzw. fast allen Substraten beobachten läßt, die auch auf den Festgesteinsböden nicht unterdrückt werden kann. Auch für Quecksilber belegen die Differenzen in den Gehalten eine eindeutig luftgetragene Deposition, da für alle Substrate nur von geringen geogenen Quecksilber-Gehalten ausgegangen werden kann.

Bemerkenswert sind auch die durchgängig hohen Anreicherungsraten für Antimon. Umgekehrt ergibt sich, den Erwartungen entsprechend, für Arsen und teilweise auch für Nickel eine nur geringere Anreicherung; teilweise kommt es für Arsen und Nickel auch zu Abreicherungen (Konzentrations"verlusten" von Auflage zu Oberboden), die sich zumindest rechnerisch durch geringe geogene Gehalte im Boden ergeben.

Die Meßresultate des schweizer Nationalen Bodenbeobachtungsnetzes 1985 - 1991 haben die auch für die Schweiz vermutete Anreicherung von Schwermetalle nicht eindeutig durch Messungen der Gehalte der Böden an 20 Freilandstandorten bestätigen können. Möglicherweise war der Zeitraum von fünf Jahren bis zur Wiederholungs-Untersuchung zu kurz. Jedenfalls

erscheinen die Schwankung der Wiederholungsmessung nicht als signifikant. Die Schadstoffe zeigen Zu- und Abnahmen von bis zu 37 bzw. 23 %. Es wird die Vermutung geäußert, daß die Zunahmen durch luftgetragene Einträge oder auch durch andere Quellen (signifikante Zunahme von Kupfer und Zink an Obstbaustandorten) bedingt sind. Für Blei wird insbesondere auch auf bodendynamische Prozesse wie Humusmineralisation verwiesen. Die Abnahmen werden mit einer Verdünnung infolge der Bodendurchmischung durch Pflügen und Regenwurmtätigkeit sowie mit Verlusten durch Erosion erklärt (Desaules et al 1996, BUWAL 1993).

**Tabelle 1-4: Differenz zwischen den Hintergrundwerten für Wald-Oberboden und Wald – Auflage für einige Schwermetalle und Substrate der Bodenbildung (Angabe der Konzentrationen als 90.Perzentile der länderübergreifenden Hintergrundwerte in mg/kg TS; für Cd, Pb, Ni und Zn als Totalgehalt/Druckaufschluß, für As und Sb als Königswasser-Aufschluß und für Hg als Pyrolyse):**

| Parameter                 | Cd    | Pb  | As   | H9   | Ni  | Sb  | Zn  |
|---------------------------|-------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| <u>Substrat Sand</u>      |       |     |      |      |     |     |     |
| 90.P für Wald-Oberboden   | < 0,3 | 38  | 4    | 0,14 | ~10 | 1   | 33  |
| 90.P. für Wald-Auflage    | 1,7   | 356 | 10   | 0,95 | 25  | 7,5 | 231 |
| Differenz in %            | 566   | 937 | 250  | 679  | 250 | 750 | 700 |
| <u>Substrat Löß</u>       |       |     |      |      |     |     |     |
| 90.P für Wald-Oberboden   | < 0,3 | 59  | 10,9 | 0,18 | 34  | 1,6 | 81  |
| 90.P. für Wald-Auflage    | 1,3   | 587 | 15   | 1,58 | 49  | 8,4 | 287 |
| Differenz in %            | 433   | 995 | 138  | 878  | 144 | 537 | 354 |
| <u>Substrat Sandstein</u> |       |     |      |      |     |     |     |
| 90.P für Wald-Oberboden   | < 0,3 | 75  | 8    | 0,18 | 19  | 1,5 | 64  |
| 90.P. für Wald-Auflage    | 1,2   | 215 | 7    | 1,04 | 20  | 3,5 | 120 |
| Differenz in %            | 400   | 287 | 87   | 578  | 105 | 234 | 187 |
| <u>Substrat Basalt</u>    |       |     |      |      |     |     |     |
| 90.P für Wald-Oberboden   | 1,2   | 76  | 6    | 0,14 | 274 | 0,7 | 190 |
| 90.P. für Wald-Auflage    | 1,5   | 212 | 5    | 0,5  | 136 | 3,0 | 150 |
| Differenz in %            | 125   | 279 | 83   | 357  | 50  | 429 | 79  |
| <u>Substrat Tonstein</u>  |       |     |      |      |     |     |     |
| 90.P für Wald-Oberboden   | 1,3   | 117 | 15   | 0,29 | 56  | 1,8 | 129 |
| 90.P für Wald-Auflage     | 1,4   | 340 | 9    | 0,95 | 39  | 4,3 | 144 |
| Differenz in %            | 108   | 291 | 60   | 328  | 144 | 239 | 112 |

## 6 Literatur

- /1/ Brechtel, H.-M. (1989): Stoffeinträge in Waldökosysteme. - Niederschlagsdeposition im Freiland und in Waldbeständen -; Forschungsberichte Hessische Forstliche Versuchsanstalt Bd. 8, S. 14-52

- /2/ Bücking, W./Steinle, R. (1988): Stoffeintrag in naturnahe Waldökosysteme (Bannwälder) Baden-Württembergs; 4. Statuskolloquium des "Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung" vom 8. bis 10. März 1988 im Kernforschungszentrum Karlsruhe; Kernforschungszentrum Karlsruhe
- /3/ BUWAL (1993): NABO - Nationales Bodenbeobachtungsnetz, Messresultate 1985 - 91, Schriftenreihe Umwelt Nr. 200, hrsg. vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern
- /4/ Desaulles, A. et al (1996): Die Nationale Bodenbeobachtung in der Schweiz. Konzept, Stand und Perspektiven, in: Rosenkranz/Einsele/Harreß/Bachmann (Hrsg.): Handbuch Bodenschutz, Loseblattsammlung, 22. Lfg., Kenn-Ziff. 3260, Berlin
- /5/ HLFU (1991): Waldbelastungen durch Immissionen - 6. Bericht; Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz - Heft Nr. 119; Hessische Landesanstalt für Umwelt; Wiesbaden
- /6/ LABO, Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (1995): Hintergrund- und Referenzwerte für Böden, LABO-Heft 5, München 1995, abgedruckt in: Rosenkranz/Einsele/Harreß/Bachmann (Hrsg.): Handbuch Bodenschutz, Loseblattsammlung, Kenn-Ziff. 9006, Berlin
- /7/ MLNU Thüringen (1995): Umweltbericht 1994; Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt Thüringen, Erfurt
- /8/ Müller, Ch., J. Lepschy, A. Süß und A. Wurzinger (1991): Atmosphärische Stoffdeposition in agrarische Ökosysteme. Erste Ergebnisse aus dem bayerischen Bodenbeobachtungsprogramm. VDLUFA-Schriftenreihe 32 (Kongreßband 1990), S. 147 - 152
- /9/ Nagel, H.-D. und G. Schütze (1996): Erarbeitung von Kriterien und Maßstäben zur Kennzeichnung schädlicher Bodenveränderungen und der Ansatzpunkt für Vorsorgemaßnahme des Bodenschutzes. F+E-Bericht für das Umweltbundesamt FKZ 107 06 001 / 19
- /10/ Peters, M. (1990): Nutzungseinfluß auf die Stoffdynamik schleswig-holsteinischer Böden - Wasser-, Luft-, Nähr- und Schadstoffdynamik - Dissertation, Universität Kiel
- /11/ Ruske, R., M. Lauer, T. Heymann, (1994): Beurteilung diffuser Bodenkontaminationen in den neuen Bundesländern; Texte 61/94, Umweltbundesamt, Berlin
- /12/ Schulte A., A. Balazs, J. Block, J. Gehrman, (1996): Entwicklung der Niederschlags-Deposition von Schwermetallen im West-Deutschland. 1. Blei und Cadmium; Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 159 (1996), S. 377 - 383
- /13/ SenStadtUm Berlin, (1994): Schwermetallprogramm Berlin; Arbeitshefte Berliner Gewässer + Bodenschutz, Heft 14; Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz Berlin
- /14/ Severin, K., W. Köster und Y. Matter, (1991): Zufuhr von anorganischen Schadstoffen in Agrarökosysteme mit mineralischen Düngemitteln, Wirtschaftsdüngern, Klärschlämmen und Komposten. VDLUFA-Schriftenreihe 32 (Kongreßband 1990); S. 387 - 391
- /15/ Teichgräber, B., (1988): Bestandsaufnahme einiger anorganischer Spurenstoffe in einem Ackerbaugebiet; Wasser und Boden 1/40 (1988), S. 26-30
- /16/ UBA (1997): Mitteilung aus dem UBA-Luftmeßnetz (Dr. Bieber, Dr. Kallweit)
- /17/ UBA (1995): Mitteilung aus dem UBA-Luftmeßnetz (Dr. Bieber)
- /18/ Zezschwitz, E. von (1995): Schwermetallgehalte des Waldhumus im rheinisch-westfälischen Bergland. Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe B, Bd. 43, Göttingen 1995

## BAYER: **Prioritätensetzung und Auswahlkriterien von Stoffen, die über die Atmosphäre in den Boden eingetragen werden (Das BUA und seine Vorschläge zur Vorgehensweise)**

### 1 Das "Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe" (BUA)

- wurde 1982 bei der GDCh eingerichtet
- arbeitet in Kooperation zwischen Behörden (Umwelt- und Gesundheitsschutz, BMU), Wissenschaftlern und chemischer Industrie
- entwickelte wissenschaftlich nachvollziehbare Kriterien zur Auswahl unter Umwelt- und Gesundheitsaspekten möglicherweise bedenklicher Altstoffe
- erstellte nach diesen Kriterien Listen prioritär zu bearbeitender Altstoffe
- erarbeitet Gutachten ("Stoffberichte") zu diesen prioritär ausgewählten Altstoffen
- gibt bei erkannten Datenlücken Empfehlungen auf weitere Untersuchungen mit den Adressaten
  - Industrie: Laboruntersuchungen nach GLP (z.B. Abbau, Akkumulation, Wirkdaten)
  - staatliche Behörden: Umweltmonitoring
- bereitet damit die Grundlage für evtl. zu ergreifende staatliche Maßnahmen im Umwelt- und Gesundheitsschutz und
- erhielt nunmehr vom BMU auch die Aufgabe zugewiesen, im Rahmen der EU-Altstoffbearbeitung bei den Deutschland zugewiesenen Stoffen als Gutachter die wissenschaftliche Qualität der vorgelegten Daten und Berichte zu überprüfen und sicherzustellen.

### 2 Stoffauswahl und Prioritätensetzung

erfolgen nach den in Abbildung 1 zusammengestellten Kriterien. Die Einzelbewertung verschiedener Endpunkte zur Ökotoxizität und Toxizität, ergänzt um die Expositionssituation, führt zu einer wissenschaftlich nachvollziehbaren und begründeten Gesamtbewertung (**Gesamteinstufung**), die die Schlußfolgerung ermöglicht, ob ein Gefährdungspotential für Mensch und/oder Umwelt

- vermutlich vorhanden ist (Gruppe I)
- wegen unzureichender Datenlage nicht bewertet werden kann (Gruppe II, --> Prüfeempfehlungen mit Nacheinstufung)

- vermutlich gering ist (Gruppe III) oder
- nur am Arbeitsplatz von Bedeutung ist (Gruppe IV, --> Zusammenarbeit mit BG Chemie).

Abbildung 2 zeigt die **Einstufungskriterien** etwas detaillierter. In Abhängigkeit von den Wirkwerten und der vorliegenden Datenlage zur aquatischen Toxizität, zur subchronischen/chronischen Toxizität, Gentoxizität/Kanzerogenität und Reproduktionstoxizität führt die Bewertung des Gefährdungspotentials zu einer Einstufung. Dabei bedeutet die Einstufung

- nach 1, daß ein Gefährdungspotential vermutlich vorhanden ist,
- nach 2, daß die gegenwärtige Datenlage für eine Bewertung nicht ausreichend ist,

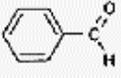
- nach 3, daß das Gefährdungspotential vermutlich gering ist.

Für den Bereich Ökotoxikologie ist anzumerken, daß die Einstufung mangels umfassender Daten aus anderen Umweltkompartimenten (Luft, Boden) überwiegend auf Daten zum Verhalten im aquatischen Bereich beruht.

Die vorläufige **Expositionsabschätzung** erfolgt aufgrund von Industrieangaben zu

- Produktionsmenge(n)
- Verwendungsbereichen und
- Einträgen in die Umwelt, überwiegend in Luft und Wasser, wobei hier implizit auch die physikalisch-chemischen Stoffdaten eine Rolle spielen.

Abbildung 1 Beispiel einer Einstufungsbegründung:

| Einstufungsbegründung  |   |                             |                   | 15.04.92 |
|--|---|-----------------------------|-------------------|----------|
| CAS-Nr. 100-52-7   | Stoffbezeichnung<br>Benzaldehyd             |                             |                   |          |
| Struktur   | Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt  |                             |                   |          |
|   | vermutlich vorhanden                        | Datenlage nicht ausreichend | vermutlich gering |          |
| Exposition   | X   |                             |                   |          |
| subchron./chronische Toxizität   |   |                             |                   | X        |
| Gentoxizität/Kanzerogenität  | X   |                             |                   |          |
| Reproduktionstoxizität   |   | X                           |                   |          |
| Okotoxizität   |   |                             |                   | X        |
| Dokumentation liegt vor  | Bibra (1989), EPA: Health und Environmental |                             |                   |          |
| Ja/Nein  | Titel/Jahr                                  | Effects Profile (1985)      |                   |          |
| Expositionsabschätzung   |   |                             |                   |          |
| Produktionsmenge: ca. 4.000 t/a (1991)   |   |                             |                   |          |
| Verwendung: Verwendung als Zwischenprodukt für Farbstoffe, Geruchs- und Aromastoffe, sowie Arzneimittel, in geringen Mengen in Formulierungen als Geruchs- und Aromastoffe (Bittermandelöl)  |   |                             |                   |          |
| Eintrag in die Umwelt: Bei der Herstellung ist der Eintrag in die Umwelt unbekannt; der Stoff oxidiert leicht zu Benzoin und Benzoesäure. Der Eintrag in das Betriebsabwasser bei der Weiterverarbeitung beträgt < 1 t/a. Bei der Herstellung und Weiterverarbeitung erfolgt kein Eintrag in die Abluft.   |   |                             |                   |          |
| Einstufung:  | Toxizität 1b                                | Okotoxizität 3              | Gesamt I          |          |
| Begründung der Gesamteinstufung: Aufgrund der Befunde zur Gentoxizität und Kanzerogenität erfolgt die Zuordnung zu Gruppe 1. Trotz der Fischtoxizität besteht aufgrund des guten biologischen Abbaus und der nicht zu erwartenden Akkumulation kein ökotoxikologisches Gefährdungspotential. Aufgrund der nicht auszuschließenden Exposition erfolgt Einstufung in Gruppe I. |   |                             |                   |          |
| Erläuterungen:   |   |                             |                   |          |
| subchron./chronische Toxizität: Bei Ratte und Maus nach oraler Gabe (13 Wochen) keine gravierenden Schädigungen; NOEL 200-400 mg/kg.   |   |                             |                   |          |
| Gentoxizität/Kanzerogenität: In vitro widersprüchliche Befunde zur Gentoxizität, in vivo an Drosophila keine genmutagene Wirkung. Eine Kanzerogenese-Studie (oral) war bei der Ratte negativ und zeigte bei der Maus gewisse Hinweise auf eine kanzerogene Wirkung.  |   |                             |                   |          |
| Reproduktionstoxizität: Teratogen bei Hühnerembryonen. Bei der Ratte führte die Aufnahme von 5-6 mg/kg nicht zu Embryotoxizität.   |   |                             |                   |          |
| Toxikologie-Sonstige: Hinweise auf schwach sensibilisierende Wirkung   |   |                             |                   |          |
| Aquatische Toxizität: Aufgrund der Fischtoxizität besteht ein aquatisches Gefährdungspotential.  |   |                             |                   |          |
| Abbaubarkeit: Der Stoff ist biologisch leicht abbaubar.  |   |                             |                   |          |
| Akkumulation: Ein Akkumulationspotential ist nicht zu erwarten.  |   |                             |                   |          |
| Ökologie-Sonstiges:  |   |                             |                   |          |
| Prüfempfehlungen   |   |                             |                   |          |

**Abbildung 2a Schema zur Bewertung des Kriteriums Ökotoxizität:**

| <b>Schema zur Bewertung des Kriteriums Ökotoxizität</b><br>Ökotoxisches Gefährdungspotential |                                     |                         |            |
|--|-------------------------------------|-------------------------|------------|
| aquatische Toxizität<br>LC <sub>50</sub> /EC <sub>50</sub> NOEL                              | Bioabbau                            | Akkumulation<br>log pow | Einstufung |
| ≤ 1  |                                     |                         | 1          |
| 1 - 10   | nicht leicht (ready)                |                         | 1          |
| 1 - 10   | nicht potentiell (inherent)         |                         | 1          |
| 1 - 10   |                                     | ≥ 3                     | 1          |
| 10 - 100   | nicht potentiell (inherent)         | ≥ 3                     | 1          |
| 10 - 100   | nicht potentiell (inherent)         | ≤ 3                     | 2          |
|  | < 1                                 |                         | 1          |
|  | >1                                  |                         | 3          |
| 10 - 100   | nicht leicht (ready) bzw potentiell | ≥ 3                     | 2          |
|  | < 1                                 |                         | 1          |
|  | > 1                                 |                         | 3          |
| schwerlöslich  |                                     | ≥ 3                     | 2          |
| >1   |                                     |                         | 3          |

Sonderfälle: Stoffe mit einer Bakterientoxizität < 10 mg/l werden vorläufig in Gruppe I eingestuft

**Abbildung 2b Schema zur Bewertung des Kriteriums Toxizität:**

| <b>Schema zur Bewertung des Kriteriums Toxizität</b><br>Toxisches Gefährdungspotential |  |   |  |
|--|--|---|--|
|  | vermutlich<br>vorhanden: 1   | Datenlage nicht<br>ausreichend: 2   | vermutlich<br>gering: 3  |
| subchronische,<br>chronische Toxizität   | Wirkungen bei<br>< 5 mg/kg KGW/Tag oral<br>< 50 mg/cbm 6 h/Tag inh<br>< 10mg/kg KGW/Tag dermal<br>sonstige gravierende<br>Schädigungen | Keine Daten<br>NOEL nicht<br>abschätzbar  | NOEL größer<br>als bei 1   |
| Genotoxizität/<br>Kanzerogenität   | Verdachtsmomente aus<br>Kurzzeittest oder<br>Langzeituntersuchung  | kein oder nur ein<br>negativer Kurzzeittest,<br>keine Langzeitunter-<br>suchung | mehrere Kurzzeit-<br>tests, negativ,<br>Langzeituntersuchung<br>negativ Strukturanalogie |
| Reproduktions-<br>toxizität  | Hinweis auf embryotoxische/<br>teratogene Wirkungen bei nicht<br>maternaltoxischen Dosen   | keine Daten<br>(bei Verbraucher-<br>exposition )                                | Untersuchungen geben<br>keine Hinweise auf<br>Gefährdungspotential                       |

### 3 BUA-Stoffberichte

werden auf Grundlage umfassender Literaturrecherchen und interner, teilweise auch vertraulicher Unterlagen der Industrie erstellt und enthalten u.a.

- eine Zusammenfassung erprobter Analysenverfahren in (allen) Umweltkompartimenten
- eine Ausweitung und Vertiefung der Expositionsabschätzung (weitergehende Industrieangaben, Behördenwissen, Literaturangaben)
- Angaben zum Umweltvorkommen/Umweltmonitoring
- Angaben zu Abbau, Verteilung und Verbleib in der Umwelt
- Beschreibungen der Schadwirkung im aquatischen und terrestrischen Bereich sowie im Bereich der Humantoxikologie
- eine Zusammenstellung stoffspezifischer Regelungen, z.B. der Einstufungen/Kennzeichnungen nach Gefahrstoffverordnung
- Empfehlungen, u.a. auf Erhebung von Umweltdaten bzw. Zurverfügungstellung vorhandener, bisher nicht veröffentlichter Daten.

### 4 Ergebnisse der BUA - Arbeit

Das **BUA** hat

- 258 Stoffe in 194 Stoffberichten bisher abschließend bearbeitet und publiziert bzw. zum Druck gegeben

- weitere 26 Stoffe in 15 Stoffberichten derzeit in Bearbeitung
- zusätzlich 285 Stoffe eingestuft und damit vorläufig bewertet
- einschlägige Erfahrung in der Auswertung fremden Datenmaterials (UBA-Bewertungen, IPCS-Berichte, EU-Risk-Assessment-Reports, Stoffdatensätze der Industrie, ggf. Originalliteratur nach zielgerichteter Recherche, u.a. für Pflanzenschutzmittel).

### 5 Vorschläge des BUA zum Vorgehen bei der Ermittlung der atmosphärischen Stoffeinträge in den Boden

Definition der Auswahlkriterien zur Erstellung einer Prioritätenliste:

Für die Auswahl und das 'ranking' von Prioritätsstoffen müssen sowohl die Expositionssituation als auch die ökotoxikologischen und toxikologischen Wirkdaten einer eingehenden Betrachtung unterzogen werden. In Abbildung 3 ist das stufenweise Vorgehen zur Erstellung einer Prioritätenliste zusammengestellt.

#### 5.1 Expositionsseite:

##### 5.1.1 Erstellung einer Basisliste,

die alle möglicherweise relevanten Stoffe erfaßt. Diese Ausgangsliste sollte die 569 im BUA bearbeiteten oder eingestuften Stoffe, die ca. 365 EU-Stoffe, die nach VCI-

Angaben in Deutschland in Mengen > 1000 t hergestellt oder importiert werden, sowie Stoffe, die durch IPCS bearbeitet wurden und sonstige aufgrund ihrer Ökotoxizität/Toxizität gefährliche oder persistente Eigenschaften besitzenden Stoffe beinhalten (ggf. auch Schwermetalle, Pflanzenschutzmittel).

#### **5.1.2 Auswahl physikalisch-chemischer Kriterien für luftgetragene Stoffe:**

Für die Beurteilung des Umweltverhalten sind die substanzspezifischen Eigenschaften wie z.B. Dampfdruck, Wasserlöslichkeit,  $\log P_{ow}$  und UV-Spektrum (photolytischer Abbau) von grundlegender Bedeutung. Aufgrund dieser Tatsache ist die Datenlage zu den Stoffen der Ausgangsliste zu prüfen und ggf. eine Literaturrecherche durchzuführen.

#### **5.1.3 Abschätzung der Wahrscheinlichkeit (kontinuierlicher) Bodendeposition (1. Stufe):**

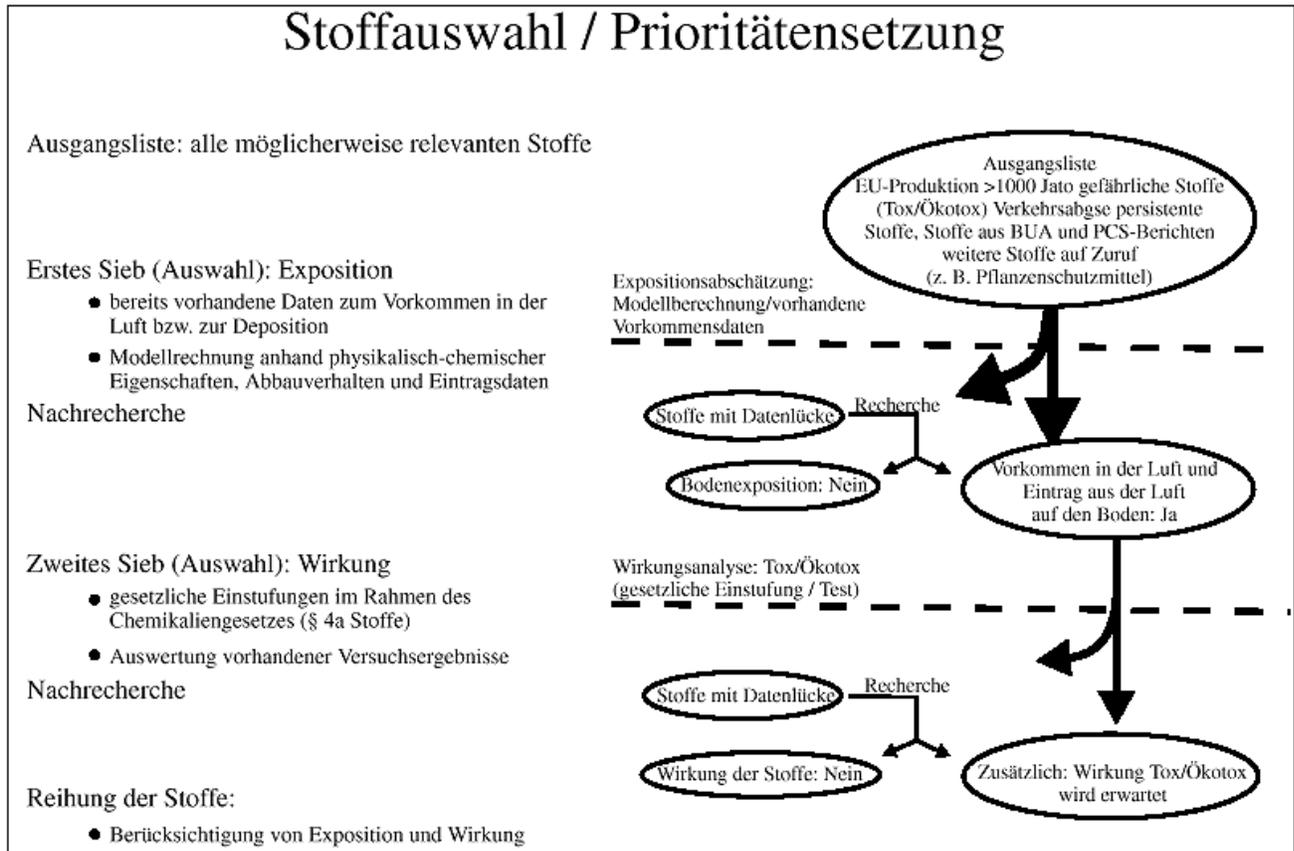
Anhand des Rechenmodells Mackay I läßt sich die prozentuale Verteilung eines in die Umwelt eingetragenen Stoffes über Henry-Konstante und  $\log P_{ow}$  (für Schwermetalle nicht möglich) berechnen und es ermöglicht eine Aussage zum Vorkommen in den Umweltkompartimenten.

#### **5.1.4 Abschätzung der Wahrscheinlichkeit (kontinuierlicher) Bodendeposition (2. Stufe):**

Vorkommen und Konzentrationen anthropogener Substanzen in Wasser, Boden und Luft hängen einerseits von deren Herstellung, Verwendung und Entsorgung und den damit verknüpften Umwelteinträgen

ab (in Abbildung 4 ist für 3 Verbindungen musterhaft die **Auswertung von BUA-Stoffberichten** zu diesen Punkten zusammengestellt) und andererseits von der Verteilung und Verbleib in der Umwelt; für letzteres sind Aspekte wie Abbaubarkeit (biotisch, abiotisch), Bio- und Geoakkumulation entscheidend. Im Rechenmodell Mackay III (für Schwermetalle nicht möglich) werden zusätzlich zu den substanzspezifischen Größen von Mackay I (s.o.) die Einträge in die Umweltkompartimente und der Abbau in diesen berücksichtigt. Mit Hilfe diese Modells sind Verteilung und Konzentrationen in Luft, Boden, Sediment und Wasser berechenbar (Abbildungen 5+6). Nicht berücksichtigt wird bei dieser Betrachtung der Anteil einer Substanz, der partikel-/aerosolgebunden vorliegt. Dies ist allerdings für die Beurteilung des Umweltverhaltens einer Substanz von Bedeutung. Wie in den Abbildungen 7+8 gezeigt wird, läßt sich in Abhängigkeit vom Dampfdruck der Substanz der an Aerosol gebundene Anteil rechnerisch abschätzen.

Abbildung 3: Stoffauswahl/Prioritätensetzung



#### Abbildung 4: Luftschadstoffe => potentielle Bodenschadstoffe (Auswertung von BUA-Stoffberichten)

| Luftschadstoffe => potentielle Bodenschadstoffe  |
|--|
| <p><b>2-Propenal (Acrolein):</b> Produktionskapazität: ca. 30000 t (1990); nicht isoliertes Acrolein tritt bei der Acrylsäure- (ca. 200000 t a)/Acrylnitrilsynthese (unbekannte Menge) auf (geschlossene Systeme); Verarbeitung des isolierten Acrolein: Methionin (70 - 80 %; Tierfutterzusatzstoff), Glutardialdehyd (15-25 %; Biozid, Ledergerbstoff, Desinfektions-/Sterilisationsmittel), Umsetzung zu einem Thiopyran-Derivat (5 %; Zwischenprodukt für Pestizid), Umsetzung zu Tetrahydrobenzaldehyd (5 %; Umsetzung zu cycloaliphatischen Diepoxiden); Synthese von Pharmazeutika, Fungiziden, Aromastoffen, Modifizierung von Kautschuk (Ozonstabilisierung); Duftstoffe (&lt; 5 %); in der BRD kein direkter Einsatz bekannt - in einigen Ländern Einsatz (z.B. USA) als Biozid; Acroleinbildung in Otto- und Dieselmotoren (geschätzter Gesamteintrag durch Kfz für BRD: 3000-11000 t (1992), Zigarettenrauch (Gas Partikel; Gesamteintrag-Gas für BRD: 30-250 t (1990)), sonstige Verbrennungsprozesse (nicht quantifizierbar) .</p> |
| <p><b>Ethylbenzol:</b> Produktionsmenge: 1,1 Mio t (1993); Verarbeitung zu Styrol (98 %); Anwendung: Im Gemisch mit Xylol Lösemittelersatz für Benzol in der Farben-, Druck- und Gummiindustrie und für landwirtschaftliche Zerstäuber für Insektizide; Ethylbenzol ist natürlicher Bestandteil von Rohöl (=&gt;Anwendung in Kraftstoff ca. 808 000 t/a; Einträge aus Mineralölverarbeitung, Lagerung und Umschlag, Betankungs-/Verdampfungsverluste: ca. 2000 t, Entstehung auch bei Verbrennungsprozessen - Verkehr (Otto-Motoren: &gt; 2400 bzw. &gt; 4440 t/a), Kraftwerke (3-25 t/a), Müllverbrennung (ca. 2,5 t/a), Freisetzung auch bei Teppichbodenproduktgebrauch (Restgehalt in Styrol/Polystyrol)</p>   |
| <p><b>Trichloressigsäure (TCA)/Natriumtrichloracetat (Na-TCA):</b> Produktionsmenge (TCA): 1000 t (1993), Verarbeitung zu NaTCA und Trichloressigsäureethylester (vollst. Export); Anwendung: Eiweißfällung (in biol. Material), Adstringens, Antiseptikum, mediz. Ätzmittel, Ätz-/Beizmittel für Metalle, Quell- und Lösungsmittel in der Kunststoffindustrie, Textilhilfsmittel, Zusatz zu Schmierölen (alles nur Lit.angaben - für BRD nichts näheres bekannt); Produktionsmenge (Na-TCA): 300 t (1993); keine Verarbeitung bekannt; Anwendung: Färbereihilfsmittel (Textil), Fixiermittel für Drucke, Herbizid (Zulassung in der BRD 1989 ausgelaufen; kein Anwendungsverbot), Bestandteil von Polymer-Katalysatoren und Diazopapier-Entwicklern; in der Atmosphäre werden chlorierte Kohlenwasserstoffe (z.B. 1,1,1 Trichlorethan, Tetrachlorethen und Trichlorethen) in TCA umgewandelt (Gesamtbelastung der BRD durch die zuvor genannten Chemikalien: 53-225 t/a).</p>   |

#### 5.1.5 Ergebnisliste Exposition:

Aufgrund der oben skizzierten Vorgehensweise ist nun eine Untergliederung der Stoffe nach Vorkommen in der Luft sicher, wahrscheinlich und möglicherweise auf der Basis der Expositionsbetrachtung und der physikalisch-chemischen Eigenschaften durchführbar. Anhand der zuvor aufgeführten Kriterien läßt sich jetzt auch beurteilen, ob mit einer Bodendeposition zu rechnen sein wird. Zur Absicherung der Schlußfolgerung können, so fern vorhanden, Monitoringdaten herangezogen werden.

Die so erstellte Ergebnisliste ist die Grundlage für die sich nun anschließende Betrachtung der Wirkseite.

#### 5.2 Wirkungsseite:

##### 5.2.1 Wirkungsseite Ökotoxizität:

Anhand der R-Sätze (Abbildung 9), die in der "Bekanntmachung der Liste gefährlicher Stoffe nach § 4a der GefStoffV" stoffspezifisch aufgeführt oder die entsprechend den in der GefStoffV genannten Einstufungskriterien abzuleiten

sind, und Wirkwerten kann, ggf. unter Berücksichtigung additiver oder synergistischer Effekte, eine Reihung der Substanzen für die Ökotoxikologie vorgenommen werden.

### 5.2.2 Wirkungsseite Humantoxizität:

Eine Priorisierung der Substanzen in diesem Bereich kann ebenfalls anhand der R-Sätze (langfristige Exposition) und der Datenlage durchgeführt werden. Beachtung finden müssen aber auch Aspekte wie Nutzung des Bodens, Persistenz/Akkumulation und Mobilität der Substanz im Boden, was ggf. zu einer Grundwassergefährdung führen kann.

### 5.2.3 Ergebnisliste:

Die Gesamtanalyse der Expositions- und Wirkungsseite läßt die Identifizierung und Reihung luftgetragener, umwelt- und gesundheitsrelevanter Prioritätsstoffe zu, die mit hoher Wahrscheinlichkeit in den terrestrischen Bereich (Boden, Pflanzen) gelangen.

Abbildung 5: Mackay Level III

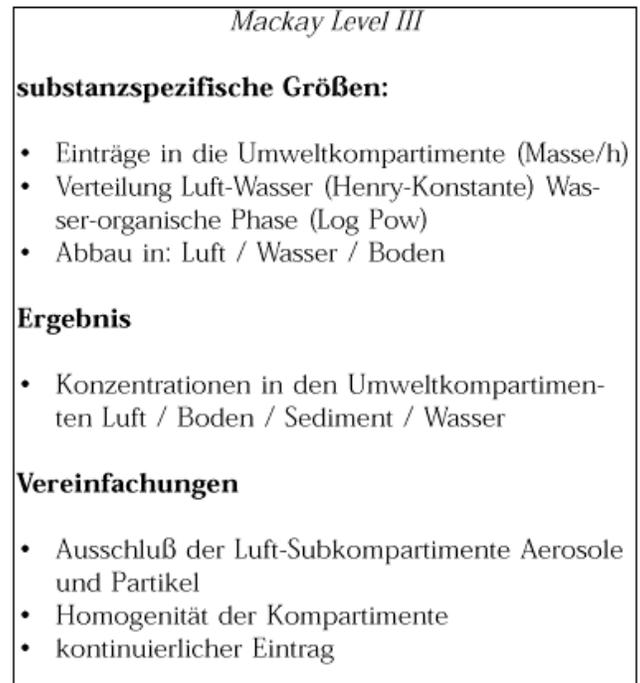


Abbildung 6: Mackay Level III – Rechenbeispiel

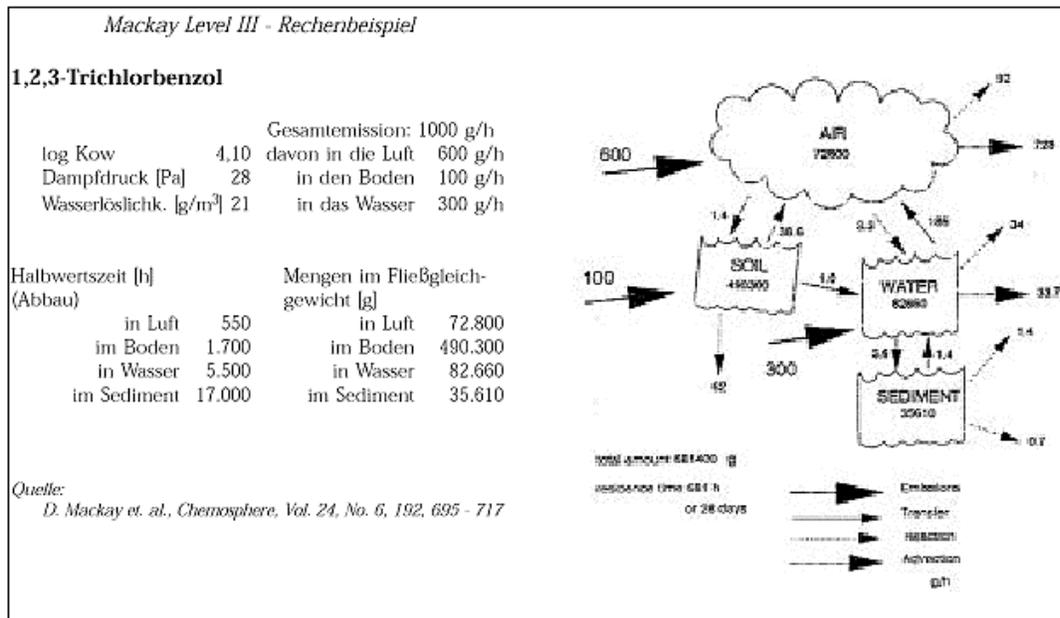


Abbildung 7: Weitere Faktoren, die die Verteilung in der Umwelt beeinflussen können

**Aerosolbildung:**

Schwerflüchtige Substanzen können selbst kleinste Partikel (Aerosole) bilden oder an Aerosole aus anderen Materialien (Metalloxide u. a.) adsorptiv oder chemisch gebunden werden (Verteilungsgleichgewicht) .

Diese Aerosole entstehen bei Oberflächenabrieb aller Art, Anwendung von Stoffen in Aerosolform (Versprühen) u. a.  
Beispiele: Lackieren, Pflanzenschutzmittel, Streusalz.

Nebel sind flüssige Aerosole und können Schadstoffe lösen (Lösungsgleichgewicht) .

Die Sorption von Luftschadstoffen an Aerosole hängt vor allem von deren Dampfdruck ab. Aufgrund von Modellrechnungen in den Technical Guidance Documents lassen sich die sorbierten Anteile der in der Luft vorhandenen Stoffe abschätzen:

Dampfdruck  
p = 10<sup>-4</sup> Pa: 50 % an Aerosol gebunden.

Dampfdruck  
p < 10<sup>-4</sup> Pa: über 50 % an Aerosol gebunden.  
p = 10<sup>-5</sup> Pa: ca. 90%,  
p = 10<sup>-4</sup> Pa: ca. 99%.

**Dampfdruck**

p > 10<sup>-4</sup> Pa: unter 50 % an Aerosol gebunden.  
p = 10<sup>-3</sup> Pa: ca. 9 %,  
p = 10<sup>-2</sup> Pa: ca. 1 %.

**Salzbildung:**

Sauere Substanzen (anorganische und organische Säuren, Schwefel- und Stickstoffoxide) können mit Metalloxidanteilen in Aerosolen Salze bilden und dadurch an Aerosole gebunden werden (Chemisorption) .

Starke Säuren (z. B. Schwefelsäure) können mit basischen Substanzen (z. B. Ammoniak) vor allem bei tiefen Temperaturen Aerosole bilden.

**Abbildung 8: Beispiele für die Verteilung luftgetragener Stoffe zwischen Gasphase und Aerosol**

|  |
|--|
| <p><b>1. Fluoranthren</b></p> <p>Dampfdruck <math>p = 6,9 \cdot 10^{-4}</math> Pa<br/>                 Sättigungskonzentration (als ideales Gas gerechnet):<br/>                 47,8 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></p> <p>An Aerosol gebundener Anteil: ca. 13 %.</p>     |
| <p><b>2. Benz(a)anthracen</b></p> <p>Dampfdruck <math>p = 2,5 \cdot 10^{-5}</math> Pa<br/>                 Sättigungskonzentration (als ideales Gas gerechnet):<br/>                 1,96 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></p> <p>An Aerosol gebundener Anteil: ca. 80 %.</p> |

- Vorschläge für die Einbeziehung von (aktivem/passivem) **Biomonitoring** erarbeiten

Die unterschiedlichen Vorgehensweisen und Aspekte der Wirkungsuntersuchungen zur Ökotoxizität bei Laborbiotests (vorwiegend Einzelstoffexposition) und beim Biomonitoring (Stoffgemischexposition) sind in Abbildung 10 schematisch zusammengestellt, Beispiele von Biomonitoringprogrammen in Abbildung 11 aufgeführt.

Beim passiven Biomonitoring werden Akkumulation und Wirkungen auf Pflanzen und Tieren an ihrem natürlichen Standort beobachtet.

**6 Fazit und Vorschläge zum weiteren Vorgehen**

- Auf Basis einer noch zu erstellenden Ausgangsstoffliste werden anhand der oben aufgeführten Kriterien luftgetragene, umwelt- und gesundheitsrelevante Prioritätsstoffe identifiziert, die mit hoher Wahrscheinlichkeit in den terrestrischen Bereich gelangen.
- Aufnahme von **Metaboliten** in die Ergebnisliste, die aufgrund ihres Vorkommens (z.B. **Monitoringdaten** zu Luft und Boden), Verhaltens und Verbleibs in der Umwelt als prioritär betrachtet werden.
- Zusammenstellen **praktikabler analytischer Verfahren**
- Aufzeigen, wo **neue analytische Verfahren** zu entwickeln sind

**Abbildung 9: R-Sätze nach Gefahrstoffverordnung (Ökotoxikologische Gesichtspunkte)**

| R-Sätze nach Gefahrstoffverordnung (Ökotoxikologische Gesichtspunkte) |  |
|---|--|
| R 50  | Sehr giftig für Wasserorganismen                             |
| R 51  | Giftig für Wasserorganismen                                  |
| R 52  | Schädlich für Wasserorganismen                               |
| R 53  | Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben   |
| R 54  | Giftig für Pflanzen  |
| R 55  | Giftig für Tiere   |
| R 56  | Giftig für Bodenorganismen                                   |
| R 57  | Giftig für Bienen  |
| R 58  | Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben |
| R 59  | Gefährlich für die Ozonschicht                               |

Beim aktiven Biomonitoring werden teilweise einheitliche Organismen unter definierten Bedingungen im Freiland

exponiert. Als Meßparameter können Stoffkonzentration in Akkumulationsindikatoren (z.B. Schwermetalle in Gras oder Moos), die keine sichtbaren Schäden zeigen, und/oder Wirkungen gegenüber sensiblen Reaktionsindikatoren (z.B. Schädigungen an Flechten, Blattverfärbungen) gewählt werden. Eine durchzuführende Luftuntersuchung könnte in räumlicher und zeitlicher Koordination mit Biomonitoring konzipiert werden.

## 7 Anmerkungen des BUA-Büros zum Beitrag "Kreuzmann, UBA":

Bei den POPs in Tabelle 1( Übersicht der in der Naßdeposition untersuchten POPs ), handelt es sich zum Großteil um Pestizide, die mit Ausnahme von Lindan alle nicht (mehr) in der BRD zugelassen sind. Es sollte zur Diskussion gestellt werden, ob anstelle eines Rundumschlags nicht eher ein stufenweises Vorgehen (auch aus Kostengründen) ins Auge gefaßt werden sollte, d.h. ob POPs, die in Deutschland direkt eingesetzt werden, in einer ersten Näherung zumindest expositionsseitig nicht eine höhere Priorität besitzen als solche, die "nur" auf dem Luftweg hereint transportiert werden. In zweiter Näherung bzw. im Vergleich könnten dann solche POPs untersucht werden, die nachweislich im zu BaWü benachbarten Ausland (Frankreich, Schweiz, ggf. Österreich) eingesetzt werden. Ein weiteres Auswahlkriterium könnten dann bestimmte Schadwirkungen sein (z.B. endokrine Wirkungen).

Zu den 5 Pestiziden, deren Aufnahme in die Prioritätenliste noch in der Diskussion steht, kann folgendes angemerkt werden:

### Lindan:

ist in der BRD als Pestizid zugelassen; steht im Verdacht, endokrine Wirkungen auszulösen und sollte deshalb **prioritär** behandelt werden. In diese Untersuchungen sollte dann auch

### $\alpha$ -HCH:

als isomere Verunreinigung im technischen Lindan einbezogen werden, insbesondere wegen seiner weltweiten Nachweisbarkeit, bedingt durch seine im Vergleich zu Lindan höheren Flüchtigkeit und Persistenz.

### Endosulfan:

ist in der BRD seit 1991 nicht mehr zugelassen als Pestizid, steht aber im Verdacht, endokrine Wirkungen auszulösen und könnte deshalb **prioritär** behandelt werden.

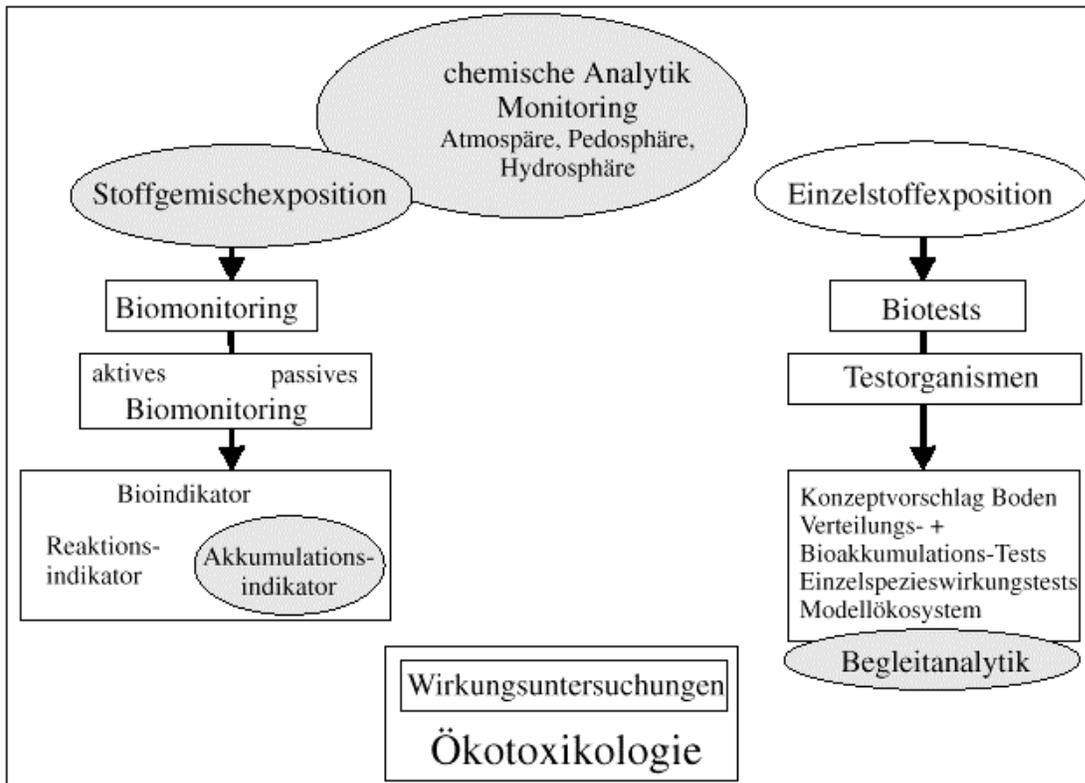
### Nitrofen:

ist in der BRD seit 1980 nicht mehr zugelassen als Pestizid; steht im Verdacht endokrine Wirkungen auszulösen; wurde im o.g. Sitzungsprotokoll mit dem höchst erreichbaren Gesamtscore bewertet und könnte deshalb dennoch **prioritär** behandelt werden.

### Heptachlor:

ist in der BRD seit 1981 nicht mehr zugelassen als Pestizid; besitzt eine niedrige Halbwertszeit in der Atmosphäre von 1,5-6 Std.; mit letzterer Begründung wurde das Pestizid im Protokoll der PWG POP vom 18. Juni 1996 aus der Prioritätenliste entfernt.

Abbildung 10: Die Vorgehensweisen und Aspekte der Wirkungsuntersuchungen zur Ökotoxizität



#### Quintozen:

ist in der BRD seit 1987 nicht mehr zugelassen als Pestizid; im o. g. Sitzungsprotokoll der PWG POP wurde ein rel. niedriger Gesamtscore ermittelt (ungefähr Mittelfeld); eine beschleunigte prioritäre Behandlung erscheint unter diesen Gesichtspunkten nicht notwendig.

Das Pestizid Mirex wurde entsprechend der BBA-Liste nie in der BRD zugelassen.

Sollte **DDT** in die Prioritätenliste des geplanten Verbundprogramms LfU/UBA aufgenommen werden, empfiehlt sich die Einbeziehung seiner Metabolite **DDD** und **DDE** in die Untersuchungen.

Die übrigen in der POP-Liste aufgeführten Verbindungen sind entweder nie als Pestizid in der BRD zugelassen worden oder seit teilweise Jahrzehnten nicht mehr zugelassen:

Ende der Pestizid-Zulassung in der BRD (nach BBA Braunschweig):

| 1971     | 1977 | 1979   | 1982   | 1985 |
|----------|------|--------|--------|------|
| Chlordan | DDT  | Aldrin | Endrin | PCP  |

Da **PCP** über behandelte Materialien vermutlich immer noch in die BRD eingetragen und z.B. in Frankreich auch noch produziert wird, sollte es wegen seiner hohen Toxizität und Umweltgefährlichkeit unbedingt **prioritär** behandelt werden.

**Abbildung 11: Beispiele von Biomonitoringprogrammen**

| <b>aktives Biomonitoring</b><br>(standardisierte Freilandexposition von Pflanzen gegenüber luftgetragenen Schadstoffen)  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| Reaktions- +<br>Akkumulations-<br>indikator  | Bioindikator   | Meßparameter   | Methode<br>Meßprogramme  |
| Akkumulations-<br>indikator  | standardisierte<br>Graskultur                              | Schwermetalle im Gras  | Standardisierung (offene Gefäße, Einheits-<br>erde, VDI-Richtlinie) 1992-1993 Stadt München<br>u. Referenzstandorte, Bayerisches Landesamt |
| Reaktions- +<br>Akkumulations-<br>indikator  | Klon-Fichten   | <b>Schädigung</b> der Nadeln<br><b>Anorganika, Schwer-<br/>metalle</b> , evtl. PAH,<br>PCB in Nadeln                     | Standardisierung (offene Container, Einheits-<br>erde, Baden-Württemberg, Bayern)  |
| <b>passives Biomonitoring</b><br>(Beobachtung/Beprobung terrestrischer Pflanzen und Tiere an ihrem natürlichen Standort) |  |  |  |
| Akkumulations-<br>indikator  | Kiefer   | Schwermetalle sowie PAH,<br>PCB in Nadeln  | 1991 Meßnetz im Ballungsraum Berlin<br><br>Umweltprobenbank des Bundes   |
| Akkumulations-<br>indikator  | Kiefer, Fichte,<br>Buche, Pappel                           |  |  |
| Akkumulations-<br>indikator  | Bäume (Rotbuche)<br>Nadelbäume<br>Krautschicht<br>Grünland | <b>Anorganika</b> , evtl. PAH,<br>PCB im biologischen<br>Material<br>zusätzl.: Schädigung der<br>Blätter, Nadeln         | Wald- und Grünlandflächen<br>Baden-Württemberg seit 10 Jahren  |
| Reaktions- +<br>Akkumulations-<br>indikator  | Regenwürmer  | <b>Artspektrum/biomasse</b> ,<br><b>Gesamt/Artabundanz</b><br><b>Schwermetalle, Organika</b><br>im biologischen Material | Gutachten<br>Untersuchungen in Baden-Württemberg   |

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (**PAK**) sollten auf jeden Fall **prioritär** behandelt werden, da sie in vielfältiger Weise insbesondere bei unvollständigen Verbrennungsprozessen, auch aus dem Verkehrsbereich, in die Umwelt emittiert und dort ubiquitär nachgewiesen werden; ihre krebserzeugende Wirkung wurde teilweise im Tierversuch und teilweise beim gewerblichen Umgang epidemiologisch

nachgewiesen. Als Leitsubstanzen schlagen wir **Benz(a)pyren**, **Benz(a)anthracen** und **Dibenz(a,h)-anthracen** vor. Diese 3 Stoffe sind wegen ihrer hohen Umweltrelevanz in die 16 PAK umfassende Stoffliste der 4. VwV zum Bodenschutzgesetz und in die 60 Stoffe umfassende 1. Prioritätenliste des BUA aufgenommen worden. Sie sind gleichzeitig nach GefStoffV als carcinogen (Cat. 2), **Benz(a)-pyren** zusätzlich als

mutagen (Cat. 2) und reproduktionstoxisch (Cat. 2) eingestuft.

Als weitere prioritäre Stoffgruppe empfiehlt das BUA die **Phthalate**, da sie ubiquitär in der Umwelt vorkommen und auch im Menschen nachgewiesen wurden. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um keine klassischen POPs, da sie teilweise relativ rasch atmosphärisch abgebaut werden, auch im menschlichen Körper metabolisiert werden und das Hauptzielkompartiment dieser Gruppe die Hydrosphäre darstellt. Trotzdem werden sie permanent in großen Mengen in die Umwelt eingetragen (u.a. Weichmacher) und stehen außerdem im Verdacht, endokrine Wirkungen auszulösen.

Zu **HCB** möchten wir anmerken, daß dieser Stoff schon seit 1973 in der BRD nicht mehr als Pestizid bzw. Pestizidbestandteil zugelassen ist. Auch weltweit steht diese Anwendung nicht mehr im Vordergrund, sondern die typische Problematik eines chemischen "Altstoffes". Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf den BUA-Bericht Nr. 119, Hexachlorbenzol. Die Diskussionen im BUA zu einem Ergänzungsbericht über HCB zeigen, daß die aktuellen Umweltkonzentrationen inzwischen zwar drastisch gesunken sind, in bestimmten Bereichen aber HCB immer noch nachweisbar ist.

## B Sammelverfahren zur Erfassung bodenrelevanter Depositionen und Anlage von Meßnetzen

### KALLWEIT: Geeignete Sammelverfahren zur Erfassung von Depositionen und Anwendung im UBA-Meßnetz

#### 1 Charakterisierung der Deposition

Luftbürdige **Stoffeinträge** treten als nasse, trockene und feuchte Deposition auf. Unter nasser Deposition wird der Eintrag durch Niederschlag (Regen, Schnee), trockener Deposition die Aufnahme von Spurenstoffen durch Pflanzen, Böden ohne die Mitwirkung von Niederschlagsteilchen verstanden, wobei für letztere der turbulente Transport und die Diffusion eine wichtige Rolle spielen. Die Ablagerung von Partikeln (Aerosolen) wird zur trockenen Deposition gezählt. Als feuchte Deposition wird entweder der Eintrag durch Nebel, Tau und Reif, oder der Eintrag auf feuchte mit Wasserfilm überzogene Oberflächen definiert. Die erste Definition wird gewöhnlich der nassen Deposition zugeschlagen, die zweite der trockenen Deposition. Die spezifischen Eigenschaften von Akzeptoroberflächen bestimmen wesentlich die Anteile der verschiedenen Depositionsmechanismen an der Gesamtdeposition, d.h. die **Dominanz der Akzeptoreigenschaften nimmt in der Abfolge nasse Deposition - trockene Aerosoldeposition - feuchte Deposition - trockene Gasdeposition zu**. Während die nasse Deposition Spurenstoffe aus einer mehrere Kilometer dicken Schicht auswaschen und in das System Boden-

Vegetation einbringen kann, ist die trockene und feuchte Deposition wesentlich von der Konzentration der Spurenstoffe in der maximal einige hundert Meter dicken bodennahen Luftschicht abhängig. Das Verhältnis von trockener zu nasser Deposition ist stoff- und ortsabhängig, zudem spielen Faktoren wie Nähe zu Emissionsquellen, Niveau der Vorbelastung und die Oberflächenrauigkeit eine große Rolle. Beispielsweise wird dieses Verhältnis für Stickstoffverbindungen von Erisman et al. 1995 im Bereich 1:1 angegeben.

#### 2 Meßverfahren

##### 2.1 nasse Deposition

Die nasse Deposition kann mit relativ einfachen Verfahren erfaßt werden.

Die "Messung" der nassen Deposition bedeutet

- die Probennahme der Hydrometeore (Regen, Schnee, Graupel usw.) als wäßrige atmosphärische Phase
- die Analyse der darin befindlichen Spurenstoffe (Konzentrationsbestimmung) sowie
- die Registrierung der Menge und ggf. der Dauer des Niederschlagsereignisses.

Aus den ermittelten Größen kann dann die eingetragene Stoffmenge (Masse/Zeit) als aktueller als auch statistischer Wert ermittelt werden. Die Bestimmung der flächengemittelten Stoffeintragsfracht (Masse/Zeit und Fläche) erfordert die Interpolation über ein Meßnetz, um die räumliche Niederschlagsmengen und -Konzentrations-Verteilung zu berücksichtigen. Man unterscheidet generell zwei Probennahmeverfahren:

- **Bulk Sammlung**  
Bulk-Sammler sind permanent offene Sammler. Mit diesen werden die Niederschlagsdeposition und Anteile der trockenen Deposition (Gase, Aerosole, Stäube) erfaßt. Da die Sammleroberfläche im Vergleich zu den natürlichen Oberflächen (Vegetation, Boden etc.) einen schlechten "künstlichen" Akzeptor darstellt, wird der wahre Anteil der Interzeptionsdeposition nur anteilig erfaßt. Da dieser Anteil nicht quantifizierbar ist, sind die aus der Analyse des Inhalts gewonnenen bulk-Depositionsangaben nur als operationale, d.h. auf den speziellen Sammler bezogene Größen zu verstehen. Aus dieser Erkenntnis heraus ist die Forderung nach der Entwicklung des "Vegetations-dummy" entstanden mit dem Ziel die an natürlichen Akzeptoroberflächen eigentlich stattfindenden Depositionsvorgänge besser quantifizieren und qualifizieren zu können.
- **Wet-only Sammlung**  
Wet-only-Sammler sind in der Regel sensorgesteuerte

Sammelvorrichtungen, die zu Beginn eines Niederschlagsereignisses die Auffangfläche für die Sammlung des Niederschlags öffnen und nach dem Ereignis wieder schließen. Ausschlaggebend für eine weitgehend vollständige Sammlung der gefallenen Niederschlagsmenge ist die Ansprechschwelle des Niederschlagssensors. Im Ergebnis von Sammler- und Niederschlagssensorvergleichen (Winkler 1993) wurden Forderungen an die Sammeltechnik definiert, die exemplarisch in der Tabelle 2-1 zusammengestellt sind. So soll die Ansprechempfindlichkeit so beschaffen sein, daß Niederschlagsintensitäten von 0,05 mm/h in mehr als 80% aller Fälle erfaßt werden können.

## 2.2 trockene Deposition

Dagegen ist die trockene Deposition meßtechnisch komplizierter zu erfassen und damit auch einer langfristigen Überwachung schwerer zugänglich, d.h. derzeit existieren keine Routinemethoden. Quantitative Aussagen über die trockene Deposition (Stoffflüsse) können nur mit Hilfe einer Kombination von Messungen und Modellrechnungen abgeleitet werden. Für reaktive Spurenstoffe müssen die Modellrechnungen auch die chemischen Umwandlungen in unmittelbarer Nachbarschaft der Rezeptorflächen berücksichtigen.

**Tabelle 2-1: Forderungen an Depositionssammler wet-only**

|  |
|--|
| - Regensensor<br>empfohlene Ansprechschwelle 0,03 mm/h<br>Elektrodenabstand < 0.5 mm |
|--|

|   |
|---|
| Elektrodenmaterial gut benetzbar<br>Thermostatgeregelte Beheizung der Elektrode bis 40' C   |
| - Deckel<br>dichter Abschluß zwischen Trichterrand und Trichter (Minimierung Gasaustausch)  |
| - Trichter<br>gute Benetzbarkeit<br>konische Trichterteil muß steilwandig sein (> 45°)<br>Material für Organika: Quarzglas, Edelstahl   |
| - Trichter-Flasche<br>Verbindung so kurz wie möglich, Durchmesser > 8mm, Minimierung Verdunstungsverluste                               |
| - Gehäuse<br>Thermische Isolierung - Vermeidung Aufheizung /Abkühleffekte, helle Farbgebung, Farbe darf nicht Schadstoffquelle sein     |
| - Probenahmefrequenz<br>täglich - hohe Repräsentativität der Probe, wöchentlich – geringere Repräsentativität bedingt Kühlung der Probe |

Die quantitative Bestimmung der trockenen Deposition über niedriger Vegetation ist experimentell weiter vorangeschritten, als die in/über höherer Vegetation. Derzeit werden im Rahmen eines F+E-Vorhaben des UBA "Methode zur Abschätzung der Gesamtdeposition von Spurenstoffen, insbesondere von Stickstoffverbindungen" exemplarisch der Erkenntnisstand dokumentiert und das meßmethodische Vorgehen geplant und experimentell erprobt.

Weitere Informationen, z.B. Standortkriterien für repräsentative Depositionsmessung, Aufstellungskriterien

für die o.g. Sammeltechnik, stoffspezifische Materialanforderungen an Sammeloberflächen, Fehlerbetrachtungen sind der LAWA-Richtlinie für Beobachtung und Auswertung der Niederschlagsbeschaffenheit " Atmosphärische Deposition " (Fassung Juli 96), dem DVWK-Merkblatt 229/1994 "Grundsätze zur Ermittlung der Stoffdeposition" zu entnehmen.

### 3 Vereinheitlichung der Verfahren zur Sammlung und Analytik - gesetzliche Regelungen

Für die **einheitliche Beurteilung von Luftverunreinigungen** im Bundesgebiet bzgl. Stand und Entwicklung sowie Bestimmung von Art und Umfang bestimmter Luftverunreinigungen, die schädliche Umwelteinwirkungen hervorrufen können, sind gemäß § 45 Bundesimmissionsschutzgesetz (BlmSchG) Verfahren zur Messung und Auswertung in gesonderten Verwaltungsvereinbarungen geregelt, so beispielweise in der 4. BlmSchVwV "Ermittlung von Immissionen in Untersuchungsgebieten (GMBI 1993)"

Bisher nicht enthaltene relevante Meßobjekte können die Länder eigenverantwortlich festlegen soweit diese für die Beurteilung von Luftverunreinigungen im Meßgebiet bedeutsam sind. Für die Kalibrierung der Meßgeräte und für die Messungen sind Referenzverfahren bzw. Äquivalenzverfahren anzuwenden, für die Messungen im Rahmen der EG-Richtlinien sind die EG-Referenzverfahren anzuwenden.

#### Gasförmige Luftschadstoffe

Beispielsweise müssen die Meßgeräte zur Ermittlung der gasförmigen

Luftverunreinigungen den Richtlinien über die Bauausführung und Eignungsprüfung entsprechen. Sie werden vom Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit nach Abstimmung mit den für die Luftreinhaltung zuständigen obersten Landesbehörden öffentlich bekanntgegeben. Andere ergänzende Messungen sind zulässig, wenn sie nach der vorstehend beschriebenen Verfahrensweise im gemeinsamen Ministerialblatt als geeignet bekannt gegeben sind oder dem allgemein anerkannten Stand der Meßtechnik entsprechen.

Entsprechende Geräte für die Probennahme und die Analyse von Staub- und Niederschlagsproben auf Inhaltsstoffe unterliegen derzeit noch nicht einer Eignungsprüfung.

### Staubniederschlag

Für die Messung der Inhaltstoffe im Staubniederschlag sind Standardverfahren für die Probenahme, in der VDI-Richtlinie 2119 Bl.2 -"Messung partikelförmiger Niederschläge", festgelegt worden. Als Standardgerät wurde der Bergerhoff-Sammler bestimmt.

### Nasser Niederschlag

Die bisher seit 1989 im Entwurf existierende VDI-Richtlinie 3870 Bl. 2 E empfiehlt für die Probennahme von Regen für die Bestimmung der Hauptionen den Sammler ARS 721.

Aus heutiger Sicht entspricht dieser Sammler heute nicht mehr allen aktuellen Anforderungen, die auch im Ergebnis zahlreicher Sammlervergleiche der letzten

Jahre gewonnen wurden. Zu nennen sind hier das *F+E-Vorhaben* unter Projekträgerschaft der GSF (Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München) *"Meteorologische Prüfung und Beurteilung von Sammelgeräten für die nasse Deposition"* BPT-Bericht 1/1989 von Winkler (DWD) und Harder (Uni Hamburg Inst. f. anorg. u. angew. Chemie), das 11 kommerziell erhältliche Naßdepositionssammler im Rahmen eines Feldexperiments über 1 Jahr verglichen hat. Im Ergebnis dieses Tests wurden Empfehlungen für die Vereinheitlichung der Meßtechnik siehe Tabelle 3-1 definiert.

Tabelle 3-1: konstruktive Empfehlungen an wet-only Sammler

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| Höhe der Trichter über Boden          | 150 cm  |
| Trichterdurchmesser                   | 25 cm   |
| Tiefe des zylindrischen Trichterteils | 12,5 cm |
| Trichtermaterial                      | PE      |
| Trichter lose eingesetzt              | ja      |
| Durchmesser Verbindungsöffnung        |         |
| Trichter-Flasche                      | 0,8 cm  |
| Grobfilter                            | nein    |

durchgeführt. Letzterem zeitlich vorgeschaltet war ein Ringversuch für die analytische Bestimmung von Schwermetallen in Niederschlagsproben, bzw. künstlichen Proben, die der Niederschlagsmatrix entsprechen. Für Spurenmetalle wird im Ergebnis des EMEP-Vergleichs (bisher nur Draft-Report unveröffentlicht) der bulk-Sammler /Hersteller NILU Norwegen empfohlen werden. Alle diese Aktivitäten dienen der Qualitätssicherung der Messung von nassen Depositionen - beginnend von der Sammlung bis zur Analyse.

Nicht unberücksichtigt bleiben sollte die am 27.09.06 in Kraft getretene "Rahmenrichtlinie des Rates der Europäischen Union für die Beurteilung und Kontrolle der Luftqualität", die binnen von 18 Monaten in deutsches Recht zu überführen ist. Der Zweck dieser Richtlinie ist die Festlegung der Grundsätze für eine gemeinsame Strategie mit folgendem Ziel:

- Definition und Festlegung von Luftqualitätszielen für die EG im Hinblick auf die Vermeidung, Verhütung oder Beschränkung schädlicher Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und auf die Umwelt insgesamt;
- Beurteilung der Luftqualität in den Mitgliedsländern anhand gemeinsamer Methoden und Kriterien;
- Verfügbarkeit von Informationen über die Luftqualität und Unterrichtung der Öffentlichkeit hierüber, unter anderem durch Alarmschwellen;
- Erhaltung der Luftqualität, sofern sie gut ist, und Verbesserung der Luftqualität, wenn dies nicht der Fall ist.

Weiterhin wurde das F+E-Vorhaben "Vergleich der Depositionsmessungen in der Bundesrepublik Deutschland und in der ehemaligen DDR" durch das UBA initiiert. Ziel war der Vergleich der Probennahmetechnik sowie die Ableitung von gerätetechnischen Empfehlungen für die Verbesserung und um Aussagen zur Vergleichbarkeit der Meßreihen zu erhalten.

International wurde unter der Schirmherrschaft der Nordseeschutzkonvention/PARCOM 1992 ein "Workshop on collection/analysis of trace metals in precipitation (IVL Report B 1081- 1992) mit Ringversuch für Sammler für die Bestimmung von Schwermetallen incl. Quecksilber im Niederschlag sowie im Sommer 1995 ein bulk-Sammlervergleich für Schwermetalle ohne Quecksilber im Rahmen EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) unter Mitwirkung der Ostseeschutzkonvention/HELCOM, PARCOM und AMAP (Arktisches Monitoring- und Bewertungs-Programm)

Grenz- und Zielwerte werden zur Charakterisierung der Belastung definiert.

Der Grenzwert ist ein Wert, der aufgrund wissenschaftlicher Erkenntnisse mit dem Ziel festgelegt wird, schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und/oder die Umwelt insgesamt zu vermeiden, zu verhüten oder zu beschränken und der innerhalb eines bestimmten Zeitraumes erreicht werden muß und danach nicht überschritten werden darf. (Immissionswerte lt. BImSchG sind Grenzwerte) Ein Zielwert ist ein Wert, der mit dem Ziel festgelegt wird, schädliche Auswirkungen .... insgesamt in größerem Maße langfristig zu vermeiden und der soweit wie möglich in einem bestimmten Zeitraum erreicht werden soll.

## 4 Meßnetzplanung

Ein flächenrepräsentatives **Meßnetz** für alle Spurenstoffe in der Atmosphäre ist nicht realisierbar, da ein Meßnetz in der Regel nicht nur für einzelne Inhaltstoffe der Niederschlags konzipiert wird..

So wird beispielsweise in den DVWK-Materialien 4/1992 "Ein statistischer Beitrag zur Planung eines flächenrepräsentativen Meßnetzes für Niederschlagsdeposition" festgestellt, daß für die Erfassung der Hauptionen ein Meßnetz mit einer Gitterweite = 40km erforderlich ist, um für Sulfat und Nitrat bei Flächenmittelmwertschätzungen eine prozentuale Abweichung vom Mittelwert < 20% zu erreichen. Für Calcium, Magnesium und H<sup>+</sup> sind dagegen höhere Meßstellendichten erforderlich. Derartige Abschätzungen liegen für die Schwermetalle und insbesondere für organische Verbindungen nach

Erkenntnissen des Verfassers bisher nicht vor.

Der hohe Aufwand für die Errichtung und den Betrieb von Depositionsmeßstellen zwingt zur rationellen Versuchsplanung, wichtig ist die Vereinheitlichung der verwendeten Verfahren. Hierdurch soll, soweit es von der Zielsetzung der jeweiligen Untersuchungen her möglich ist, die Vergleichbarkeit der gewonnenen Ergebnisse erreicht und die Zusammenfassung verschiedener Meßprogramme zu umfassenden Meßnetzen ermöglicht werden.

## 5 UBA Meßnetz

In dem SRU-Gutachten aus dem Jahre 1989 wurde ein einheitlich instrumentiertes Depositionsmeßprogramm zur Beschreibung des Eintrages von Luftschadstoffen in Böden, Gewässer und Vegetation für Deutschland angemahnt. Dies sowie das fast zeitgleiche Interesse an der Weiterführung von Meßstellen auf dem Gebiet der früheren DDR waren 1990/91 Ausgangspunkt für die Schaffung des **wet-only Meßnetzes** (=akzeptorunabhängige nasse Deposition) des Umweltbundesamtes/UBA. Das Meßprogramm ist so angelegt, daß es einerseits durch Parallelmessungen an den 8 bemannten Stationen des Umweltbundesamtes, andererseits aber auch zu dem bisher großräumig (mittlerer Abstand der Stationen zueinander 100-150 km) angelegten quasi-bulk-Meßprogramm (es werden nur Tagesproben mit Niederschlagsereignissen analysiert, Tagesproben ohne Niederschlag werden verworfen) Vergleiche gestattet. Im Gegensatz zu diesem besitzt es jedoch eine höhere räumliche Auflösung (ca.60 -80 km), während die zeitliche Auflösung geringer ist. Bei der Auswahl der Untersuchungsgebiete wurden bewußt Freiland-Standorte der

Ökosystemforschung (Bornhöveder Seengebiet, Solling, Bayerischer Wald), Dauerbeobachtungsgebiete des ICP Forest Level II (International Cooperative Programme der UN ECE - Wirkung von grenzüberschreitenden Schadstoffströmen auf Waldökosysteme), Intensivmeßfelder zur Bestimmung der trockenen Deposition z.B. in Melpitz, Depositionsmeßstellen der Umweltprobenbank berücksichtigt zur Unterstützung interdisziplinärer Meß- und Auswertansätze. Weiterhin ist die Berücksichtigung von Bodendauerbeobachtungsflächen beispielsweise in Baden-Württemberg geplant.

Das Grundprogramm (siehe Tabelle 5-1) sieht die Bestimmung der Hauptionen und ausgewählter Schwermetalle- Pb, Cd, Cu, Zn, Mn (Screening) im Niederschlag vor. Darüberhinaus wird das Grundprogramm für internationale Meßprogramme wie das HELCOM, das OSPARCOM - zum Schutz der Nordsee und des Nordost-Atlantik durch weitere Messungen von Spurenmetallen (Hg, Ni, As, Al, Cr) und vor allem organischen Spurenstoffe, wie Chlorpestizide, PCB's; PAK's und weitere C1-C2 chlorierte KW's ergänzt. Weitere Informationen zu den organischen Verbindungen sind im Beitrag der NORDUM GmbH von Kreuzmann J., Holz J. u. Kallweit D. enthalten.

Es kommen für das wet-only Meßprogramm die nachstehenden Analysenmethoden (Tabelle 5-2) zur Anwendung

Die Analytik der wet-only-Proben wird von der Institut für Energetik gemeinnützige GmbH Leipzig, die Analytik der bulk-Proben wird durch das Labor der Meßstelle

Schauinsland realisiert. Zur Sicherung der Vergleichbarkeit der Daten aus beiden Programmen werden sowohl für die Probenahme, als auch für die Analytik qualitätssichernde Maßnahmen regelmäßig durchgeführt.

Aus dem wet-only-Meßprogramm, daß nach vereinheitlichten Methoden die Niederschlagsdeposition erfaßt, liegen bisher Daten zu den Hauptionen für Stationen

- in neuen Bundesländern seit 1/1992
- in den alten Bundesländern seit 1/1994

außer Helgoland, Hilchenbach, Wurmberg, Kehlheim, Murnau ab 1995 vor.

Mit der Bestimmung der Schwermetalle wurde im September 1993 begonnen. Erste Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt (Lokalitäten vergl. Abbildung 5-1).

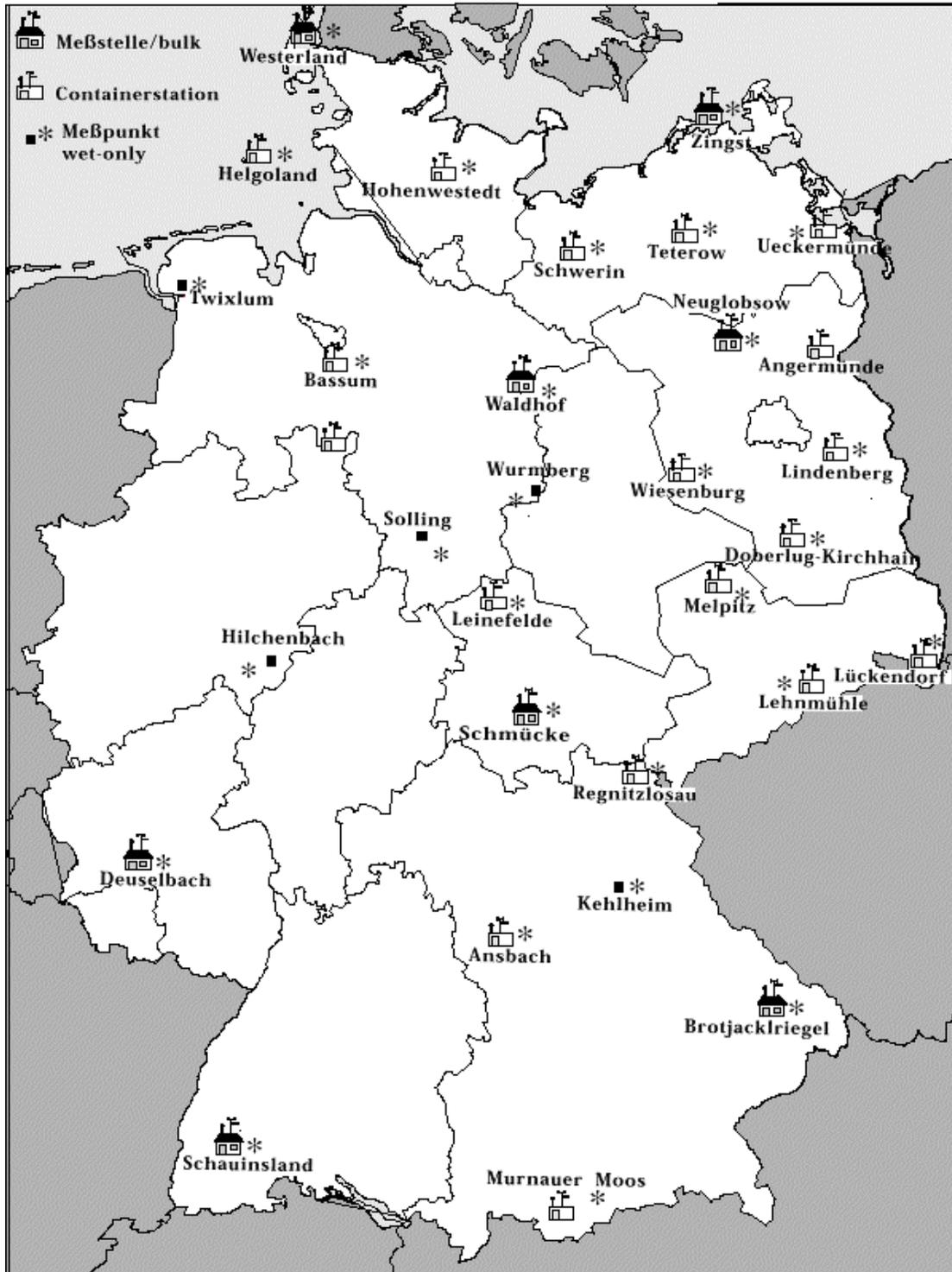
**Tabelle 5-1: UBA-Meßprogramm.-  
Stoffeinträge aus der Atmosphäre:**

|                     | <b>wet-Only-<br/>Messung</b>  | <b>bulk-<br/>Messung</b>  |
|---------------------|---|---|
| Meßstandorte        | 29/ 8 Stationen<br>bemannt<br>16 Container<br>standorte<br>5 Meßpunkte  | 8 / 8 UBA<br>Stationen  |
| Sammler             | NSA 181 /KD<br>Fa. Eigenbrodt   | ARS 721<br>Fa. Eigenbrodt   |
| Sammelinterval<br>l | Wochenprobe<br>(Di-Di) 9 Uhr  | täglich 9 Uhr<br>bei Niederschlag   |
| Meßparameter        | Regenmenge,<br>pH, Lf   | Regenmenge,<br>pH, Lf   |
| Hauptionen          | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,<br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ,<br>Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,<br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> ,<br>Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ,<br>Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> |
| Schwermetalle       | Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup><br>Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>  | Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup><br>Cu <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ,<br>Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>  |

**Tabelle 5-2: Analysenmethoden - wet-only  
Programm:**

| <b>Parameter</b>  | <b>Methode</b>            | <b>Nachweisgrenze</b>             |
|---|---------------------------|-----------------------------------|
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> / Na <sup>+</sup> /<br>Ca <sup>2+</sup> / Mg <sup>2+</sup> | Ionenchroma-<br>tographie | 10 µg/l                           |
| Pb <sup>2+</sup> / Cd <sup>2+</sup> /<br>Cu <sup>+</sup> /<br>Mn <sup>2+</sup> / Zn <sup>2+</sup>   | Graphitrohr-AAS           | 1,5 / 0,2 / 0,5<br>0,6 / 2,0 µg/l |
| erw. Liste<br>Schwermetalle<br>Ni/ As/ Al /Cr   | Graphitrohr-AAS           | 1,0 / 2,0 / 2,0<br>0,5 µg/l       |
| Hg  | Kaltdampf-AAS             | 1ng/l                             |

Abbildung 5-1: UBA-Depositionsmeßstellen wet-only 1997



**Tabelle 5-3:- Schwermetalleinträge - UBA-Meßprogramm nasse Deposition [g/ha]:**

| Station         | Bundesland           | Blei | Blei  | Blei | Cad- | Cad- | Cad- | Kupfer | Kupfer | Kupfer | Zink  | Zink   | Zink  | Mangan | Mangan | Mangan |
|-----------------|----------------------|------|-------|------|------|------|------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
|                 |                      | 1994 | 1995  | 1996 | 1994 | 1995 | 1996 | 1994   | 1995   | 1996   | 1994  | 1995   | 1996  | 1994   | 1995   | 1996   |
| ANGERMÜNDE      | Brandenburg          | 9,2  | 11,0  | 14,2 | 0,9  | 0,7  | 2,1  | 7,9    | 12,0   | 10,3   | 65,8  | 68,1   | 64,3  | 23,0   | 17,6   | 14,2   |
| ANSBACH         | Bayern               | 13,3 | 11,1  | 11,3 | 1,0  | 1,0  | 1,1  | 12,2   | 17,0   | 10,6   | 79,6  | 96,5   | 67,6  | 23,2   | 17,6   | 18,3   |
| BASSUM          | Niedersachsen        | 10,6 | 9,9   | 7,3  | 1,0  | 1,2  | 0,7  | 9,8    | 10,4   | 11,8   | 62,9  | 70,8   | 65,2  | 42,1   | 39,7   | 33,2   |
| BROTJACKLRIEGEL | Bayern               | 15,7 | 20,0  | 14,6 | 2,1  | 1,5  | 1,4  | 40,2   | 37,2   | 16,9   | 700,7 | 717,5  | 465,0 | 25,8   | 19,1   | 15,8   |
| DEUSELBACH      | Rheinland Pfalz      | 16,9 | 17,8  | 10,2 | 1,1  | 1,2  | 0,8  | 9,1    | 11,5   | 8,4    | 85,8  | 85,0   | 55,8  | 20,5   | 22,2   | 17,8   |
| DOBERLUG        | Brandenburg          | 13,3 | 13,3  | 12,3 | 0,9  | 0,9  | 0,6  | 14,5   | 17,4   | 20,5   | 204,1 | 97,4   | 138,7 | 24,7   | 23,8   | 18,0   |
| EINING          | Bayern               |      | 9,7   | 10,2 |      | 0,9  | 1,0  |        | 8,9    | 8,1    |       | 58,1   | 52,5  |        | 14,9   | 10,8   |
| HELGOLAND       | Schleswig Holstein   |      | 9,9   | 6,7  |      | 0,7  | 0,4  |        | 16,4   | 12,9   |       | 135,1  | 109,3 |        | 50,7   | 18,6   |
| HILCHENBACH     | Nordrhein Westphalen |      | 33,9  | 20,4 |      | 1,8  | 2,1  |        | 19,9   | 14,0   |       | 211,2  | 126,6 |        | 36,8   | 21,7   |
| HOHENWESTEDT    | Schleswig Holstein   | 17,9 | 17,7  | 6,8  | 1,4  | 1,1  | 0,7  | 20,6   | 11,2   | 6,7    | 77,7  | 74,6   | 40,7  | 28,2   | 25,4   | 13,9   |
| LEHNMÜHLE       | Sachsen              | 29,3 | 34,4  | 15,2 | 1,7  | 2,3  | 1,0  | 15,5   | 22,0   | 10,7   | 180,9 | 193,3  | 70,3  | 27,1   | 38,7   | 23,9   |
| LEINEFELDE      | Thüringen            | 12,8 | 11,4  | 19,1 | 1,1  | 1,6  | 1,2  | 13,5   | 18,5   | 13,4   | 135,2 | 212,7  | 135,8 | 22,9   | 22,4   | 21,7   |
| LEIPZIG         | Sachsen              | 20,0 | 15,0* |      | 1,3  | 0,8* |      | 35,3   | 16,8*  |        | 210,0 | 345,2* |       | 46,4   | 32,5*  |        |
| LINDENBERG      | Brandenburg          | 12,7 | 24,0  | 15,7 | 1,0  | 1,4  | 2,4  | 13,2   | 15,2   | 41,2   | 104,8 | 74,0   | 77,8  | 24,1   | 21,7   | 19,5   |
| LÜCKENDORF      | Sachsen              | 26,2 | 28,1  | 22,0 | 1,4  | 1,1  | 2,7  | 17,2   | 32,7   | 63,7   | 121,6 | 190,3  | 141,9 | 74,6   | 65,7   | 32,9   |
| MELPITZ         | Sachsen              | 11,1 | 11,8  | 10,8 | 0,8  | 0,8  | 1,1  | 7,1    | 9,1    | 9,8    | 67,4  | 121,8  | 45,0  | 19,1   | 19,1   | 13,3   |
| MURNAU          | Bayern               |      | 6,8*  | 17,0 |      | 0,7* | 2,0  |        | 7,5*   | 11,8   |       | 33,4*  | 79,1  |        | 7,1*   | 14,8   |
| NEUGLOBSOW      | Brandenburg          | 15,4 | 9,1   | 7,3  | 0,9  | 0,7  | 0,6  | 86,2   | 58,7   | 43,2   | 178,6 | 171,7  | 121,1 | 22,5   | 13,3   | 14,3   |

## Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden

|              |                        |      |       |      |     |      |     |      |      |      |       |       |       |      |       |      |
|--------------|------------------------|------|-------|------|-----|------|-----|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| REGNITZLOSAU | Bayern                 | 10,3 | 12,0  | 9,8  | 0,9 | 0,8  | 0,8 | 17,4 | 9,0  | 11,5 | 67,9  | 51,1  | 56,9  | 17,8 | 14,9  | 13,5 |
| SCHAUINSLAND | Baden- Württemberg     | 15,6 | 34,0  | 20,4 | 1,6 | 2,5  | 2,4 | 16,5 | 37,5 | 15,6 | 95,9  | 153,9 | 123,9 | 21,5 | 21,0  | 16,8 |
| SCHMÜCKE     | Thüringen              | 31,3 | 32,7  | 21,4 | 2,1 | 2,1  | 1,8 | 17,5 | 15,5 | 13,7 | 159,0 | 171,4 | 108,3 | 28,1 | 25,6  | 21,1 |
| SCHWERIN     | Mecklenburg Vorpommern | 11,2 | 12,1  | 9,6  | 1,1 | 0,8  | 0,6 | 14,8 | 14,5 | 9,9  | 167,4 | 91,2  | 82,4  | 23,8 | 18,4  | 16,1 |
| SOLLING      | Niedersachsen          | 25,6 | 22,8  | 16,0 | 2,3 | 1,6  | 1,3 | 15,7 | 15,0 | 20,3 | 289,8 | 260,7 | 143,6 | 51,2 | 53,1  | 42,1 |
| TETEROW      | Mecklenburg Vorpommern | 10,0 | 8,5   | 5,7  | 1,0 | 0,8  | 0,5 | 12,0 | 11,1 | 7,6  | 126,0 | 159,5 | 57,6  | 26,1 | 17,3  | 13,3 |
| TWIXLUM      | Niedersachsen          | 10,2 | 10,1  | 7,5  | 1,1 | 1,0  | 0,7 | 11,4 | 8,7  | 12,1 | 66,4  | 62,8  | 50,9  | 26,7 | 24,8  | 19,4 |
| UECKERMÜNDE  | Mecklenburg Vorpommern | 6,6  | 10,5  | 8,2  | 0,9 | 1,0  | 0,7 | 10,2 | 16,1 | 9,6  | 109,2 | 147,4 | 116,0 | 15,6 | 26,6  | 10,3 |
| WALDHOF      | Niedersachsen          | 14,1 | 10,2  | 8,3  | 1,2 | 0,9  | 0,7 | 49,1 | 40,4 | 8,6  | 144,1 | 139,8 | 47,9  | 22,8 | 14,6  | 12,4 |
| WESTERLAND   | Schleswig Holstein     |      | 12,9  | 7,9  |     | 0,7  | 0,5 |      | 12,9 | 11,9 |       | 54,4  | 51,5  |      | 16,3  | 10,8 |
| WIESENBURG   | Brandenburg            | 17,6 | 12,2  | 6,6  | 1,2 | 0,8  | 0,5 | 10,5 | 18,5 | 7,1  | 118,3 | 123,5 | 102,0 | 28,6 | 24,2  | 16,8 |
| WURMBERG     | Niedersachsen          |      | 11,2* | 14,2 |     | 0,7* | 1,0 |      | 9,6* | 11,2 |       | 57,9* | 74,9  |      | 17,3* | 25,6 |
| ZINGST       | Mecklenburg Vorpommern | 10,1 | 10,6  | 9,7  | 1,0 | 0,8  | 0,6 |      | 15,5 | 18,9 | 104,4 | 83,0  | 44,0  | 12,4 | 14,7  | 16,2 |

\* Jahresdatensatz unvollständig (Leipzig Jan.-Jun.; Murnau Jul.-Dez.; Wurmberg Apr.-Dez.)

# SAGER: Die Niederschlagsbeschaffenheits-Richtlinie der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)

## 1 Atmosphärische Deposition - Gewässerschutz - Bodenschutz

**Gewässerschutz** und Gewässerkunde befassen sich mit atmosphärischen Stoffeinträgen im Zusammenhang mit deren direkten und indirekten Auswirkungen auf die Beschaffenheit der Gewässer (Sickerwasser, Grundwasser, Fließgewässer, Seen), u.U. auch auf Abflußregime. Im Wasserkreislauf gilt das Augenmerk zunächst den mobilen und mobilisierbaren Stoffkomponenten aus dem meteorologischen Niederschlag. In Bezug auf weitere Gefährdungspotentiale ist jedoch die gesamte Palette gewässerrelevanter, naß und trocken deponierter Stoffe von Bedeutung.

Mit der Messung der atmosphärischen Deposition wird der nach unten gerichtete Wasser- und Stofftransport oberhalb des Bodens erfaßt. Der Boden als verwitterte, belebte Zone ist die oberste Schicht des Sickerraums und wichtiger Reaktionsraum in Bezug auf die physiko-chemische Entwicklung des neugebildeten Grundwassers und des oberirdischen Gebietsabflusses. Im Entwurf zum Bundesbodenschutzgesetz bezeichnet der Boden die "oberste Schicht der Erdkruste, soweit sie von Menschen, Tieren und

Pflanzen genutzt oder beeinflußt werden kann". Eine gewässerkundliche Bewertung von Stoffeinträgen muß in der Regel die Folgewirkungen im gesamten Sickerraum einschließlich des Bodens (Transport, Rückhalt, Freisetzung, Umwandlung, etc.) berücksichtigen.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA 1994) nennt einen ausreichenden Schutz des Bodens als Voraussetzung für einen vorsorgenden Grundwasserschutz. In diesem Zusammenhang formuliert sie den Grundsatz:

**Das Grundwasser ist grundsätzlich in seiner natürlichen Beschaffenheit zu erhalten. Qualitätsziele für das Grundwasser, die sich nicht an dieser natürlichen Beschaffenheit orientieren, würden zur Sanktionierung von Verschmutzungen anstatt zu einer Sanierung führen.**

Ein Bodenschutz, der dieser Anforderung genügen soll, muß - gemeinsam mit dem Gewässerschutz - auf Vermeidung und Minimierung von Stoffeinträgen ausgerichtet sein. Hier treffen sich die Interessen bei der Erfassung und Bewertung von Stoffeinträgen aus der Atmosphäre.

## 2 Bedeutung und Anlaß der Richtlinie

Als Prototyp einer weitgehend durch Luftschadstoffe verursachten Gewässerbelastung ist die Versauerung von oberirdischen Gewässern und Grundwasservorkommen anzusehen. Solche Gewässerschädigungen sind besonders dauerhaft, da sie mit einer Zerstörung der Schutzwirkung von Böden

und Grundwasserdeckschichten verbunden sind. Konventionelle Instrumente beim Gewässerschutz, etwa Auflagen für Wasserschutzgebiete, sind gegenüber solchen diffusen Belastungen aus der Atmosphäre unwirksam. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA 1993) kommt daher in einem Grundsatzpapier zu folgenden Kernaussagen:

- Emissionsbedingte atmosphärische Depositionen führen zu einem wasserwirtschaftlich bedeutsamen Eintrag von
  - Säurebildnern
  - Nährstoffen
  - toxikologisch relevanten Stoffen.
- Zur Klärung der Ursache-Wirkungs-Beziehungen muß die Wasserwirtschaftsverwaltung die Beschaffenheit der Niederschläge mit ihren Auswirkungen auf Sickerwasser, Grundwasser und oberirdische Gewässer in ihre Überwachungstätigkeit einbeziehen.
- Die enge Verknüpfung der für die Wasserwirtschaftsverwaltung bedeutsamen Niederschlagsproblematik mit den anderen Bereichen der Umweltüberwachung macht eine enge Zusammenarbeit mit den betroffenen Fachdisziplinen notwendig und erfordert eine Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse.
- Innerhalb der Wasserwirtschaft der Länder ist eine

länderübergreifende Überwachung nach gleichen Grundsätzen anzustreben.

Die darauf aufbauende Richtlinie **"Atmosphärische Deposition - Richtlinie für Beobachtung und Auswertung der Niederschlagsbeschaffenheit"** orientiert sich formal an den Regelungen der LAWA-Grundwasser-Richtlinien (1982-95). Mit der abschließenden Zustimmung und Veröffentlichung durch die LAWA ist in 1997 zu rechnen.

### 3 Anforderungen und Zielvorgaben

In der Veranlassung wird festgestellt, daß ein großräumiges, nach einheitlichen Gesichtspunkten betriebenes Depositionsmeßnetz, das auch die Belange der Gewässerkunde berücksichtigt, derzeit noch nicht vorhanden ist. Die Richtlinie soll demnach vorrangig als Anleitung für Verwaltungen und Institutionen im Bereich der Wasserwirtschaft dienen. Ihr Gegenstand zwingt darüberhinaus aus fachlich-naturwissenschaftlichen wie aus pragmatischen und fachpolitischen Gründen zu fachübergreifenden Ansätzen und Regelungen. Die Zielformulierung lautet demgemäß:

Die Richtlinie hat das Ziel, fachliche Unterstützung bei Planung und Betrieb von Depositionsmeßnetzen zu geben, bei denen der Aspekt des Gewässerschutzes im Vordergrund steht.

Dabei sollen aus anderen fachlichen Fragestellungen resultierende, eventuell

schon vorhandene Meßprogramme soweit wie möglich einbezogen werden, um den Aufwand zu minimieren, bereits vorliegende Informationen über die Umweltqualität zu ergänzen und eine medienübergreifende, ganzheitliche Beurteilung zu ermöglichen. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Einleitung fachlich begründeter Minderungsmaßnahmen an den Eintragsquellen und für eine Erfolgskontrolle von bereits ergriffenen Maßnahmen.

Als inhaltliche Schwerpunkte werden im Folgenden kommentiert:

- Depositionsmeßgeräte
- Stoffgruppen und Untersuchungsumfang
- Planung und Ausstattung von Meßnetzen
- Untersuchungen zur Stoffverlagerung in das Grundwasser.

Weitere wichtige Inhalte befassen sich mit dem Umstand, daß die Datenqualität bei Niederschlagswässern - mehr noch als bei anderen Wasserproben - entscheidend von der Qualität der Arbeiten bei der Probenahme und von spezifischen Plausibilitätsprüfungen abhängt.

## 4 Depositionsmeßgeräte

Bekanntes Grundproblem der routinemäßigen Bestimmung atmosphärischer Stoffbelastungen ist die Erfassung der tatsächlichen Gesamtdeposition. In Meßnetzen mit dem Anspruch der Routinetauglichkeit müssen konventionelle Sammeltechniken eingesetzt werden, die einen möglichst gut definierten Anteil der Gesamtdeposition erfassen.

Da bei Bulk-Sammlern hinsichtlich des Anteils der trockenen Deposition eine sehr große Variationsbreite besteht, ist die aus der Analyse des Inhalts offener Sammler ermittelte Bulk-Deposition nur als operationale, d.h. auf den speziellen Sammlertyp bezogene Größe zu verstehen (DVWK-Merkblatt 229, 1994). Daraus folgt eine wesentliche Notwendigkeit zur Vereinheitlichung der verwendeten Sammelverfahren und Sammlertypen.

Hier sei darauf hingewiesen, daß der Begriff "Gesamtdeposition" in einigen Anleitungen auch für die in Sammelgefäßen in der Summe erfaßte Stoffmenge (fest und gelöst) verwendet wird.

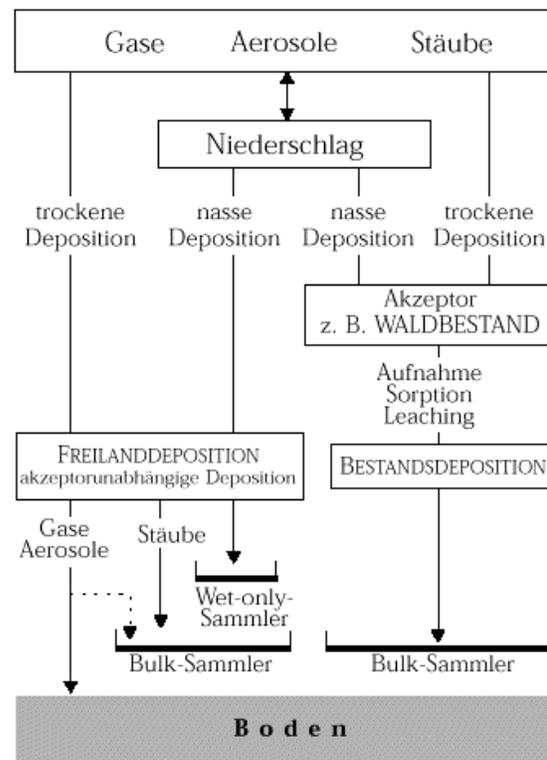
**Ansprüche an die Sammelverfahren sind:**

- Hinreichende Abgrenzbarkeit der erfaßten Depositionsanteile
- Berücksichtigung von Freiland und Waldflächen (ca. 1/3 Waldbedeckung in Deutschland!) und damit unterschiedlichen Akzeptoreinflüssen auf das Sammelgut
- Anbindung spezifischer Sammelverfahren an die Stoffgruppen
- Hauptinhaltsstoffe und Säureüberschuß
- Spurenmetalle und Arsen
- Organische Spurenstoffe
- Orientierung der quantitativen Niederschlagsmessung an den Regeln des Deutschen Wetterdienstes
- Berücksichtigung eingeführter, bewährter Depositionsmeßmethoden.

Die Richtlinie empfiehlt Sammeltechniken, mit denen im Freiland die Bulk-Deposition und die Wet-only-Deposition, im Wald die Bestandesdeposition als Bulk-Deposition erfaßt werden. Dringender Entwicklungsbedarf besteht weiterhin in Bezug auf praxisfähige Methoden zur Bestimmung der wahren Gesamtdeposition bzw. ihres trockenen Anteils. Aus Abbildung 4-1 sind die depositionsbezogenen Einsatzkriterien ersichtlich. Tabelle 4-1 gibt eine Übersicht der Anwendungsbereiche.

Empfohlenes Basisgerät für die Erfassung der **Hauptinhaltsstoffe und des Säureüberschusses** ist der **Trichter-Flasche-Sammler** mit konstruktiven Detailanforderungen. Seine Auffangöffnung

ist mit 20 cm Durchmesser festgelegt. Die Ergebnisse abweichender Sammlerkonstruktionen, die bereits im Einsatz sind und sich bewährt haben, sind durch Parallelmessungen an den vorgegebenen Standard anzubinden. In Bezug auf die nasse Deposition sind **Wet-only-Sammler** als Referenzgeräte an mindestens 30% der Meßstellen einzusetzen (s.u.).



**Abbildung 4-1: Wirkungsbereiche von Bulk- und Wet-only-Sammlern**

Das Sammelintervall soll 7 Tage nicht überschreiten. Zulässig sind maximal 14 Tage bei Berücksichtigung eventueller Minderungen der Probenqualität. Für die Erfassung der Stoffgruppe **Spurenmetalle und Arsen** werden **Topfsammler** empfohlen, die hinsichtlich ihrer Abmessungen und der

Aufstellungsbedingungen der VDI-Richtlinie 2119 E (**Bergerhoff-Verfahren**) entsprechen. Die Richtlinie favorisiert aus gewässerkundlichen und methodischen Gründen nicht den Gesamtaufschluß des Sammelgutes sondern ein Verfahren, bei dem die Summe aus gelösten und säuremobilisierbaren Stoffen (ca. pH 1)

erfaßt wird. An Referenzmeßstellen kann ergänzend auch das Bergerhoff-Verfahren in Verbindung mit standardisiertem Gesamtaufschluß eingesetzt werden.

**Tabelle 4-1: Übersicht der empfohlenen Verfahren**

| Sammler-<br>verfahren | Sammlertyp                  | Empfohlene<br>Konstruktion  | Stoffgruppe   |
|-----------------------|-----------------------------|---|---|
| Bulk-<br>Sammlung     | Trichter-Flasche<br>Sammler | Richtlinie Kap. 3.5.2<br>und Kap. 3.5.3   | Hauptinhaltsstoffe und Säureüberschuß<br><br>Spurenmetalle und Arsen<br>(Gesamtaufschluß) |
|                       | Topf-Sammler                | VDI 2119<br>(Entw. Nov. 1994)   |   |
|                       | Topf-Sammler                | VDI 2119<br>(Entw. Nov. 1994)   | Spurenmetalle und Arsen (löslicher Anteil)  |
| Wet-Only-<br>Sammlung | Trichter-Flasche<br>Sammler | Sensorsteuerung<br>(Empfindlichkeit mind.<br>0,05 mm/h), ggf.<br>Kühlung keine<br>Kunststoffe | Hauptinhaltsstoffe und Säureüberschuß<br><br>organische Spurenstoffe                      |

Da es für die **organischen Spurenstoffe** noch kein routinetaugliches Sammlerverfahren gibt, nennt die Richtlinie die **Wet-only-Technik** als derzeit gängige Verfahrensbasis und gibt konstruktive Hinweise. Dringend zu entwickeln, besonders im Hinblick auf Dauermessungen in der Fläche, sind einfache Depositionsmeßtechniken und Analysemethoden, die den begrenzten organisatorischen und finanziellen Möglichkeiten von Meßnetzbetreibern entgegenkommen. Dabei sollten in Anlehnung an die Richtlinie Varianten des

Bulk-Verfahrens besonders berücksichtigt werden.

## 5 Stoffgruppen und Untersuchungsumfang

Das Meßprogramm **Hauptinhaltsstoffe und Säureüberschuß** enthält eine Palette von 16 Pflichtmeßgrößen und 7 optionalen Meßgrößen. Ein Dauermeßprogramm kann sich nicht auf wenige aktuelle Einzelstoffe beschränken. Maßgebliche Gründe für den Untersuchungsumfang sind:

- Langfristige Problembereiche bei Gewässerbelastung aus diffusen Quellen sind Versauerung und Nährstoffeintrag. Erforderlich ist daher die Bestimmung von säure- und basebildenden Ionen, Leitmeßgrößen (el. Leitfähigkeit, pH-Wert, Basekapazitäten), gelösten Stickstoff- und Phosphorverbindungen sowie organisch gebundenem Kohlenstoff.
- Die Bestimmung aller mengenmäßig bedeutenden Ionen (Vollanalyse) dient der hydrochemischen Grundcharakterisierung und ist Voraussetzung für die Anwendung von Ionenbilanzen bei der Plausibilitätskontrolle.
- Im Sammelgefäß gemessene Niederschlagsmenge [ml, mg] und zugehörige Niederschlagshöhe [mm] sind Hilfsgrößen zur Berechnung der Deposition (Bulk oder Wet-only).

Die im **Meßprogramm Spurenmetalle und Arsen** aufgelisteten Stoffe werden in nasser und trockener Form abgelagert und/oder im Boden mobilisiert. Es handelt sich um Problemstoffe anthropogenen und geogenen Ursprungs, die nach

gegenwärtiger Kenntnis als umweltbelastend eingestuft werden.

Bei der Aufnahme eines **Meßprogramms Organische Spurenstoffe** in ein Standarduntersuchungsprogramm muß in besonderem Maße den spezifischen Eigenschaften der Stoffe Rechnung getragen werden. Sie ist daher optional zu handhaben und wird sich auf wenige Stoffklassen und Leitmeßgrößen beschränken. Für die analytische Bestimmung gemeinsam erfaßbarer Stoffgruppen bieten sich Screeninguntersuchungen an. Als bedeutende Stoffgruppen nennt die Richtlinie:

- Schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (SHKW) und Organopestizide
- Benzolderivate (BTX)
- Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Pflanzenschutz- und Pflanzenbehandlungsmittel

## 6 Planung und Ausstattung von Meßnetzen

Um den Eingangs genannten Anforderungen gerecht zu werden, soll sich die **Meßnetzplanung** auf drei Standbeine stützen:

- LAWA-Richtlinie
- länder- und fachspezifische Regelungen
- vorhandene Umweltmeßstellen.

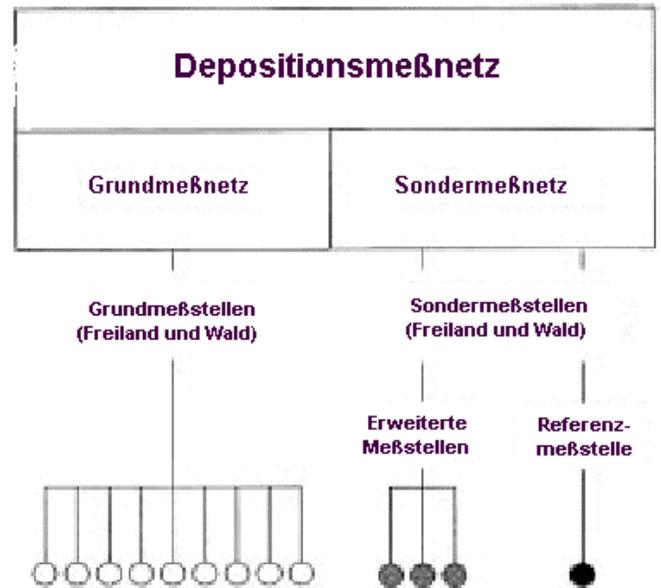
Da bei der Abschätzung von Stoffeinträgen in die Gewässer die Vorgänge in der Vegetationsdecke und im Boden einbezogen werden müssen, sind bei der methodischen Verbindung und räumlichen Anbindung zu anderen Umweltmeßstellen insbesondere Bodendauerbeobachtungs-Meßstellen zu berücksichtigen.

Die Meßnetzkonfiguration (Abbildung 6-1) sieht ein Grundmeßnetz vor, das die Standardanforderungen bei der Erfassung gewässerkundlich relevanten Flächenbelastungen erfüllt. Die weiteren Aufgaben

- **Erweiterte Meßstellen:** Erfassung der Stoffverlagerung und der Wirkungspfade in Bezug auf das System Sickerwasser/Grundwasser/oberirdische Gewässer,
- **Referenzmeßstellen:** Standardisierung, Methodenentwicklung, vertiefte Qualitätssicherung, Schnittstelle zu anderen Depositionsmeßnetzen,

sind im Sondermeßnetz angesiedelt, können aber auch mit Grundmeßstellen gekoppelt sein. Es müssen auch Meßstellen im Wald entsprechend seiner flächenmäßigen Bedeutung betrieben werden. Die Richtlinie stützt sich hier auf die fachlichen Vorgaben des DVWK-Merkblatts 229 (1994). Tabelle 6-1 gibt eine Übersicht der obligatorischen Meßflächenausstattung. Je nach Fragestellung können weitere Einrichtungen betrieben werden.

**Abbildung 6-1: Meßnetzkonfiguration:**



Die Richtlinie legt in Kombination naturwissenschaftlicher und pragmatischer Kriterien eine Meßstellendichte von einer Meßstelle je 1000 bis 2000 km<sup>2</sup> zu Grunde. Für einige Stoffe (Sulfat, Nitrat) und ausreichend große Überwachungsgebiete sind damit repräsentative Aussagen möglich, besonders bei günstigen orographischen Bedingungen. In anderen Fällen, wie auch bei besonderen Überwachungsaufgaben, kann eine Verdichtung erforderlich sein. Die Vorteile der Informationsverdichtung zwischen methodisch vergleichbaren Meßnetzen verschiedener Fachrichtungen sind dabei unbedingt zu nutzen bzw. weiterzuentwickeln. Wegen des Umfangs der ständig zu messenden Einzelstoffe, die vielfach eine hohe räumlichen Variabilität der Deposition aufweisen, sind geostatistisch erforderliche Meßstellenzahlen in Dauermeßnetzen meist

nicht realisierbar. Bei dem Bemühen um eine hohe Informationsdichte darf nicht übersehen werden, daß bereits in der Vergangenheit aus den Daten einer relativ geringen Meßstellenzahl weitreichende Handlungsstrategien abgeleitet werden konnten und mußten.

Belastungssituation, für die sie repräsentativ ist.

Unbeschadet von der Erhebung großräumiger Flächenmittelwerte ermöglicht jede nach den vorgegebenen Kriterien gut ausgesuchte und eingerichtete Meßstelle (oder Gruppe von Meßstellen) eine Bewertung der örtlichen

**Tabelle 6-1: Obligatorische Meßflächenausstattung von Freilandmeßstellen (an Bestandesmeßstellen höherer Aufwand)**

| <b>Grundmeßstelle</b>  | <b>erweiterte Meßstelle</b>  | <b>Referenzmeßstelle</b>  |
|--|--|---|
| Niederschlagsmesser<br>Bulk-Sammler für<br>Hauptinhaltsstoffe<br>mind. 30%<br>Wet-only-Sammler für<br>Hauptinhaltsstoffe | Niederschlagsmesser<br>Bulk-Sammler für<br>Hauptinhaltsstoffe<br>Topfsammler für lösliche<br>Spurenmetalle<br>Sickerwassermeßplatz<br><br>Grundwassermeßstelle | Niederschlagsmesser<br>Bulk-Sammler und Wet-only-<br>Sammler für Hauptinhaltsstoffe<br>Topfsammler für lösliche<br>Spurenmetalle<br>Topfsammler für<br>Gesamt- Spurenmetalle<br>Topfsammler für<br>Gesamt-Spurenmetalle.<br>Sammler für org. Spurenstoffe<br>Klimameßgeräte |

## 7 Stoffverlagerung in das Grundwasser

Gewässerbezogene Untersuchungen zu den Wirkungen atmosphärischer Stoffeinträge sind in der Regel an wasserwirtschaftlich bedeutsame Fragestellungen oder Gewässerschutzprobleme gebunden. Sie können an den erweiterten Meßstellen durch interdisziplinäre Arbeitsgruppen erfolgen. Die Richtlinie gibt - im Vorgriff auf eine eventuelle "Sickerwasser-Richtlinie" - eine kurze Einführung zu den methodisch-technischen Rahmenbedingungen einer erweiterten Untersuchung.

Mit dem Konzept "Erweiterte Meßstelle" können nicht nur die Wirkungen atmosphärischer Stoffeinträge auf die Böden und Gewässer untersucht werden, sondern auch weitere standortspezifische Belastungen. Entsprechend ihrer Zielsetzung macht die Richtlinie hier nochmals deutlich, daß die erweiterte Meßstelle gleichzeitig als Schwerpunkt für Grundlagenuntersuchungen beim Umweltschutz und für die Kombination mit Dauerbeobachtungsflächen geeignet und in diesem Sinne fachübergreifend zu nutzen ist.

Im Falle einer Fortschreibung und Vertiefung dieses fachübergreifenden Konzepts wird es notwendig sein, die Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei der operationellen Überwachung von Böden und Gewässern herauszuarbeiten. Im Vorfeld besteht aus gewässerkundlicher Sicht Abstimmungs- und Klärungsbedarf u.a. zu:

- Anforderungen der Gesetzgebung an den Schutz von Wasser und Boden

- Fachliche Anforderungen an die Gewässerschutzfunktionen des Bodens (Definition von Schutz- und Filterfunktionen in Bezug auf die Gewässer)
- Definition des Bodens und seiner Funktionen als Teil von Grundwasserdeckschichten
- Definition des Bodens und seiner Funktionen in Bezug auf den lateralen Abfluß und die Wirkung auf oberirdische Gewässer
- Stellung des operationalen Gewässer- und Bodenschutzes im Gesamtkomplex des vorsorgenden, flächenbezogenen Umweltschutzes.

## 8 Literatur

- /1/ Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1994): Grundsätze zur Ermittlung der Stoffdeposition. DVWK-Merkblatt 229.
- /2/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1993): Atmosphärische Deposition - Messung der Niederschlagsbeschaffenheit. (LAWA-Grundsatzpapier)
- /3/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1994): Deutsche Anforderungen an einen fortschrittlichen (zukunftsweisenden) Grundwasserschutz in der Europäischen Gemeinschaft. (Grundsatzpapier)
- /4/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (1993/1995): Grundwasser Richtlinien für Beobachtung und Auswertung. Teil 3 Grundwasserbeschaffenheit/Teil 4 Quellen.
- /5/ VDI 2119 Bl. 2 E (1994): Messung partikelförmiger Niederschläge; Bestimmung des Staubniederschlags mit Auffanggeräten aus Glas (Bergerhoff-Verfahren) oder Kunststoff.

# KREUTZMANN, HOLZ & KALLWEIT: Aspekte bei der Probenahme zur Bestimmung von "Persistent Organic Pollutants" in der Naßdeposition

## 1 Vorwort

Seit 1993 führt die NORDUM GmbH Untersuchungen zur Erfassung des atmosphärischen Eintrages von anorganischen und organischen Stoffen im Niederschlag im Auftrag des UBA durch, die im Rahmen von FE-Vorhaben die Entwicklung von Methoden und darauf basierend Monitoring-Messungen auf Werkvertragsbasis zur Absicherung internationaler Verpflichtungen beinhalten.

**Forschungsvorhaben** (FKZ 104 02 667),  
Januar 1993 bis Dezember 1994

"Untersuchung des atmosphärischen Schadstoffeintrages in Nord- und Ostsee - Messungen"

**Forschungsvorhaben** (FKZ 104 02 737),  
Dezember 1994 bis November 1997

"Erprobung von Methoden zur Erfassung des atmosphärischen Eintrages von POP im Niederschlag sowie Deposition von spezifischen Quecksilber- und Chromverbindungen"

**Werkverträge** 1995 und 1996

"Bestimmung von ausgewählten Organochlorpestiziden, PCB und PAK im Niederschlag zur Erfüllung der PARCOM- und HELCOM-Vereinbarung"

Das abgeschlossene Forschungsvorhaben (FKZ 104 02 667) diente der Optimierung von Probenahme- und Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer (Hauptkomponenten, Schwermetalle, Arsen) und organischer Regeninhaltsstoffe (Chlorpestizide, PCB) im Rahmen der PARCOM und HELCOM-Meßprogramme. Kontinuierliche Wet-only-Messungen an Küstenstationen der Nordsee (Westerland auf der Insel Sylt) und der Ostsee (Zingst) wurden für die kontinuierliche Datengewinnung genutzt [1].

Darüberhinaus wurde eine Methode zur Bestimmung von C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-halogenierten Kohlenwasserstoffen und Tri- und Tetrachlorbenzolen im Niederschlag erstellt [2].

Die Erprobung von Methoden zur Bestimmung von POP in der Naßdeposition im laufenden Forschungsvorhaben dient der Unterstützung der Vorbereitung des POP-Protokolls im Rahmen der UN ECE zur Minderung des Schadstoffeintrages. Diese Untersuchungen zum grenzüberschreitenden Transport von POP der Prioritätenliste der UN ECE (u.a. Chlorpestizide, PCB, PCP, bromierte Flammenschutzmittel) sind auf die Harmonisierung von Sammel- und Meßmethoden unter Berücksichtigung der Qualitätssicherung im Rahmen von EMEP gerichtet.

Seit Januar 1995 werden Monitoring-Messungen von Chlorpestiziden, PCB und

PAK in Monatsniederschlagsproben an den UBA-Meßstationen Zingst und Westerland zur Absicherung internationaler Verpflichtungen für die Datenberichterstattung für HELCOM und OSPARCOM durchgeführt.

## **2 Internationale Meßprogramme zur Messung von Luftschadstoffen -Persistent Organic Pollutants**

Internationale Aktivitäten zur Vermeidung bzw. Verminderung des Eintrages organischer Schadstoffe über die Atmosphäre in Ökosysteme gehen von Konventionen und Programmen wie OSPARCOM (Konvention zum Schutz der Nordsee und des Nordostatlantik), HELCOM (Konvention zum Schutz der Ostsee), Genfer Luftreinhaltkonvention der UN ECE (LRTAP - Konvention zum weiträumigen grenzüberschreitenden Transport von Luftverunreinigungen, EMEP) und AMAP (Programm der arktischen Länder zur Überwachung der arktischen Region zur Ermittlung der Background-Belastung der Erde basierend auf der Ministerkonferenz der arktischen Länder) aus, in denen auch die Bundesrepublik Deutschland eine aktive Rolle spielt. So hat u.a. die BRD die lead-country-Funktion zur Erfassung atmosphärischer Einträge von PAK im Rahmen von OSPARCOM (TC-INPUT, Arbeitsgruppe für Einträge in die marine Umwelt) übernommen [3].

Die von der UN-ECE gebildeten Task Forces "Task Force on POP" und "Task Force on Heavy Metals" haben seit dem 1. EMEP-Workshop (Durham, 1993) wiederholt betont, daß vor allem ein Mangel

an zuverlässigen Meßdaten für die Charakterisierung des Belastungsniveaus der Atmosphäre sowie die Verifizierung von entsprechenden Transportmodellen besteht [4]. So sind zunehmende Aktivitäten für Schwermetallmessungen zu verzeichnen, wogegen zur Klärung von Fragen der Messung von POP in der atmosphärischen Deposition noch dringender Handlungsbedarf besteht. Es konnten auf dem 3. EMEP-Workshop in Moskau 1996 im Rahmen der Langzeitpläne für Monitoring-Messungen keine Empfehlungen für Depositions-Messungen von POP gegeben werden. Es wurde vorgeschlagen, einen separaten Workshop organisiert durch EMEP/CCC, durchzuführen [5].

### **2.1 Begriffserklärung POP - Auswahlkriterien prioritäre Listen**

Im Rahmen der Genfer Luftreinhaltkonvention der UN ECE wurde eine Arbeitsgruppe gebildet, ad hoc PWG/POP, deren Aufgabe es war, eine Auswahl von Substanzen zu treffen, die aufgrund ihrer Umweltrelevanz in Verbindung mit der grenzüberschreitenden Ausbreitung von prioritärer Bedeutung sind [6]. Dabei stützt sie sich u.a. vorwiegend auf Kriterien, die in der Definition der POP durch die Task Force enthalten sind [5].

*POP sind organische Verbindungen, die in unterschiedlichem Maße gegenüber photolytischer, biologischer und chemischer Zersetzung resistent sind. Viele dieser Verbindungen sind halogeniert und besitzen eine geringe Wasserlöslichkeit und hohe Fettlöslichkeit, die zur Bioakkumulation im Fettgewebe führen. Desweiteren sind diese Verbindungen mittelflüchtig, so daß sie über lange Strecken in der Atmosphäre*

transportiert werden können, bevor eine Deposition erfolgt.

Es wurde unter Einbeziehung der Kriterien Dampfdruck, Persistenz, Bioakkumulation, Toxizität und Einsatz bzw. Freisetzung eine Auswahl von POP getroffen, wobei folgendes Auswahlverfahren zugrunde gelegt wurde (Abbildung 1):

1. Potential zum Langstreckentransport
2. Prioritätensetzung für Risikoeinschätzung
3. Risikoeinschätzung
4. Risikomanagementbetrachtungen

## 2.2 Prioritäre Verbindungen für die grenzüberschreitende Ausbreitung

In Tabelle 2-1 sind die POP zusammengestellt, die im Programm der Niederschlagsuntersuchungen der NORDUM GmbH im Auftrag des UBA enthalten sind. Diese Zusammenstellung ergibt sich einerseits aus den in den Programmen OSPARCOM- und HELCOM festgelegten Verbindungen, die im Monitoring untersucht werden, und andererseits aus dem aktuellen Bezug zu den Aktivitäten im Rahmen EMEP und der Prioritätensetzung von POP durch die Genfer Luftreinhaltekonvention der UN ECE.

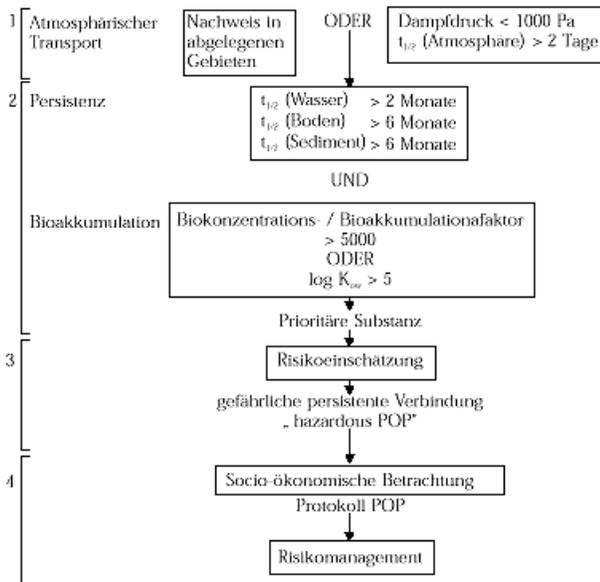
Alle aufgeführten Verbindungen sind relevant für den Langstreckentransport, wobei die mit einem \* versehenen Substanzen durch die PWG/POP mit erster Priorität in die POP-Liste der UN ECE aufgenommen wurden. Aufgrund international durchgeführter

Risikoeinschätzungen sind für diese Verbindungen Kontrollmaßnahmen notwendig. Für Verbindungen mit \*\* ist die Aufnahme in die Prioritätenliste noch in der Diskussion.

**Tabelle 2-1: Übersicht der in der Naßdeposition untersuchten POP**

|               | Verbindungen       | PWG/POP | EMEP Meßprogramm | HELCOM/OSPARCOM |
|---------------|--------------------|---------|------------------|-----------------|
| Pestizide     | HCB                | *       | ++               | +               |
|               | Chlordan           | *       | ++               |                 |
|               | Aldrin             | *       |                  | +               |
|               | DDT                | *       | ++               | +               |
|               | Mirex              | *       |                  |                 |
|               | Dieldrin           | *       |                  | +               |
|               | Endrin             | *       |                  | +               |
|               | Heptachlor         | **      |                  | +               |
|               | DDD                |         |                  | +               |
|               | DDE                |         | ++               | +               |
| Nebenprodukte | Lindan             | **      | ++               | +               |
|               | α-HCH              |         | ++               | +               |
|               | Endosulfan         | **      |                  |                 |
|               | Quintozen          | **      |                  |                 |
|               | Nitrofen           | **      |                  |                 |
|               | PAK                | *       | ++               | +               |
|               | Chemische Produkte | PCB     | *                | ++              |
| HBB           |                    | *       |                  |                 |
| PCP           |                    | *       |                  |                 |

**Abbildung 1: PWG/POP – Auswahlkriterien für die Aufnahme einer organischen Verbindung in die Prioritätenliste im Rahmen der Aktivitäten der Convention on LTRAP (Vorbereitung POP – Protokoll), Einstufung als "hazardous POP":**



Im Rahmen der Langzeit-Pläne des EMEP-Meßprogrammes wurde auf dem 3.EMEP-Workshop in Moskau 1996 empfohlen, die mit ++ versehenen Verbindungen in erster Stufe in die Untersuchungen einzubeziehen [6].

Die mit einem + gekennzeichneten Verbindungen werden im Rahmen der HELCOM- und der OSPARCOM-Vereinbarung untersucht.

### 3 Sammelmethoden zur Bestimmung von POP in der Naßdeposition

#### 3.1 Allgemeine Aspekte zur Sammlerkonstruktion und Qualitätssicherung

Zur Bestimmung der Deposition luftgetragener Stoffe ist der Sammlertyp (Bulk-Sammler (Trichter-Flasche-Sammler, Topf-Sammler), Wet-only-Sammler und Naß-Trocken-Sammler) der Untersuchungsproblematik entsprechend auszuwählen. So werden Wet-only-Sammler dann eingesetzt, wenn ausschließlich die Naßdeposition untersucht werden soll. Speziell bei den Organika besteht die Möglichkeit einer in-situ-Festphasenanreicherung während der Probenahme.

Folgende konstruktive Anforderungen sollten an den Sammler gestellt werden:

- Einsatz von inerten Materialien für Sammlerteile, die mit der Niederschlagsprobe in Kontakt kommen (Glas, Edelstahl, Aluminium, Teflon bzw. teflonbeschichtet)
- Größe der Auffangfläche (bis 1 m<sup>2</sup>) und Trichterform
- Gewährleistung der Funktionstüchtigkeit des Sammlers während des gesamten Jahres (Heizung im Winterbetrieb (Frostschutz), Kühlung im Sommerbetrieb)
- Ansprechverhalten des Sensors
- Witterungsbeständigkeit

Auf Standortkriterien die bei der Aufstellung des Sammlers unbedingt beachtet werden müssen, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Bei der Erprobung einer Sammelmethode sind im Rahmen der Qualitätssicherung die Sammeleffizienz des Sammlers (Vergleich der gesammelten Niederschlagsmengen mit einem Standardregensammler auf dem gleichen Meßfeld) und das Ausmaß von Memory- und Adsorptionseffekten in der Sammeleinrichtung zu untersuchen. Adsorptionen am Trichter spielen besonders bei Organika eine bedeutende Rolle. So konnten FRANZ et al. [7] bei Niederschlagsuntersuchungen feststellen, daß an Edelstahl- und Teflontrichtern durchschnittlich 26 % der PAK und 40 % der PCB zurückgehalten werden. Diese Tatsache würde bei Nichtbeachtung zu einer Unterschätzung der Naßdeposition von POP führen.

### **3.2 Überblick über international eingesetzte Sammelmethoden**

Von den in der Literatur beschriebenen zahlreichen und sehr unterschiedlich konstruierten Sammlern und Sammeltechniken zur Bestimmung von POP in der Naßdeposition sind in Tabelle 3-1 einige ausgewählte Beispiele aufgeführt, die typische Trichtermaterialien und -größen und die zwei Arten der Probensammlung (Auffangen der Niederschlagsprobe in einer Sammelflasche und in-situ-Festphasenanreicherung organischer Regeninhaltsstoffe) widerspiegeln.

Zahlreiche Untersuchungen von organischen Verbindungen im Niederschlag wurden in Nordamerika bereits seit Anfang

der 80er Jahre durchgeführt. So hat sich der MIC-Sammler (M.I.C. Co.; Thornhill, Ontario) (Abbildung 2) mit unterschiedlichen Trichtermaterialien und Sammeltechniken auch bei Sammlervergleichen in den USA [7] und Schweden [10] zur Bestimmung von Chlorpestiziden, PCB und PAK im Niederschlag bewährt. Im Meßnetz in Schweden ist ein bulk-Sammler mit einer sehr großen Auffangfläche von 1 m<sup>2</sup> zur Bestimmung der Naß- und Trockendeposition von PCB, PAK und Chlorpestiziden im Einsatz (Abbildung 2) [11], da aufgrund von Messungen in unbelasteten Gebieten (Westküste Schweden) unter dem Aspekt von Ferntransportuntersuchungen ausreichend Probenmaterial gesammelt werden muß, um die zu untersuchenden Verbindungen nachzuweisen.

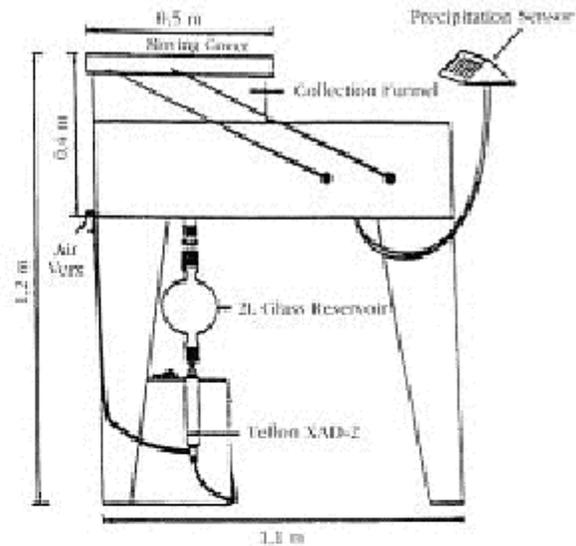
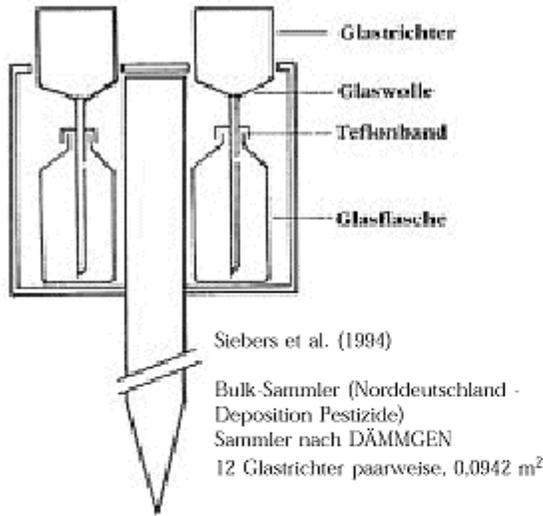
In der BRD beziehen sich Untersuchungen zur atmosphärischen Deposition organischer Verbindungen vor allem auf den Eintrag von Pflanzenschutzmitteln [13-16, 18, 19] und anthropogen gebildeten Stoffen wie PAK [17, 18] und Nitrophenolen [18, 20]. Durch die vorrangige Verwendung von bulk-Sammlern (z.B. Sammler nach DÄMMGEN [13, 16] (Abbildung 2)) wird die Gesamtdosition dieser Verbindungen erfaßt. Bei den eingesetzten Wet-only-Sammlern zur Bestimmung der Naßdeposition handelt es sich um Geräte der Firma EIGENBRODT [13, 16, 17].

Auf den Aspekt der Trichterbehandlung zur Erfassung adsorbierter Anteile von POP an der Auffangfläche wurde bereits hingewiesen. Aus der Literatur sind in Verbindung mit der Anwendung verschiedenster Sammler und Sammlertechniken auch unterschiedlichste

**Tabelle3-1:Ausgewählte Sammler und Sammelmethode zur Bestimmung der Naßdeposition von POP**

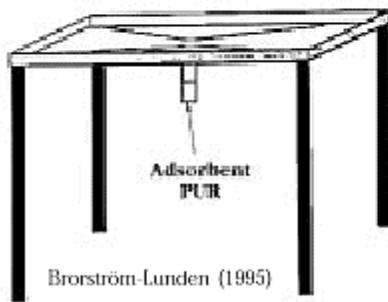
| Sammler-Typ | Trichtermaterial/<br>Sammelfläche   | Art der Proben-sammlung                                       | Untersuchungen des Niederschlages  | Literatur |
|-------------|---|---|--|-----------|
| wet-only    | Teflon; 1 m <sup>2</sup>  | FPA Tenax (Teilung Extraktion, Thermo-desorption), Filtration | partikulär / gelöste Anteile<br>Chlor pestizide,<br>Chlorbenzole, LHKW; USA                    | [8]       |
|             | MIC-Sammler: teflon-beschichtet; 0,21 m <sup>2</sup>                        | PFA XAD-2 und XAD-7   | PCB und Chlorpestizide,<br>Canada  | [9]       |
|             | MIC-Sammler:<br>Edelstahl- und Teflon;<br>0,21 m <sup>2</sup>               | Sammelflasche; FPA<br>XAD-2                                   | Sammlervergleich, PCB,<br>PAK, Chlorpestizide,<br>Trichlorbenzol, USA                          | [7]       |
|             | Aerochem Metrics<br>Sammler: Edelstahl;<br>0,08 m <sup>2</sup>              | FPA XAD-2   | Sammlervergleich, PCB,<br>PAK, Chlor pestizide,<br>Trichlorbenzol, USA                         | [7]       |
|             | MIC-Sammler:<br>Edelstahl; 0,21 m <sup>2</sup>                              | Sammelflasche FPA<br>PUR                                      | Sammlervergleich, PCB,<br>PAK, HCH, HCB, Monitoring<br>Schweden, Partikulär<br>gelöste Anteile | [10][11]  |
| Bulk        | 8 Glastrichter; 0,03 m <sup>2</sup>   | Sammelflasche   | Sammlervergleich, PCB,<br>PAK, HCH, HCB, Monitoring<br>Schweden, Partikulär<br>gelöste Anteile | [10][11]  |
|             | Edelstahl 1 m <sup>2</sup> teflon-beschichtet 1 m <sup>2</sup>              | FPA PUR   | Sammlervergleich, PCB,<br>PAK, HCH, HCB, Monitoring<br>Schweden, Partikulär<br>gelöste Anteile | [10][11]  |
|             | Aluminium-Trichter;<br>0,77 m <sup>2</sup>                                  | Sammelflasche   | PCB, PAK, Pestizide,<br>Monitoring Tschech.<br>Republik (TOCOEN)                               | [12]      |
|             | Sammler nach<br>DÄMMGEN 12<br>Glastrichter; gesamt<br>0,0942 m <sup>2</sup> | Sammelflasche   | Pestizide, ländliche Gebiete<br>Norddeutschland  | [13]      |
| wet-only    | EIGENBRODT-Sammler, Glas 0,045 m <sup>2</sup>                               | Sammelflasche   | Pestizide, ländliche Gebiete<br>Norddeutschland  | [13]      |

FPA = Festphasenanreicherung;  
 PUR = Polyurethanschaum;  
 XAD = Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer



Strachan et al. (1985), Franz et al. (1991)

MIC-Sammler (Canada: PCB, Chlorpestizide im Niederschlag)  
Wet-only-Sammler mit Festphasenanreicherung  
Trichter: Teflon / Edelstahl 0,21 m<sup>2</sup>



Bulk-Sammler (Monitoring Schweden: Deposition PCB, PAK, HCH, HCB)  
Festphasenanreicherung  
Trichter: Edelstahl teflonbeschichtet, 1m<sup>2</sup>

Methoden der Trichterbehandlung bekannt, von denen in Tabelle 3-2 die gebräuchlichsten zusammengestellt sind. Oftmals wurde diesem Aspekt bei Untersuchung der Deposition von POP nicht ausreichend Beachtung geschenkt.

### 3.3 Wet-only-Depositionssammler im UBA-Meßnetz

Zur Untersuchung der Naßdeposition von POP werden am NORDUM Institut **Wet-only-Sammler** eingesetzt.

Dabei handelt es sich um einen kommerziell hergestellten Sammlertyp der Firma EIGENBRODT (NSA 181 KE) und um einen Sammler, der von BOUCHERTALL et al. im Rahmen eines FE-Vorhabens zur Bestimmung anorganischer und organischer Regeninhaltsstoffe getestet und von der Fachhochschule Kiel mit der Firma RUNGE in Kiel gebaut wurde [26, 27].

Der Sammler nach BOUCHERTALL (Aufbau und Funktionsweise in Abbildung 3.a) wurde zur Bestimmung von

Chlorpestiziden, PCB und PAK getestet [1] und wird seit 1993 auf den UBA-Meßstationen Zingst und Westerland zum Monitoring dieser Stoffe eingesetzt. Dieser Sammler besitzt eine Heizung für den Winterbetrieb, ist jedoch nicht mit einer Kühleinrichtung ausgerüstet. Längerfristig ist der Ersatz dieses Sammlertypes gegen einen EIGENBRODT-Sammler vorgesehen.

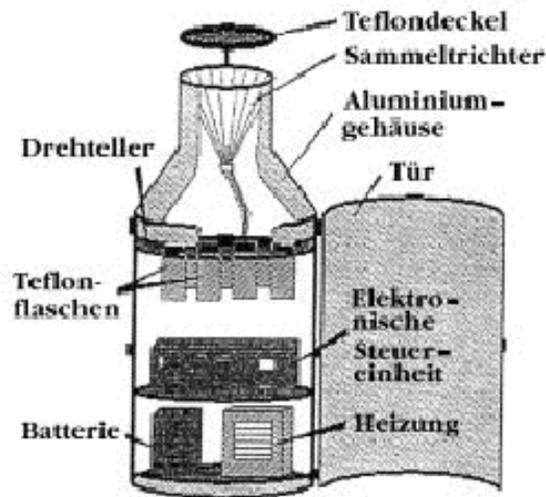
Der **EIGENBRODT-Sammler** (Aufbau und Funktionsweise in Abbildung 3.b) erfüllt u.a. aufgrund der Ausstattung mit einer Kühl- und Heizvorrichtung Anforderungen an

einen Ganzjahresbetrieb im Rahmen der Qualitätssicherung zur Bestimmung von POP. Dieser Sammler wurde im Forschungsvorhaben zur Bestimmung von Gesamt- und Methyl-Hg im Niederschlag getestet und befindet sich zur Zeit in der Erprobungsphase zur POP-Bestimmung im Niederschlag. Dieser Sammler kann alternativ mit einem Leitfähigkeits-Sensor bzw. mit einem optoelektronischen Sensor ausgestattet werden. Ein Vergleich des Ansprechverhaltens beider Sensoren ergab bei Parallelprobenahmen eine mittlere relative Standardabweichung von 7 %.

**Tabelle 3-2: Übersicht über ausgewählte Methoden der Trichterbehandlung**

| <b>Untersuchte Verbindungen im Niederschlag</b>    | <b>Sammler</b>                  | <b>Trichterbehandlung</b>  | <b>Literatur</b> |
|--|---------------------------------|--|------------------|
| gelöste und partikuläre Anteile PCB, PAK           | wet-only / Edelstahl            | mit Quarzwatte auswischen und Spülung mit Reinstwasser (Feldblindwert) | [20]             |
| gelöste und partikuläre Anteile PCB                | wet-only / Teflon               | Spülung mit Reinstwasser (Feldblindwert)                               | [21]             |
| Aliphatische u. aromatische Kohlenwasserstoffe     | wet-only / Edelstahl            | Spülung mit Reinstwasser (Feldblindwert)                               | [22]             |
| Pestizide  | bulk / Glas /<br>Edelstahl      | Spülung Reinstwasser (Feldblindwert)                                   | [14]             |
| PAK  | bulk / Glas                     | Spülung mit Reinstwasser in die Probeflasche                           | [23]             |
| Sammlervergleich PCB, PAK, Chlorpestizide          | wet-only / Edelstahl und Teflon | Spülung mit Aceton oder Methanol, mit Probenextrakt vereint            | [7]              |
| gelöste und partikuläre Anteile PAK, PCB, HCH, HCB | bulk / Teflon                   | Spülung mit Ethanol, Auswischen mit einem Teflonspatel                 | [11]             |
| chlorierte Dibenzofurane und -dioxine              | wet-only / Edelstahl            | automatische Spülung mit Methanol nach jedem Ereignis                  | [24]             |
| Aliphatische u. aromatische Kohlenwasserstoffe     | bulk / Edelstahl                | Spülung mit Hexan und Dichlormethan in die Probeflasche                | [25]             |

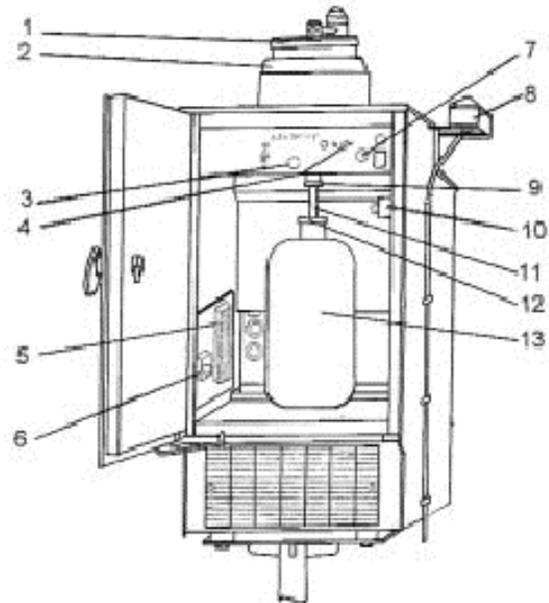
**Abbildung 3a: Wet –only-Sammler nach Bouchertall (Eigenbau der Fachhochschule Kiel und der Firma RUNGE Kiel)**



F. Bouchertall, Staub-Reinhaltung der Luft 50 (1990), S. 157 - 159

- Auffangfläche 1,80 m über dem Boden, Gehäuse aus meereswasserresistentem Aluminium
- Glas-Trichter (Auffangfläche 0,053 m<sup>2</sup>) mit PE-Deckel (mit Teflon beschichtet)
- Sammelflasche (1-Liter-Teflon-Flasche) über Auslaufstück, Teflonschlauch und Verschlusskappe mit dem Trichter verbunden; 8 Sammelflaschen mit Gewinde in einem Drehteller aus Teflon festgeschraubt.
- Heizung des Sammelinnenraumes (5-8 °C) für den Winterbetrieb
- elektronische Steuereinheit - Regensensorik
- Leitfähigkeits-Sensor mit Sensorheizung

**Abbildung 3b Niederschlagssammler NSA 181 KE (Eigenbrodt)**



Niederschlagssammler NSA 181 KE (EIGENBRODT)

- Auffangfläche 1,50 m über dem Boden, Gehäuse auf verzinktem Stahlstandfuß
- Glas-Trichter (Auffangfläche 0,049 m<sup>2</sup>) mit PE-Deckel [1,2]
- Sammelflasche [13] über Auslaufstück [9], Teflonschlauch [11] und Verschlusskappe [12] mit dem Trichter verbunden
- Heizungen (Winterbetrieb), Trichterheizung einstellbar (3 °C) [4,7]; Sammelraum (4-6 °C) [5,6]
- Kühlung (Sommerbetrieb) (4 °C) [10]
- Sensor RS 85 (Leitfähigkeitssensor [8], Sensorheizung einstellbar [3], optional optoelektronischer Sensor

## 4. Monitoring-Untersuchungen von POP im Niederschlag - OSPARCOM- und HELCOM-Vereinbarung

### 4.1 Probenahme und Analytik

Entsprechend des in Abbildung 4 dargestellten Versuchsablaufes werden die Niederschlagsproben auf den Meßstationen Zingst und Westerland mit dem Sammler nach BOUCHERTALL gesammelt und auf Chlorpestizide, PCB und PAK analysiert [28]. Die Probenahme erfolgt wöchentlich dienstags in Einklang mit der WMO-Regelung für die Niederschlagsmengenmessung, wobei die Proben nach der Entnahme in den Teflon-Sammelflaschen eingefroren werden. Nach Transport der Proben in Kühltaschen ins Labor werden die entsprechenden Wochenproben (die Woche mit der größten Anzahl von Tagen des jeweiligen Monats wird in die Monatsprobe eingeschlossen) zur Monatsprobe vereinigt.

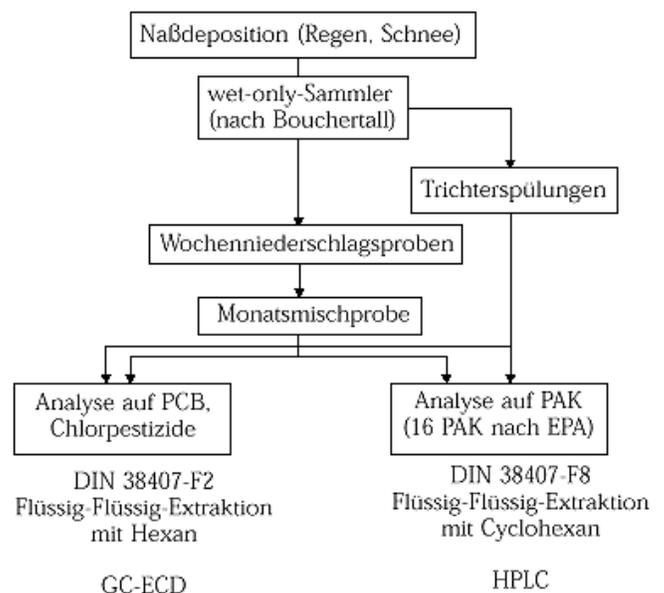
Eine Teilprobe wird auf PCB und Chlorpestizide in Anlehnung an die DIN 38407-F2 und eine weitere Teilprobe auf PAK in Anlehnung an die DIN 38407-F8 analysiert. Aufgrund der im Ultraspurenbereich zu bestimmenden Verbindungen sind besondere Ansprüche an die Reinigung der Geräte und Chemikalien zu stellen [28].

Im Rahmen der Qualitätssicherung zur Untersuchung adsorptiver Anteile am Trichter wurden nach der Probenahme im Abstand von zwei Monaten Spülungen der

Trichter mit Reinstwasser und organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Methanol durchgeführt. So zeigten u.a. Spülungen mit Dichlormethan, daß bei den PAK in Abhängigkeit von der Molekülgröße maximal 10 % (Phenanthren) bis 50 % (Dibenzo(ah)anthracen) der Naßdeposition am Glasrichter haften bleiben können.

Nach Reinigung des Sammelsystems wurden ebenfalls Spülungen zur Überprüfung der Kontaminationsfreiheit des Sammelsystems durchgeführt.

Abbildung 4 Probenahme und Analyse von



**Chlorpestiziden, PCB und PAK im Monitoring an den Meßstationen Zingst und Westerland im Rahmen OSPARCOM und HELCOM – Datenlieferung Monatswerte**

## 4.2 Konzentrationsbereiche an POP im Niederschlag an Küstenstationen der Nord- und Ostsee

Die an den Küstenstationen der Nord- und Ostsee, Westerland und Zingst, gemessenen Gehalte an Chlorpestiziden, PCB und PAK im Niederschlag bewegen sich im Rahmen der in der Literatur angegebenen Werte für unbelastete

Gebiete [1]. In Tabelle 4-1 zusammengestellte Gehalte an  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH und HCB im Niederschlag der Meßstation Westerland im Vergleich mit Stationen in Dänemark und Norwegen an der Nordsee im Rahmen der Messungen von OSPARCOM zeigen Konzentrationsbereiche, die für diese Gebiete charakteristisch sind.

**Tabelle 4-1: Konzentrationsbereiche an POP im Niederschlag an Meßstationen der Nordsee**

|                                   | min<br>ng/l | MW<br>ng/l | max<br>ng/l | Meßstation / Jahr                 | Literatur |
|-----------------------------------|-------------|------------|-------------|-----------------------------------|-----------|
| ( $\alpha$ -HCH/<br>$\gamma$ -HCH | 0,4/2,0     | 1,2/ 15,8  | 2,3/ 122    | Dänemark (ULBORG),<br>1992        | [29]      |
|                                   | 1,19/0,7    | 2,0 / 5,5  | 3,4/60,4    | Norwegen (LISTA), 1995            | [29]      |
|                                   | 0,13/3,2    | 1.,0/9,28  | 7,6/80,5    | Deutschland<br>(WESTERLAND), 1993 | [29]      |
|                                   | 0,13/0,13   |            | 4,9/20      | 1995                              | [28]      |
| HCB                               | 0,08        | 0,80       | 2,40        | Norwegen (LISTA),1995             | [29]      |
|                                   | 0,13        | 0,26       | 1,7         | Deutschland<br>(WESTERLAND), 1993 | [29]      |
|                                   | 0,13        | -          | 1,1         | 1995                              | [28]      |

MW = volumengewichteter Jahresmittelwert;  
min = minimale Konzentration;  
max = maximale Konzentration,

Konzentrationsbereiche an Chlorpestiziden, PCB und PAK in Monatsniederschlagsproben der Meßstation Zingst 1995 sind in Tabelle 4-2 zusammengestellt [28]. Werte unterhalb der Nachweisgrenze werden als 2/3 der Nachweisgrenze angegeben.

Aldrin, Dieldrin, Endrin, PCB 52, Dibenzo(a,h)anthracen und Indeno(1,2,3 cd)pyren konnten in keiner Probe nachgewiesen werden.

Bei den Chlorpestiziden zeichnete sich für die HCH-Isomeren ein saisonaler Trend ab, der mit den höchsten Konzentrationen dieser Verbindungen in den Frühjahrsmonaten begleitet war. Aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften werden sie leicht aus der Gasphase mit dem Niederschlag ausgewaschen. Dabei übertreffen die Konzentrationen an Lindan um ein Vielfaches die des  $\alpha$ -HCH, da das Lindan eine vielfach höhere Wasserlöslichkeit besitzt [30]. Während des Transportes können auch Umwandlungen des Lindan zum thermodynamisch

stabileren  $\alpha$ -HCH stattfinden, so daß es Verschiebungen dieses Isomeren-Verhältnisses kommen kann [31].

Andere Chlorpestizide und PCB-Kongenerere traten nur vereinzelt in den Niederschlagsproben auf.

Die höchsten Konzentrationen an PAK im Niederschlag wurden in den Wintermonaten bedingt durch die Heizperiode gemessen, wobei Phenanthren, Fluoranthen und Pyren sich als Hauptkomponenten abzeichneten.

## 5 Schlußbemerkungen

An dieser Stelle sollen wichtige Aspekte dieses Berichtes zur Untersuchung des **Ferntransportes von POP** zusammengefaßt werden und gleichzeitig einige Fragen speziell zum atmosphärischen Stoffeintrag in den Boden diskutiert werden, die Gegenstand des Fachgespräches waren.

Persistente organische Verbindungen sind Teil weiträumiger, grenzüberschreitender Luftverunreinigungen und führen fernab von den jeweiligen Quellregionen zu Umweltschäden, so daß eine Reihe internationaler Aktivitäten im Rahmen von Abkommen und Conventionen, nicht zuletzt im Rahmen der UN ECE Protokolle, zur Minderung des atmosphärischen Eintrages o.g. Stoffe existieren.

beim Ferntransport zu

**Tabelle 4-2: Konzentrationsbereiche an POP im Niederschlag der Meßstation Zingst im Versuchsjahr 1995**

| Verbindung                                   | Konzentration<br>[ng/l] |
|--|-------------------------|
| <b>Pestizide</b>                             |                         |
| $\alpha$ -HCH                                | 0,13 - 5,6              |
| $\gamma$ -HCH                                | 0,13- 20                |
| HCB  | 0,13-0,9                |
| Heptachlor                                   | 0,13- 1,1               |
| p,p'-DDT                                     | 0,13 - 2,1              |
| o,p'-DDE                                     | 0,13 - 1,7              |
| p,p'-DDE                                     | 0,13- 18                |
| o,p'-DDD                                     | 0,13 - 1,2              |
| p,p'-DDD                                     | 0,13 - 2,5              |
| <b>PCB</b> (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) | 0,13 - 7,6              |
| <b>PAK</b>                                   |                         |
| Phenanthren                                  | 1- 92                   |
| Anthracen                                    | 0,3-4,6                 |
| Fluoranthen                                  | 1-140                   |
| Pyren  | 1 -78                   |
| Benzo(a)anthracen                            | 1 - 26                  |
| Chrysen                                      | 1- 33                   |
| Benzo(b)fluoranthen                          | 1 - 21                  |
| Benzo(k)fluoranthen                          | 1 - 10                  |
| Benzo(a)pyren                                | 1 - 15                  |
| Benzo(ghi)perylen                            | 1-14                    |

Die Teilnahme an entsprechenden Meßprogrammen (u.a. EMEP) setzen die Entwicklung von Meßmethoden zur Bestimmung in atmosphärischen Depositionsproben voraus. Insbesondere zur Bestimmung der Deposition von organischen Verbindungen sind Fragen der Probenahme im internationalen Rahmen unter dem Aspekt der Harmonisierung und Qualitätssicherung noch weitestgehend ungeklärt. Die Erprobung von Meßmethoden am NORDUM-Institut im Auftrag des UBA sind ein Beitrag zur aktiven Teilnahme der Bundesrepublik Deutschland an diesen internationalen Meßprogrammen.

Im Monitoring werden an Meßstationen der Nord- und Ostsee des UBA Chlorpestizide, PCB und PAK in der Naßdeposition bestimmt, deren Datenlieferung eine Verpflichtung der BRD zu den Meßprogrammen von OSPARCOM und HELCOM darstellt.

Die Prioritätensetzung der zu untersuchenden Verbindungen erfolgt in entsprechenden Arbeitsgruppen der Programme und Conventionen, wobei vor allem deren Eigenschaft zum Langstreckentransport, neben ihrer Persistenz und dem Bioakkumulationspotential ausschlaggebend ist.

Betrachtet man atmosphärische Einträge aus Sicht des Bodenschutzes, so stellen diese einen diffusen Belastungspfad dar. Diffuse Quellen gewinnen unter Einbeziehung der Gesamtheit von Eintragspfaden sowohl in terrestrische als auch aquatische Systeme bei gleichzeitig sinkendem Eintrag direkter Einleiter zunehmend an Bedeutung. Das Verhalten atmosphärischer Stoffeinträge im System

Boden-Wasser-Vegetation ist sehr komplex, so daß die Problematik von Stoffeinträgen in den Boden interdisziplinär angesiedelt ist und vorrangig den Bodenschutz, den Immissionschutz und den Gewässerschutz betrifft.

Bei der Erfassung atmosphärischer Einträge in den Boden sollten vor allem solche Luftschadstoffe von Interesse sein, die über den Pfad Naß- und Trockendeposition - Bodensickerwasser das Grundwasser erreichen können. Eine Belastung des Grundwassers tritt jedoch nur dann auf, wenn der Boden durchlässig ist bzw. seine Filterfunktion nicht erfüllt.

Aus der Atmosphäre werden mit dem Niederschlag neben natürlich gebildeten Verbindungen eine Reihe von anthropogenen organischen Verbindungen ausgewaschen, wobei diese einen großen Umfang an Verbindungsklassen mit unterschiedlicher Polarität einnehmen [31 - 34]. Als biogene Verbindungen wurden Fettsäuren [35] und Ketone [32] nachgewiesen. Zu den Verbindungen, die sowohl anthropogenen als auch biogenen Quellen zugeordnet werden können, gehören Alkylphenole [36]. Häufig im Niederschlag untersuchte und identifizierte anthropogene Verbindungen sind Pestizide, PCB, PAK, Phenole (Chlor-, Methyl- und Nitrophenole) und Phthalate. Bei den Phthalaten ist der als Weichmacher mengenmäßig am häufigsten eingesetzte Phthalsäuredi-(2-ethylhexyl)ester relevant [31, 32]. Nach Untersuchungen von SCHLEYER et al. [37] sind weniger die primär emittierten Schadstoffe (z.B. LHKW, BTX) als deren photochemischen Oxidationsprodukte (Halogenessigsäuren (Trichloressigsäure), Nitro- und

Methylnitrophenole) für die Untersuchung der Naßdeposition von Interesse. Nach ihrer Umwandlung sind diese Verbindungen oft polarer und werden aufgrund ihrer höheren Wasserlöslichkeit vom Niederschlag ausgewaschen. In Niederschlagsproben wurden auch Pflanzenschutzmittel gefunden, die sich nach ihrer Ausbringung verflüchtigen und, sofern sie nicht teilweise dem weiträumigen Transport unterliegen, in Emittentennähe wieder deponiert werden.

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens des UBA wurden Untersuchungen zur Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Deposition organischer Stoffe aus der Atmosphäre durchgeführt [37].

Erfahrungen in der Meßtechnik (u.a. Sammlerkonstruktion und -materialien) zur Bestimmung von POP in der Naßdeposition im Rahmen internationaler Programme zur Untersuchung des Langstreckentransportes können auch bei der Ermittlung atmosphärischer Einträge von organischen Verbindungen in den Boden genutzt werden. Als Probenahmeintervalle in diesen Programmen werden Zeiträume festgelegt (im Monitoring zumeist monatlich, in Meßkampagnen auch wöchentlich bzw. täglich), die für eine Datenerfassung u.a. zur Verifizierung von Transportmodellen und für Trendanalysen notwendig sind. Auch aus der Literatur sind im Rahmen der Untersuchungen zur Bestimmung von POP in der Naßdeposition keine längeren Probennahmezeiträume als ein bis zwei Monate bekannt. Die Problematik einer Langzeitprobenahme, möglicherweise bis zu einem Jahr erfordert eine Reihe von Langzeituntersuchungen zur Qualitätssicherung.

## 6 Literatur

- /1/ J.Kreutzmann, J.Holz, G.Jandl; Untersuchung des atmosphärischen Schadstoffeintrages in Nord- und Ostsee - Messungen; Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht FKZ 104 02 667, März 1995
- /2/ G.Jandl; Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in der nassen Deposition; Dissertation Universität Bremen, NORDUM Institut für Umwelt und Analytik; GmbH Kessin / Rostock, Mai 1996
- /3/ Oslo and Paris Conventions for the Prevention of Marine Pollution; Working Group on Inputs to the Marine Environment (INPUT); London (Secretariat): 20 - 24 November 1995; Draft Summary Record - INPUT (2) 95/11/1-E
- /4/ UN-ECE; Executive Body for the Convention on Long-range Transboundary; Air Pollution; Working Group on Technology (Second session, Geneva, 28-30 June 1993); Item 8 of the provisional agenda
- /5/ Conclusions and Recommendations from the "Workshop on the Assessment of EMEP Activities Concerning Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants and Their Further Development", Moscow, Russia, September 24 -26, 1996 Working Group on Measurement, unpublished
- /6/ A Concise Review of the Development by PWG/POPs of the Criteria and Procedure Recommended for Priority Substance Identification; Report prepared for the Department of the Environment, Air and Environmental; Quality Division, by: AEA Technology plc, National Environmental Technology Centre, Culham, Oxfordshire, UK, April 1996; Third session, ad hoc Preparatory; Working Group on Persistent Organic; Pollutants (PWG POPs), 8-10 May, Geneva
- /7/ T.P. Franz, S.J. Eisenreich, M.B. Swanson; Evaluation of Precipitation Samplers for Assessing Atmospheric

- Fluxes of Trace; Organic Contaminants; Chemosphere 23 (1991), S. 343 - 361
- /8/ J.F. Pankow, L.M. Isabelle, W.E. Asher; Trace Organic Compounds in Rain. 1. Sampler design and Analysis by Adsorption / Thermal Desorption (ATD); Environ. Sci. Technol. 18 (1984), S. 310 - 318
- /9/ W.M. Strachan, H. Huneault; Automated Rain Sampler for Trace Organic Substances; Environ. Sci. Technol. 18 (1984), S. 127 - 130
- /10/ E. Brorström-Lunden; Measurements of Semivolatile Organic Compounds in Air and Deposition; Department of Analytical and Marine Chemistry, Göteborg 1995
- /11/ E. Brorström-Lunden; Atmospheric deposition of persistent organic compounds to the sea surface; Journal of Sea Research 35 (1996), S. 81 - 90
- /12/ I. Holoubek, Lea Houskova, Z. Seda, I. Holoubkova, P. Korinek, Z. Bohacek, J. Caslavsky; Project TOCOEN. The Fate of Selected Organic Pollutants in the Environment II. Air and Rainwater 1988; Toxicological and Environmental Chemistry 29 (1990), S. 19 - 27
- /13/ J. Siebers, D. Gottschild, H.-G. Nolting; Untersuchungen ausgewählter Pflanzenschutzmittel und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe in Niederschlägen Südost- Niedersachsens - Erste Ergebnisse aus den Jahren 1990 / 91; Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 43 (1991), S. 191 - 200
- /14/ J. Scharf und K. Bächmann; Verteilung von Pflanzenschutzmitteln in der Atmosphäre; Nah- und Ferntransportmessungen; Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 45 (1993), S. 82 - 87
- /15/ Ch. Oberwalder, H. Gießl, I. Irion, J. Kirchhoff, K. Hurler; Pflanzenschutzmittel im Niederschlag; Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 43 (1991), S. 185 - 191
- /16/ B. Gath, W. Jaeschke, R. Kubiak, I. Ricker, F. Schmider, E. Zietz; Depositionsmonitoring von Pflanzenschutzmitteln: Teil 2
- Süddeutscher Raum; Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 45 (1993), S. 134 - 143
- /17/ K. Levsen, S. Behnert, b. Prieß, M. Svoboda, H.D. Winkler, J. Zietlow; Organic compounds in precipitation Chemosphere 21 (1990), S. 1037 - 1061
- /18/ M. Stähler; Niederschlagsmonitoring im Land Brandenburg; Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 45 (1993), S. 32 - 36
- /19/ A. Geißler, H.F. Schöler; Eintrag von Pestiziden und Nitrophenolen mit dem Niederschlag im Rhein/Sieg-Gebiet; Vom Wasser 80 (1993), S. 357 - 370
- /20/ D.L. Leister et al.; Atmospheric deposition of organic pollutants to the Cheasapeake Bay; Atmos. Environ. 28 (1994), S. 310 - 318
- /21/ W.M. Murray et al.; Evaluation of a precipitation collector for PCB analysis; Atmos. Environ. 26 (1992), S. 1097 - 1101
- /22/ K. Kawamura et al.; Organic compounds in the rainwater of Los Angeles; Environ. Sci. Technol. 17 (1983), S. 497 - 501
- /23/ C.N. Hewitt; The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway; Atmos. Environ. 25 (1991), S. 979 - 983
- /24/ M.S. McLachlan, M. Horstmann, J. Towara; Immissionsmessungen polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in ausgewählten Gebieten Deutschlands; Zwischenbericht zum Forschungsvorhaben des UBA, März 1995
- /25/ R. Jaffe et al.; Organic compounds and heavy metals in the atmosphere of the city of Caracas; Water, Air and Soil Pollution 71 (1993), S. 315 - 329
- /26/ J.C. Duinker; Errichtung von Meßstationen und Untersuchung des atmosphärischen Schadstoffeintrages in Nord- und Ostsee; Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht FKZ 104 02 582, März 1995
- /27/ F. Bouchertall; Automated rain sampler to study the chemical composition of

- precipitation; Staub-Reinhaltung der Luft  
50 (1990), S. 157 - 159
- /28/ NORDUM Institut für Umwelt und Analytik  
GmbH, Kessin / Rostock; Bestimmung von  
ausgewählten Organochlorpestiziden und  
PCB im Niederschlag zur Erfüllung von  
Verpflichtungen aufgrund der PARCOM-  
und HELCOM - Vereinbarung; Bericht an  
das UBA, März 1995
- /29/ T. Berg, A.-G. Hjellbrekke, j.E.Skjelmoen;  
Heavy metals and POPs within the ECE  
region; NILU Norwegian Institute for Air  
Research July 1996; EMEP / CCC Report  
8/96
- /30/ D.A. Lane; On the spatial and temporal  
variations in atmospheric concentrations of  
hexachlorobenzene and  
hexachlorocyclohexane isomers at several  
locations in the province of Ontario;  
Atmos. Environ. 26A (1992), S. 31 - 42
- /31/ E.Atlas; Global transport of organic  
pollutants: Ambient concentrations in the  
remote marine atmosphere; Science 211  
(1981), S. 163 - 165
- /32/ D.I. Welch, C.D. Watts; Collection and  
identification of trace organic compounds  
in atmospheric deposition from a semi-  
rural site in the U.K.; Intern. J. Environ.  
Anal. Chem. 38 (1990), S. 185 - 198
- /33/ G. Lunde, J. Gether, N. Gjøs, M.-B. Stobet  
Lande; Organic micropollutants in  
precipitation in Norway; Atmos. Environ.  
11 (1977), S. 1007 - 1014
- /34/ S. Fingler, B. Tkalcevic, Z. Fröbe, V.  
Drevenkar; Analysis of Polychlorinated  
Biphenyls, Organochlorine Pesticides and  
Chlorophenols in Rain and Snow; Analyst  
119 (1994), S. 1135 - 1140
- /35/ K. Kawamura, I.R. Kaplan; Compositional  
change of organic matter in rainwater  
during precipitation events, Atmos.  
Environ. 20 (1986), S. 527 - 535
- /36/ C. Leuenberger, J. Czuzuwa, J. Tremp  
und W. Giger; Atmospheric occurrence of  
phytotoxic pollutants, Chemosphere 17  
(1988), S. 511 - 513
- /37/ R. Schleyer, J. Fillibeck, J. Hammer und  
B. Raffius; Beeinflussung der
- Grundwasserqualität durch Deposition  
organischer Stoffe aus der Atmosphäre,  
Umweltforschungsplan des  
Bundesministers für Umwelt, Naturschutz  
und Reaktorsicherheit, im Auftrag des  
UBA, Forschungsbericht Wasser  
10202626, März 1996

**Verwendete Abkürzungen**

|          |   |
|----------|---|
| AMAP     | Arctic Monitoring and Assessment Programme  |
| EMEP     | European Monitoring and Evaluation Programme; (Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants) |
| EMEP-CCC | Chemical Coordinating Centre, Lillistrom, Norwegen  |
| HELCOM   | Helsinki Commission - Baltic Marine Environment Protection Commission   |
| LRTAP    | Convention on Long-range Transboundary Air Pollution  |
| OSPARCOM | Oslo and Paris Convention for the prevention of marine pollution  |
| INPUT    | Working Group on Inputs for the Prevention of Marine Pollution  |
| PARCOM   | Paris Commission-convention for the Prevention of Marine Pollution from Land Based Sources.   |
| ATMOS    | Working Group on the Atmospheric Input of Pollutants to Convention Waters   |
| PWG/POPs | Preparatory Working Group on Persistent Organic Pollutants  |
| UN ECE   | United Nations Economic Commission for Europe   |

# MCLACHLAN: Sammelmethoden für die Bestimmung des Eintrags organischer Spurenstoffen in Böden

## 1 Einführung

Viele organische Schadstoffe werden in die Luft emittiert, in der Atmosphäre über weite Strecken transportiert und so in der Umwelt verteilt. Der Eintrag dieser atmosphärischen Schadstoffe in den Boden ist aus zweierlei Hinsicht wichtig: erstens, dies kann eine Gefährdung für das Schutzgut Boden darstellen; zweitens, der Boden ist oft die Hauptsenke für Schadstoffe im terrestrischen Ökosystem, und dieser Eintrag kann eine langfristige Entlastung anderer Umweltkompartimente bedeuten.

Um die Bedeutung dieses Prozesses abschätzen zu können ist es erforderlich, den Eintrag messtechnisch zu erfassen. Messungen können helfen, die Gefährdung des Bodens zu ermitteln. Für die Verbindungen, für die der Boden eine Hauptsenke ist, kann der zeitliche Verlauf des Eintrags die zeitliche Entwicklung der Emissionen wiedergeben sowie weitere Aussagen über z.B. Ferntransport ermöglichen. Am wichtigsten ist aber, daß die Ermittlung des Eintrags die Möglichkeit eröffnet, ein grundsätzliches Verständnis für die Mechanismen des Depositionsprozesses zu gewinnen, damit in Zukunft der Eintrag z.B. aus Emissionsdaten vorhergesagt werden kann bzw. aus einfacher zu bestimmenden

Parametern wie der Immissionskonzentration der Schadstoffe zuverlässig berechnet werden kann.

Der folgende Beitrag versucht, einen kurzen, allgemein verständlichen und eher qualitativen Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der Bestimmung des atmosphärischen Eintrags organischer Schadstoffe in Böden zu geben. Er beginnt mit einer Übersicht über die verschiedenen Eintragsmechanismen und deren Abhängigkeit von den physikochemischen Eigenschaften der Verbindungen. Es folgt eine Beschreibung der möglichen Methoden, die unterschiedlichen Depositionsformen zu quantifizieren. Dann wird kurz auf den Einfluß von Vegetation auf den Schadstoffeintrag in Böden eingegangen, bevor die praktischen Anforderungen an die Sammelmethoden erläutert werden. Zum Schluß werden die besonderen Probleme angesprochen, die mit einer Verlängerung des Meßzeitraums verbunden sind.

## 2 Depositionsformen

Man kann zwischen drei Formen atmosphärischer **Deposition** unterscheiden:

- trockene gasförmige Deposition
- trockene, an Partikel gebundene Deposition
- nasse Deposition

**Trockene gasförmige Deposition** erfolgt durch die Diffusion von gasförmiger Substanz aus der Atmosphäre an die Bodenoberfläche.

**Trockene, an Partikel gebundene Deposition** betrifft Verbindungen, die in der

Atmosphäre sorbiert an Partikeln vorliegen. Wenn diese Partikel deponiert werden, werden die Spurenstoffe mitdeponiert. Drei Mechanismen für die trockene Deposition von atmosphärischen Partikeln werden üblicherweise definiert. Welcher Mechanismus für einen bestimmten Partikel zutrifft hängt vor allem von der Partikelgröße ab. Sehr kleine Partikel (mit aerodynamischen Durchmessern  $d_{ae} < \text{etwa } 0,2 \mu\text{m}$ , die Grenzen verschieben sich je nach Turbulenz und Partikeldichte) werden vorwiegend durch Diffusion deponiert, während große Partikel ( $d_{ae} > \text{etwa } 10 \mu\text{m}$ ) vor allem durch Sedimentation eingetragen werden. Die Deposition von Partikeln mittlerer Größe ( $0,2 < d_{ae} < 10 \mu\text{m}$ ) ist langsamer als für die größeren und kleineren Partikel. Hier spielt Impaktion, d.h. die Abscheidung von Partikeln aufgrund ihrer Trägheit in der turbulenten Strömung nahe der Bodenoberfläche, die Hauptrolle (Sehmel, 1980).

**Nasse Deposition** bezieht sich auf den Stoffeintrag durch wässrige Niederschläge, wie Regen, Schnee, Hagel oder Nebel. Es ist hier nützlich, zwischen gelöster und an Partikel gebundener Deposition zu differenzieren. Die Substanzen können sich entweder aus der Gasphase im Niederschlag gelöst haben, oder sie können an atmosphärischen Partikel sorbiert gewesen sein, die vom Niederschlag mitgerissen wurden.

Welche dieser Depositionsformen ausschlaggebend für den Stoffeintrag in den Boden ist, hängt entscheidend von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindung ab. Leichtflüchtige Substanzen liegen vorwiegend gasförmig in der Atmosphäre vor und neigen stark zu

trockener gasförmiger Deposition, während schwerflüchtige Verbindungen stark an Partikel sorbieren und mit diesen deponieren. Ähnlich werden hydrophile Substanzen im Vergleich zu hydrophoben verstärkt gelöst in nasse Deposition eingetragen.

Um diese Beziehungen quantitativ zu beschreiben, kann man einfache Modellvorstellungen benutzen, um eine Gleichung für jede Depositionsform zu erstellen. Die trockene gasförmige Deposition wird als Produkt der gasförmigen Konzentration und einer durchschnittlichen Depositionsgeschwindigkeit beschrieben. Eine ähnliche Gleichung gilt für die trockene, an Partikel gebundene Deposition, aber hier wird die gasförmige Konzentration mit einem Partikel/Gas-Verteilungskoeffizienten multipliziert, um die an Partikel gebundene Konzentration zu erhalten, die dann mit einer Depositionsgeschwindigkeit multipliziert wird. Für die nasse gelöste Deposition wird die gasförmige Konzentration durch den Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten dividiert, um die Konzentration im Niederschlag zu erhalten, die dann mit der Niederschlagsrate multipliziert wird. Die nasse, an Partikel gebundene Deposition ermittelt man mit Hilfe des Auswaschverhältnisses, dem Verhältnis zwischen dem Volumen eines Regentropfens und dem Luftvolumen, aus dem der Regentropfen auf seinem Weg zum Boden die atmosphärischen Partikel "auswäscht".

$$\text{Trocken (gasförmig)} = V_G C_G \quad (1)$$

$V_G$  - gasförmige Depositionsgeschwindigkeit ( $\text{m h}^{-1}$ )

$C_G$  - gasförmige Konzentration ( $\text{mol m}^{-3}$ )

**Trocken (an Partikel gebunden) =  $V_P K_{PG} C_G$  (2)**

$V_P$  - partikelgeb. Depositionsgeschwindigkeit (m h<sup>-1</sup>)  
 $K_{PG}$  - Partikel/Gas-Verteilungskoeffizient (dimensionslos)

**Naß (gelöst) =  $(V_N / K_{GW}) C_G$  (3)**

$V_N$  - Nasse Depositionsgeschwindigkeit (m h<sup>-1</sup>)  
 $K_{GW}$  - Gas/Wasser-Verteilungskoeffizient (1/dimensionslose Henry Konstante)

**Naß (an Partikel gebunden) =  $V_N W K_{PG} C_G$  (4)**

$W$  - Auswaschverhältnis

So erhält man vier Gleichungen, die alle eine Funktion der gasförmigen Konzentration in der Atmosphäre sind. Dies erlaubt einen direkten Vergleich des relativen Beitrags der verschiedenen Depositionsformen in Abhängigkeit der zwei in den Gleichungen vorkommenden physikalisch-chemischen Eigenschaften: der Partikel/Gas- und Gas/Wasser-Verteilungskoeffizienten.

Abbildung 1 zeigt so einen Vergleich unter Annahme von Koeffizienten, die den Depositionsbedingungen in Bayreuth entsprechen:

$V_G = 2 \text{ m h}^{-1}$  (Schröder et al., 1997);

$V_P = 1 \text{ m h}^{-1}$  (Schröder et al., 1997);

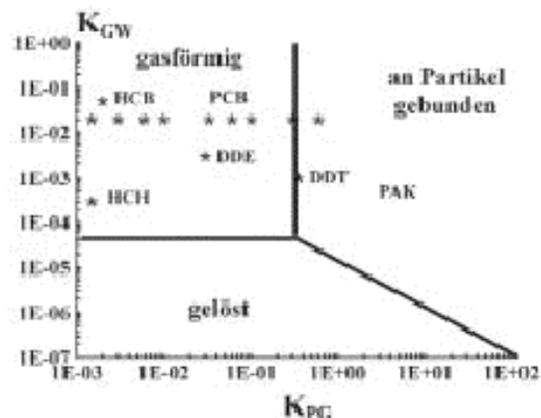
$V_N = 0,00008 \text{ m h}^{-1}$  (700 mm y<sup>-1</sup>);

$W = 68.000$  (Pfitzenmaier, 1997).

In der Abbildung sind drei Bereiche dargestellt, in denen jeweils gasförmige, gelöste oder an Partikel gebundene Deposition den Gesamteintrag in den Boden dominieren. Die trockene und die nasse, an Partikel gebundene Depositionen sind zusammengefaßt, da beide die gleiche Abhängigkeit von  $K_{PG}$  zeigen. Der nasse Anteil überwiegt, mit etwa 85% an der gesamten, an Partikel gebundenen Deposition.

Weiterhin sind in Abbildung 1 einige "Priority Pollutants" eingetragen. Man sieht, daß in vielen Fällen die trockene gasförmige Deposition ausschlaggebend ist. Bei manchen Substanzen wie z.B. den meisten PAK spielt dagegen der an Partikel gebundene Eintrag die Hauptrolle. Die gelöste Deposition ist nur bei sehr wasserlöslichen Verbindungen wie Säuren dominant.

**Abbildung 1 Darstellung der Hauptform des Eintrages eines organischen Schadstoffs in einen unbewachsenen Boden als Funktion seiner Gas/Wasser- und Partikel/Gas-Verteilungskoeffizienten**



### 3 Methoden zur Bestimmung des Eintrags

Aus der bisherigen Diskussion wurde klar, daß der Eintrag eines Stoffes in den Boden auf ganz unterschiedlichen Wegen erfolgen kann, und daß daher je nach Substanz ganz unterschiedliche Anforderungen an das Sammelverfahren gestellt werden müssen. Im folgenden wird der Frage nachgegangen, welche Depositionsformen von den gängigen Sammlerverfahren annähernd repräsentativ erfaßt werden, und wie man sonst den Eintrag in den Boden messen könnte.

#### 3.1 "Bulk Deposition" Sammler

"Bulk Deposition" Sammler ist ein Sammelbegriff für Sammler, die aus einem offenen Sammelgefäß bestehen, das sowohl bei nasser als auch bei trockener Witterung exponiert wird. Obwohl der Begriff Gesamt- (total) Depositionssammler auch Verwendung findet, ist dieser irreführend (s. unten). Der englische Begriff "Bulk" impliziert dagegen nicht die vollständige Erfassung aller Deposition und wird daher hier bevorzugt.

Zu diesem Sammlertyp gehören Staubniederschlagssammler wie die im VDI 2119 beschriebenen Löbner-Liesegang- (ein Trichter/Flasche-System) und Bergerhof- (ein Glaszylinder) Methoden sowie umgedrehte Frisbeescheiben und weitere Topf- und Trichter/Flasche-Geometrien. Sie werden in der Regel über längere Zeiträume (oft einen Monat) exponiert.

Diese Sammler sind vor allem geeignet, sedimentative Deposition zu sammeln, sowohl naß als auch trocken. Sie sind aber nicht geeignet, den gasförmigen Eintrag

oder trockenen, an Partikel gebundenen Eintrag in Böden durch Diffusion oder Impaktion zu erfassen.

Gasförmige Deposition von organischen Spurenstoffen hängt entscheidend von den Adsorptionseigenschaften des Bodens ab, die wiederum eine komplizierte Funktion von Temperatur, Bodenfeuchte und Bodenzusammensetzung sind (Hippelein, 1996). Diese Eigenschaften werden nicht durch "Bulk Deposition" Sammler simuliert (s. 3.3).

Die Deposition von Partikeln durch Diffusion und Impaktion wird durch die Rauigkeit der Rezeptoroberfläche gesteuert. Diese variiert mit Bodentyp, Standort und Jahreszeit. Da diese Variabilität durch "Bulk Deposition" Sammler nicht nachvollzogen werden kann, ist diese Sammelmethode nicht geeignet, Stoffeintrag in Böden durch Diffusion und Impaktion von Partikeln zu quantifizieren. Dieses Defizit ist aber vermutlich weniger problematisch als das letztgenannte. Wie oben erwähnt ist bei typischer deutscher Witterung der trockene, an Partikel gebundene Eintrag weitaus geringer als der nasse. Es wurde ferner für polychlorierte Dibenz-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) gezeigt, daß Impaktion und Diffusion nur einen kleinen Anteil (etwa ein Drittel) der gesamten trockenen, an Partikel gebundenen Deposition ausmachen (Schröder et al., 1997), obwohl PCDD/F bevorzugt an kleine Partikel gebunden sind (Kaupp et al., 1993). Insofern tragen diese Depositionsformen wahrscheinlich nur ganz wenig zum Gesamteintrag in den Boden bei.

Zusammengefaßt, aus Sicht der Sammeleigenschaften, sind die "Bulk Deposition" Sammler grundsätzlich

geeignet, den Eintrag in Böden für die Stoffe zu bestimmen, die vorwiegend gelöst oder an Partikel gebundenen deponiert werden (Substanzen aus den unteren und rechten Segmenten in Abbildung 1). Diese Sammler sind jedoch nicht für Substanzen geeignet, die vorwiegend gasförmig eingetragen werden (aus dem linken Segment in Abbildung 1).

### 3.2 "Wet-only/Dry-only" Sammler

Diese Sammler sind vom Sammelprinzip ähnlich den "Bulk Deposition" Sammlern. Sie bestehen aus oben offenen Gefäßen, die der Atmosphäre ausgesetzt werden. Der Unterschied zu den "Bulk Deposition" Sammlern besteht darin, daß sie eine Abdeckung besitzen, die entweder bei Regen oder in der Abwesenheit von Regen geschlossen ist. Daher sind die Sammeleigenschaften dieser Sammler ähnlich denen der "Bulk Deposition" Sammler. "Wet-only/Dry-only" Sammler sind prinzipiell für Substanzen geeignet, die vorwiegend gelöst oder an Partikel gebunden in den Boden eingetragen werden, nicht aber für Verbindungen, die vor allem gasförmig deponiert werden. Der kombinierte "Wet-only/Dry-only" Sammler bietet den zusätzlichen Vorteil, zwischen nasser und trockener Deposition unterscheiden zu können. Dies kann für manche Anwendungen sehr hilfreich sein.

### 3.3 Messung der Deposition gasförmig eingetragener Substanzen

Die gängigen Methoden der Sammlung von atmosphärischer Deposition sind nicht geeignet, den Eintrag von denjenigen Substanzen in Böden zu quantifizieren, die

vorwiegend **gasförmig** eingetragen werden. Dazu gehören viele der aus Sicht des Bodenschutzes wichtigsten organischen Verbindungen atmosphärischer Herkunft wie zum Beispiel die polychlorierten Biphenyle (PCB) (s. Abbildung 1). Es gibt keine Methode, die gasförmige Deposition direkt zu messen. Die Bestimmung kann nur indirekt erfolgen, und dafür ist ein Verständnis des Depositionsprozesses erforderlich.

Die gasförmige Deposition ist ein diffusiver Prozeß und beschreibt den Nettotransport von der Atmosphäre in den Boden. Es ist wichtig festzuhalten, daß diffusiver Transport zwischen zwei Phasen grundsätzlich ständig in beiden Richtungen stattfindet. Von Interesse ist aber der Nettotransport, und der hängt von dem Gradienten des chemischen Potentials zwischen den zwei Phasen ab. Ist das chemische Potential gleich, dann sind Boden und Atmosphäre im Gleichgewicht, und es findet kein Nettotransport statt. Dieser Zustand wird durch einen Verteilungskoeffizienten  $K_{BL}$  beschrieben. Wenn der Quotient der Boden- und Luftkonzentrationen ( $C_B$  und  $C_L$ ) dem Verteilungskoeffizienten gleich, dann sind die zwei Phasen im Gleichgewicht und es gibt weder einen Nettoeintrag noch einen Nettoaustrag:

$$K_{BL} = C_{BG} / C_{LG} \quad (5)$$

wo  $C_{BG}$  und  $C_{LG}$  im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen werden. Ist in der Umwelt  $C_B / C_L$  größer als  $K_{BL}$ , dann gibt es einen Nettoeintrag aus der Luft in den Boden. Der Depositionsfluß  $N$  ist dann direkt proportional zu dem Abstand des Systems von Gleichgewicht und kann über

das 1. Ficksche Gesetz wie folgt beschrieben werden:

$$N = k A (C_L - C_B/K_{BL}) \text{ mol h}^{-1} \quad (6)$$

Hier ist  $C_B/K_{BL}$  die Konzentration, die die Luft haben müßte, um im Gleichgewicht mit dem Boden zu stehen.  $(C_L - C_B/K_{BL})$  ist dann der Unterschied zwischen dieser Gleichgewichtskonzentration und der vorliegenden Luftkonzentration; dies ist der Abstand des Systems vom Gleichgewicht.  $A$  ( $\text{m}^2$ ) ist die Oberfläche des Bodens, und  $k$  ( $\text{m h}^{-1}$ ) ist ein Massentransferkoeffizient, die man als die Geschwindigkeit verstehen kann, mit der die Substanz die Grenzfläche Luft/Boden überwindet.

Aus Gleichung 6 ist ersichtlich, daß man neben der Oberfläche vier Parameter kennen muß, um den Depositionsfluß berechnen zu können: die Luftkonzentration, die Bodenkonzentration, den Verteilungskoeffizienten und den Massentransferkoeffizienten. Dies macht die Bestimmung der trockenen gasförmigen Deposition sehr schwierig. Es gibt aber zwei Sonderfälle, die einfacher zu beschreiben sind:

I schnelle Austauschkinetik, der Boden ist im Gleichgewicht mit der Atmosphäre

Für eine flüchtige Verbindung mit einem relativ niedrigen  $K_{BL}$ -Wert wie z.B. einen monoaromatischen Kohlenwasserstoff kann ein Gleichgewicht zwischen Luft und Boden schnell erreicht werden. In diesem Fall ist der gasförmige Eintrag null und Gleichung 6 reduziert sich auf

$$C_B = K_{BL} C_L \quad (7)$$

Solange  $K_{BL}$  und  $C_L$  konstant sind und es keine anderen Stoffeinträge in den oder Stoffausträge aus dem Boden gibt, bleibt die Bodenbelastung konstant. Wenn aber einer dieser Parameter sich ändert, gerät das System wieder in Ungleichgewicht.

Obwohl kein Eintrag in den Boden stattfindet, ist dieser Sonderfall trotzdem aus Sicht des Bodenschutzes sehr wichtig. Die Gleichung beschreibt, was eine gegebene Immissionsbelastung an Bodenbelastung hervorruft. Diese ist der Ausgangspunkt für die Beurteilung der Bodengefährdung.

II der Boden ist sehr weit von einem Gleichgewicht mit der Luft

Diesen Zustand erwartet man bei Verbindungen mit hohen  $K_{BL}$ -Werte (z.B. PCDD/F) und bei plötzlichen Anstiegen der Immissionsbelastung. In diesem Fall kann man  $C_B/K_{BL}$  vernachlässigen, und Gleichung 1 wird

$$N = k A C_L \quad (8)$$

Der Substanzfluß ist jetzt unabhängig von dem Verteilungskoeffizienten und hängt nur noch von dem Massentransferkoeffizienten  $k$  und der Luftkonzentration  $C_L$  ab.

Mit der Zeit wird aber  $C_B$  steigen, und eventuell wird  $C_B/K_{BL}$  nicht mehr vernachlässigbar. Dies ist zum Beispiel bei PCB in den westlichen Industrieländern schon längst der Fall. Die Verhältnisse haben sich sogar umgedreht - die Ausgasung aus dem Boden ist zu einer Hauptquelle für PCB in der Atmosphäre geworden (Manchester-Neesvig und Andren, 1989; McLachlan, 1996). Die Verbindungen, für die dieser Sonderfall über

längere Zeit zutrifft, sind meistens so schwerflüchtig, daß sie vorwiegend an Partikel gebunden eingetragen werden, und folglich ist der gasförmige Eintrag zweitrangig.

Diese zwei Sonderfälle sind von begrenzter Relevanz für den Bodenschutz. Die meisten Verbindungen von Interesse, die gasförmig eingetragen werden, sind mittelflüchtig und verhalten sich irgendwo zwischen den beiden Grenzfällen. Für die Beschreibung des Eintrags dieser Stoffe sind alle vier Unbekannten in Gleichung 6 notwendig. Davon läßt sich die gasförmige Luftkonzentration am ehesten messen. Bei der Bodenkonzentration kann die Bestimmung etwas schwieriger sein. Benötigt wird die Konzentration im Oberflächenboden. Diese Konzentration kann aber anders sein als die Konzentration wenige Millimeter unterhalb der Oberfläche. Bei manchen Verbindungen ist der Massentransferkoeffizient von der Luft zur Bodenoberfläche höher als der Massentransferkoeffizient von der Bodenoberfläche in tiefere Bodenschichten (für eine ausführliche Beschreibung von Massentransferkoeffizienten in Boden s. Jury et al, 1983; 1984a,b,c). In diesem Fall kann sich die Substanz an der Oberfläche stauen. Der Eintrag geht zurück, da  $C_B$  oberflächlich steigt, obwohl die Konzentration in den tieferen Bodenschichten wenig oder kaum ansteigt. Die entscheidende Konzentration in der dünnen Oberflächenschicht läßt sich aber schwer bestimmen, da die Gewinnung einer repräsentativen Probe schwierig ist.

Der Boden/Luft-Verteilungskoeffizient beschreibt einen Gleichgewichtszustand und muß unter kontrollierten Bedingungen im Labor bestimmt werden. Es gibt bisher

wenig Messungen. Chiou und Shoup (1985) haben  $K_{BL}$ -Werte für flüchtige organische Verbindungen in einem Boden bestimmt. Erst kürzlich wurde eine Methode entwickelt, um  $K_{BL}$ -Werte für mittelflüchtige Substanzen zu bestimmen, und es gibt inzwischen Messungen für Chlorbenzole und PCBs in einem lehmigen Sandboden (Hippelein, 1996). Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, daß  $K_{BL}$  eine sehr starke Funktion von Bodentemperatur und relativer Luftfeuchte ist. Für Tetrachlorbiphenyl zum Beispiel sinkt  $K_{BL}$  um den Faktor 46.000, wenn der Boden von einer Temperatur von 5°C und einer relativen Luftfeuchte von 30 % auf eine Temperatur von 60°C und einer relativen Luftfeuchte von 100 % erwärmt bzw. befeuchtet wird. Da die Temperatur- und Luftfeuchtedynamik an der Bodenoberfläche sehr ausgeprägt ist, insbesondere im Sommer, haben diese Umweltparameter einen starken Einfluß auf den gasförmigen Austausch.

Der Massentransferkoeffizient  $k$  beschreibt die Geschwindigkeit, mit der die Schadstoffe aus der Luft an die Bodenoberfläche transportiert werden. Dieser ist ein mikrometeorologische Größe, die aus zwei Komponenten besteht: einer turbulenten Komponente, die den turbulenten Transport von der freien Atmosphäre bis zu einer postulierten laminaren Luftgrenzschicht oberhalb des Bodens beschreibt, und einer laminaren Komponente, die die Diffusion durch diese laminare Grenzschicht beschreibt. Der Massentransferkoeffizient ist zeitlich und räumlich sehr variabel. Er kann nicht direkt gemessen werden, sondern wird mit mikrometeorologischen Methoden oder mit Modellen abgeschätzt (s. z.B. Peters, 1996).

Es stellt sich die Frage nach dem möglichen Nutzen von Passivsammlern, um den gasförmigen Eintrag in Böden abzuschätzen. Zuerst muß zwischen zwei Arten von Passivsammlern differenziert werden. Es gibt Passivsammler, die schnell ein Gleichgewicht mit der umgebenden Luft erreichen. Dies entspricht dem oben diskutierten Sonderfall I für den Eintrag in Böden. Die Konzentration in dem Sammler ist gleich dem Produkt eines Verteilungskoeffizienten und der gasförmigen Luftkonzentration, solange diese relativ konstant sind. Die zweite Art von Passivsammler ist die, die ständig akkumuliert und nie ein Gleichgewicht annähert. Dies entspricht dem Sonderfall II. Die Sammlerkonzentration ist gleich dem Zeitintegral von  $(k_s \cdot A \cdot C_L)$ , wo  $k_s$  der Massentransferkoeffizient für den Sammler ist.

Was bieten diese zwei Arten von Passivsammler in Hinblick auf die Quantifizierung des gasförmigen Eintrags in den Boden? Der erste Sammlertyp (der Gleichgewichtssammler) könnte die Belastung des Bodens mit leichtflüchtigen Schadstoffen wiedergeben, die annähernd im Gleichgewicht mit der Luft stehen. Dies würde voraussetzen, daß die Beziehung zwischen  $K_{BL}$  und dem Sammler/Luft-Verteilungskoeffizienten  $K_{SL}$  bekannt ist, und ferner, daß beide ( $K_{BL}$  und  $K_{SL}$ ) auf ähnliche Art und Weise auf Veränderungen der Umweltbedingungen (z.B. Luft und relative Luftfeuchte) reagieren. Da sehr wenig über die Variabilität von  $K_{BL}$  zwischen verschiedenen Böden bekannt ist, müßte der Passivsammler vorerst für jeden Boden neu kalibriert werden. In Anbetracht der Tatsache, daß der Eintrag flüchtiger

Verbindungen aus der Atmosphäre in den Boden in der Regel für den Bodenschutz von untergeordneter Bedeutung ist, ist dieser Ansatz wenig attraktiv.

Der zweite Sammlertyp (der Akkumulationssammler) bietet andere Möglichkeiten. Erstens könnte die mittlere gasförmige Luftkonzentration über einen längeren Zeitraum bestimmt werden (dies setzt einen konstanten  $k_s$ -Wert voraus). Damit ist das Problem der anderen drei Unbekannten in Gleichung 6 aber nicht gelöst. Weitaus nützlicher wäre ein Sammler, dessen  $k$ -Wert sich ähnlich verhält wie der  $k$ -Wert des Bodens. Dann könnte man nach entsprechender Eichung den Eintrag von Substanzen, die zum Sonderfall II oben gehören, quantifizieren. Der  $k$ -Wert dieses Sammlers müßte ähnlich auf Änderungen der Windgeschwindigkeit, Stabilität und Einstrahlung reagieren wie der  $k$ -Wert des Bodens. Dies ist sehr viel verlangt, und momentan ist eine solche Entwicklung nicht in Sicht.

Für die Bestimmung des gasförmigen Eintrags wird daher ein anderer Ansatz gebraucht, der Messungen mit mathematischen Modellen kombiniert. Gemessen werden müßte die gasförmige Luftkonzentration, entweder direkt oder mit Passivsammler. Weitere Informationen über die Wetterbedingungen wären erforderlich, um erstens die Temperatur und relative Luftfeuchte der Bodenoberfläche abschätzen zu können, und zweitens über mikrometeorologische Methoden  $k$  zu berechnen. Ebenso müßte die Belastung der Bodenoberfläche zu einem Zeitpunkt ermittelt werden. Dann wäre es möglich, den gasförmigen Eintrag mit Hilfe eines mathematischen Modells zu berechnen.

Die Verwirklichung dieser Vision setzt aber Kenntnisse über die Boden/Luft-Verteilungskoeffizienten und den Schadstofftransport in den obersten mm des Bodens voraus, die erst noch gewonnen werden müssen.

### 3.4 Zusammenfassung

„Bulk Deposition“ Sammler und „Wet-only/Dry-only“ Sammler sind prinzipiell geeignet, um den Eintrag derjenigen Substanzen in Böden zu quantifizieren, die vorwiegend naß oder durch Partikelsedimentation deponiert werden. Sie sind aber nicht geeignet, um den Eintrag vorwiegend gasförmig deponierter Verbindungen zu bestimmen. Dazu gehören viele Priority Pollutants wie PCB und eine Reihe von Chlorpestiziden. Der Eintrag dieser Substanzen kann voraussichtlich nur über eine Kombination von Messungen und Modellen erfolgen. Für diesen Ansatz fehlen jedoch noch wichtige Grundkenntnisse.

## 4 Der Einfluß von Vegetation auf den Eintrag organischer Schadstoffe in Böden

Es ist seit langem bekannt, insbesondere aus der Waldschadensforschung, daß **Vegetation** den Eintrag von anorganischen Luftschadstoffen in den Boden begünstigt. Inzwischen wurde dies auch für organische Schadstoffe am Beispiel der PCDD/F bewiesen. Parallele Depositionsmessungen unter einem 80. jährigen Fichtenbestand und auf einer benachbarten Lichtung in der Nähe von Bayreuth zeigten, daß die Jahresdeposition der tetrachlorierten Dibenzofurane (Cl<sub>4</sub>DF) um das 5-fache höher war, als in der Lichtung (Horstmann

und McLachlan, 1996). Dies wurde erklärt durch gasförmige Deposition dieser Stoffe auf den Nadeln und deren anschließende Deposition auf den Forstboden durch eine Kombination von Nadelfall und Nadelwachserosion. Die Deposition der fast ausschließlich an Partikel gebundenen höher chlorierten PCDD/F war dagegen im Wald nicht erhöht, obwohl der Wald als „Partikelfilter“ gilt (Jonas et al., 1985). Dies ist auf die bevorzugte nasse Deposition der Schadstoffe an diesem Standort zurückzuführen. Obwohl die trockene, an Partikel gebundene Deposition auf den Wald wahrscheinlich höher war, wurde dieser zusätzliche Eintrag durch die unverändert hohe nasse, an Partikel gebundene Deposition überlagert.

Diese Ergebnisse stimmen mit Messungen der PCDD/F-Bodenbelastung in Baden-Württemberg überein. Hagenmaier und Krauß (1993) untersuchten mehr als jeweils 100 Forst- und landwirtschaftliche Böden und stellten im Durchschnitt dreimal höhere Konzentrationen (auf m<sup>2</sup> Boden bezogen) im Forstboden fest. Ferner hatten die PCDD/F-Homologenprofile in Forstböden deutlich höhere Anteile der leichter flüchtigen PCDD/F als die landwirtschaftlichen Böden. Diese Autoren stellten fest, daß sich etwa 65 % der PCDD/F (in Toxizitätsäquivalenten ausgedrückt) in Baden-Württemberg in Forstböden befinden, obwohl nur etwa 40 % des Landes bewaldet ist. Nach unserer Berechnung mit diesen Daten müßte der Anteil für die Cl<sub>4</sub>DD bei 85 % liegen.

Somit ist klar, daß Vegetation einen ganz wichtigen Einfluß auf den Eintrag organischer Schadstoffe in Böden haben kann. Dieser betrifft vor allem den „gasförmigen“ Eintrag, und führt dazu, daß

Verbindungen, die sonst hauptsächlich an Partikel gebunden eingetragen werden, auf Vegetationsbestände vorwiegend gasförmig deponiert werden. Anders ausgedrückt, die Trennlinie zwischen gasförmiger und an Partikel gebundener Deposition in Abbildung 1 wird nach rechts verschoben.

Dieser Filtereffekt der Vegetation betrifft vor allem die mittelflüchtigen Substanzen, die ziemlich nah an dieser Trennlinie liegen. Für die noch flüchtigeren Verbindungen ist die Aufnahmekapazität der Vegetation begrenzt, und der gasförmige Eintrag in den Boden wird nicht wesentlich erhöht. Für die betroffenen Verbindungen in der Nähe der Trennlinie wie die PCB, niederchlorierten PCDD/F und 3- bis 4-Ring PAK ist der Filtereffekt der Vegetation aber entscheidend.

Vegetation kann auch zu einer Verminderung des Schadstoffeintrags in den Boden führen, z.B. wenn in der Landwirtschaft die Vegetation, die den Boden vor Schadstoffen geschützt hat, samt angereicherter Schadstoffe geerntet wird. Diese positive Wirkung für den Bodenschutz geht natürlich zu Lasten der Futter- und Lebensmittelbelastung.

Trotz der Bedeutung von Vegetation für den Eintrag wichtiger organischer Schadstoffe in Böden, ist sehr wenig über diesen Transportweg bekannt.

## **5 Meßtechnische Anforderungen an Sammelverfahren**

In Anbetracht der Tatsache, daß derzeit der Eintrag in den Boden nur für diejenigen Substanzen direkt gemessen werden kann,

die vorwiegend naß oder an Partikel gebunden eingetragen werden, wird sich dieser Abschnitt nur mit Sammelverfahren für diese Depositionsformen beschäftigen, d.h. mit "Bulk Deposition" und "Wet-only/Dry-only" Sammlern. Dabei gilt es, die wichtigsten **meßtechnischen Anforderungen an diese Sammelverfahren** zu definieren und zu diskutieren.

### **5.1 Sammeleffektivität**

Der Sammler muß die Depositionsformen, die er bestimmen soll, möglichst vollständig erfassen.

Trotz der grundsätzlichen Eignung von "Bulk Deposition" Sammlern zur Quantifizierung sedimentativer Einträge, besitzt diese Methode auch Schwächen. Die Sammler werden in der Regel in zwei Meter Höhe aufgestellt, um eine Verunreinigung der Probe durch Boden zu verhindern. Bei Wind verursacht der exponierte Sammlerkörper erhöhte Luftgeschwindigkeiten oberhalb der Sammleröffnung. Dies hat eine verminderte Sammlereffektivität zur Folge; ein Teil des Niederschlags wird über die Öffnung hinweg geweht (Hall et al., 1993a,b). Freilandvergleiche von "Bulk Deposition" Sammlern mit in dem Boden eingegrabenen Niederschlagssammlern haben Minderbefunde vom erfassten Regen im "Bulk Deposition" Sammler von 1-23% ergeben. Am schlechtesten haben die "Bulk Deposition" Sammler an windigen Standorten abgeschnitten, während die Sammler an einigermaßen geschützten Standorten ganz gute Ergebnisse zeigten (Hall et al., 1993a).

Weitaus problematischer ist die Sammlung von Schnee und trockener Deposition. Die

Sammeleffektivität nimmt mit steigender Windgeschwindigkeit sehr schnell ab, und zwar um so schneller je kleiner die Partikel. Schon bei Windgeschwindigkeiten von 2 m/s lag in Windtunnelmessungen die Sammeleffektivität für einen "British Standard" Sammler (ein "Topf-Sammler") unter 30 % für Partikel mit  $d_{ae} = 150 \mu\text{m}$  und um 10 % für Partikel mit  $d_{ae} = 87 \mu\text{m}$  (Hall et al., 1993b).

Um diese Effektivität zu erhöhen wurde die aerodynamische Form der "Bulk Deposition" Sammler optimiert, um die Luftbeschleunigung oberhalb der Sammleröffnung zu minimieren. So entstand der "umgedrehte Frisbeescheibe-Sammler", der bei einer Windgeschwindigkeit von 2 m/s eine Sammeleffektivität für alle Partikelgrößen von über 50% zeigte (Hall et al., 1993b). Dieser Sammler wies allerdings den Nachteil auf, daß die Partikel relativ leicht aus dem Sammler wieder herausgetragen werden. Um dies zu verhindern wurde die Innenfläche der Sammler entweder mit einer adhäsiven Schicht aus Parafinöl überzogen oder mit Schaumstoff ausgekleidet. Interessant bei dieser Entwicklung war auch die Partikelgrößenabhängigkeit der Sammeleffektivität; sie erreichte bei ca  $d_{ae} = 100 \mu\text{m}$  ihr Minimum und nahm dann mit weiter abnehmender Partikelgröße zu. Für Partikel um die  $10 \mu\text{m}$  wurden Sammeleffektivitäten von bis zu 2800 % gemessen! Dies wurde auf den bevorzugten turbulenten Transfer von kleineren Partikeln zurückgeführt. Bei einem Feldvergleich mit "Topf-Sammlern" zeigte der klebrige "Frisbee-Sammler" eine um durchschnittlich 47% höhere Staubausbeute. Dies bedeutet eine bedeutende Steigerung gegenüber traditionellen "Bulk Deposition" Sammlern (Hall et al., 1993b).

Zumindest auf den ersten Blick bieten aerodynamisch optimierte Sammlergeometrien wie der "Frisbee-Sammler" Vorteile bei der Erfassung trockener, an Partikel gebundener Deposition. Dieser Vorteil muß aber im Verhältnis zu der relativen Bedeutung dieser Depositionsform gesetzt werden. Laut der Berechnung für Bayreuth am Anfang dieses Beitrags, trägt die trockene, an Partikel gebundene Deposition nur 15 % zu der gesamten (trockene + nasse), an Partikel gebundene Deposition bei. In diesem Fall ist der zusätzliche Aufwand, eine neue Sammlerform einzusetzen, vielleicht nicht zu rechtfertigen. Auf der anderen Seite, in Ballungsräumen und in der Nähe von Luftemittenten ist in der Regel ein höherer Eintrag sedimentierender Partikel zu erwarten, da emittierte große Partikel vor allem im Nahfeld der Quelle deponiert werden. Insoweit die Schadstoffe an diesen großen Partikeln gebunden sind, wird dies in einem höheren trockenen Schadstofffluß resultieren. Folglich könnte es in diesem Fall von Vorteil sein, einen Sammler mit einer besseren Sammeleffektivität für sedimentierende Partikel einzusetzen (obwohl dies auch Probleme mit sich bringen kann - s. unten).

Es ist auf jeden Fall zu empfehlen, daß sehr exponierte Probenahmestandorte vermieden werden. Man darf aber genausowenig die Sammler in sehr kleinräumig geschützten Lagen aufstellen; die lokale Homogenität der Depositionsbedingungen muß gewährleistet sein.

Auch vor schneereichen Standorten sei gewarnt. Wenn an solchen Standorten gemessen werden muß, dann ist eine

direkte Beprobung des Schnees eine attraktive Alternative zu Depositionssammlern (Marklund et al., 1991). Es stellt sich aber die Frage, wieviel der mit und auf dem Schnee deponierten Substanz tatsächlich in den Boden eingetragen wird, und wieviel mit dem Schmelzwasser über den noch gefrorenen Boden weggespült wird.

## 5.2 Sammeleigenschaften

Es ist wichtig, daß die **Sammeleigenschaften des Sammlers** gut definiert und bekannt sind. Man muß abschätzen können, welche Teile des Gesamteintrags in den Boden mit dem Sammelverfahren erfaßt werden. Dies bedeutet nicht nur, daß die angestrebten Depositionsformen möglichst vollständig erfaßt werden, sondern auch, daß andere nicht repräsentativ erfaßbare Depositionsformen nicht mitgemessen werden.

Dies ist in der Regel nicht leicht. Die "Wet-only" Sammler kommen dieser Vorgabe noch am nächsten. Wie oben diskutiert, ist die Sammeleffektivität des Niederschlags mit "Bulk Deposition" Sammler in der Regel hoch, solange die Meßstelle nicht zu exponiert ist. "Wet-only" Sammler haben aber in der Regel ungünstigere aerodynamische Eigenschaften, was die Sammeleffektivität herabsetzen kann.

Bei Topf- und Trichter/Flasche-"Bulk Deposition" Sammler ist die Erfassung der nassen Deposition gut. Auch die fehlende Erfassung impaktierender und diffundierender Partikel sowie der gasförmigen Deposition tragen zu einer klareren Definition der

Sammeleigenschaften bei (Horstmann und McLachlan, 1997). Bei der Partikelsedimentation ist die Sammeleffektivität dagegen schlecht. Wenn man weiß, daß diese Depositionsform nicht sehr wichtig ist, kann die schlechte Definierbarkeit dieser Sammeleigenschaft ausser acht gelassen werden.

Ganz andere Probleme stellt der "Frisbee-Sammler". Im Gegensatz zu anderen "Bulk Deposition" Sammlern sammelt der "Frisbee-Sammler" sehr viele impaktierende Partikel (daher die Sammeleffektivitäten größer 100 %, die auf die zu erwartende Partikelsedimentation bezogen waren). Für Schadstoffe wie PAK oder PCDD/F, die vorwiegend an kleineren Partikeln vorliegen (Pierce und Katz, 1975; Kaupp et al., 1993), wird der "Frisbee-Sammler" vermutlich höhere Depositionsflüsse ermitteln als topf- oder trichterförmige Sammler. Es stellt sich aber die Frage, ob diese Partikel ähnlich effektiv auf die Bodenoberfläche deponiert werden. Da Partikelimpaktion auch von der Rauigkeit der Bodenoberfläche abhängig ist, ist eine Definition dieser Sammlereigenschaft in Hinblick auf den Substanzeintrag in den Boden problematisch. Zudem besitzt der "klebrige" Frisbee-Sammler durch das Parafinöl auch eine hohe Kapazität, gasförmige Schadstoffe aufzunehmen. Es ist jedoch schwierig, die Adsorption am Parafin in Beziehung zu dem gasförmigen Eintrag in den Boden zu setzen (s. 3.3 oben). Der "Frisbee-Sammler" hat daher unter Umständen einige schlecht definierte Sammeleigenschaften. Es bleibt noch zu klären, ob sie tatsächlich zu einer Überschätzung der sedimentativen Deposition mit diesem Sammler führen,

oder ob diese Eigenschaften keine wesentliche Rolle spielen.

### 5.3 Probenintegrität

Wenn die Schadstoffe einmal in dem Sammler sind, muß der Sammler gewährleisten, daß sie dort bleiben. Es gibt eine Vielzahl von Verlustmöglichkeiten.

Austrag von Partikeln wurde oben im Zusammenhang mit dem "Frisbee-Sammler" angesprochen. Dieses Problem scheint bei diesem Sammler im Vergleich zu traditionellen "Topf-Sammlern" besonders ausgeprägt zu sein. Aber auch bei "Topf-Sammlern" ist bei hohen Windgeschwindigkeiten ein Partikelaustrag möglich (Hall et al., 1993a). Substanzaustrag durch platzende Regentropfen wurde auch mit dem "Frisbee-Sammler" beobachtet. Dem wurde durch das Einlegen eines Gitters in den Sammler, das die Aufprallenergie der Regentropfen abschwächte, begegnet.

Verflüchtigung von schon gesammelter Substanz ist eine weitere Verlustmöglichkeit. Sie tritt dann verstärkt auf, wenn die gesammelte Probe sehr heiß wird, z.B. im Sommer, wenn sie der Sonne ausgesetzt ist.

Reaktion der Substanz (und in manchen Fällen Bildung) stellt eine weitere Gefahr dar. Wenn die Probe der Sonne ausgesetzt ist, können photolytische Reaktionen stattfinden. Dies ist nicht nur bei Topf-"Bulk Deposition" Sammler der Fall, sondern auch bei Trichter/Flasche-Sammlern, da ein bedeutender Anteil der an Partikel deponierten Substanz nach einem Niederschlag auf der Trichteroberfläche haften bleibt (Franz et al., 1991; Horstmann und McLachlan, 1997).

Ferner sind u.a. Hydrolyse, Bioabbau und Reaktionen mit der Sammleroberfläche möglich. Je nach Verbindung müssen entsprechende Maßnahmen ergriffen werden, um einen Abbau/Umbau der gesammelten Substanz nach der Deposition zu verhindern.

Um die Integrität der Probe während der Probenahme zu überprüfen ist eine Möglichkeit, dem Sammler eine bekannte Menge der Substanz (am besten eines markierten Isotops) vor der Probenahme zuzugeben. Die Wiederfindung dieses Probenahmestandards nach der Sammelperiode sollte im idealen Fall eine "worst case" Abschätzung der Probenintegrität geben. Dies setzt aber voraus, daß der Standard genauso im Sammler vorliegt und sich verhält wie die deponierte Substanz. Während dies für gelöst deponierte Chemikalien vorstellbar ist, funktioniert es nicht für an Partikel gebundene Schadstoffe. Dies wurde überzeugend für PCDD/F gezeigt: Obwohl die Wiederfindung von vor der Probenahme in Lösungsmittel applizierten Standards in "Bulk Deposition" Sammlern oft unter 10 % liegt, liegen die Wiederfindungen von aus der Atmosphäre deponierten PCDD/F über 90 % (Horstmann & McLachlan, 1997). Dies kommt daher, daß die an Partikel gebundene Substanz viel weniger verfügbar für Verflüchtigung und Reaktionen ist, als der im Sammler vorgelegte Standard.

### 5.4 Kontamination

Das Sammelverfahren muß **Verunreinigung der Proben** während der Probenahme verhindern. Diese Verunreinigung kann zum Beispiel in Form von aufspritzendem Boden während eines Niederschlags kommen (deswegen werden "Bulk Deposition" Sammler in 2 m Höhe

aufgestellt), durch Vogelkot (einige Sammelmethode sehen den Schutz der Sammler vor Vögeln vor), oder durch menschliche Mitwirkung (z.B. Bier in dem Bergerhofgefäß - eine ausreichende Standortsicherung muß auch sein!).

## 5.5 Nachweisgrenzen

Der Sammler muß groß genug sein, um während des vorgesehenen Probenahmeintervalls ausreichende Deposition zu sammeln, damit eine Quantifizierung der Substanzen mit den zur Verfügung stehenden Methoden möglich ist. Eine viel größere Sammelfläche wird benötigt, um PCDD/F in  $\mu\text{g}$  Mengen pro Quadratmeter und Tag quantifizieren zu können, als für Schwefel in mg Mengen.

## 5.6 Blindwertfreiheit

Der Sammler darf selber keinen Beitrag zu der gesammelten Schadstoffmenge beisteuern. In diesem Zusammenhang muß auch darauf geachtet werden, daß der Sammler keine Substanzen in die Probe abgibt, die die Analyse stören.

## 6 Verlängerung des Probenahmeintervalls

Depositionsmessungen werden üblicherweise im **Wochen- oder Monatsrhythmus** durchgeführt. Es ist in manchen Fällen sinnvoll, dieses Intervall zu verlängern. Die Bestimmung des Schadstoffeintrags in Böden, wo Zeiträume von Jahren relevant sind, ist hierfür ein gutes Beispiel.

Bei der Verlängerung des Probenahmeintervalls steht die Gewährleistung der Probenintegrität im Vordergrund. Die deponierten Schadstoffe müssen über lange Zeiträume (z.B. ein Jahr) konserviert werden. Der hierfür erforderliche Aufwand bzw. die Machbarkeit hängt von der Verbindung bzw. ihren Eigenschaften ab. Zwei mögliche Maßnahmen, die zu einer Verbesserung der Probenintegrität führen könnten, sind die automatische Reinigung der Sammleroberflächen und die automatische Extraktion der Probe.

### 6.1 Reinigung der Sammleroberfläche

Die automatische **Reinigung der Sammleroberfläche** ist vor allem dann von Vorteil, wenn der Schadstoff an der Sammleroberfläche hängen bleibt, wie dies zum Beispiel bei an Partikel gebundenen Verbindungen auf Glas, Teflon und Edelstahl der Fall ist (Franz et al., 1991; Horstmann und McLachlan, 1997). Bei Trichter/Flaschen-Sammler bietet sich an, die Trichteroberfläche mit einem geeigneten Lösungsmittel zu spülen, um die Substanz in die Flasche zu befördern. So wird die schon deponierte Substanz vor Verflüchtigung, Photoabbau und Wiederaustrag aus dem Sammler bewahrt. Dies ist eine besonders attraktive Option für photolabile oder flüchtige Verbindungen.

Diese Maßnahme kann aber negative Auswirkungen haben, wie für PCDD/F in einem täglich manuell gespülten Glas-„Bulk Deposition“ Sammler und in einem mit automatischer Spülung ausgestattetem Edelstahl-„Wet-Only“ Sammler gezeigt wurde (Horstmann und McLachlan, 1997; McLachlan und Horstmann,

unveröffentlichte Daten). Durch die Spülung wurden gasförmig auf die Oberflächen deponierte PCDD/F auch in die Sammler eingetragen. Da die PCDD/F sich entgegen Behauptungen in der Literatur als sehr stabil während der Probenahme erwiesen, war das gasförmige Artefakt durch die Spülung wesentlich schlimmer als die erhoffte positive Wirkung der Spülung. So wurde die Deposition von Cl<sub>4</sub>DD/F durch die tägliche Spülung um 80% überschätzt (Horstmann und McLachlan, 1997).

Dies zeigt, daß es keine Patentlösungen gibt. Die Wirkung der Oberflächenspülung wäre für eine photolabile Verbindung positiver ausgefallen. Jede Verbindung stellt andere Forderungen an das Sammelsystem. Es wird daher den einen Sammler nicht geben, der alles kann, sondern eine Vielzahl von Sammlern, die je nach Design für diese oder jene Aufgabe besser geeignet sind.

## 6.2 Automatische Extraktion

Die **automatische Extraktion** der Probe kann zu einer Verbesserung der Probenintegrität führen, wenn die Substanzen in den Extraktionsmedien stabiler sind als in der Depositionsmatrix. Es gibt aber einen zweiten sehr wichtigen praktischen Vorteil: Das Niederschlagswasser muß nicht aufbewahrt werden. Dies ist besonders im Winter problematisch, da das Wasser in der Regel beheizt werden muß, um ein Gefrieren zu verhindern.

Die automatische Extraktion orientiert sich an den zu untersuchenden Substanzen. Für wasserlösliche Substanzen mag ein Adsorbens wie XAD-Harz ausreichend sein,

während für an Partikel gebundene Verbindungen ein Filter auf jeden Fall erforderlich ist, um die Partikel zurückzuhalten. Eine Kombination von beiden (Filter gefolgt von Adsorbens) sorgt einerseits dafür, daß das Adsorbens nicht mit Partikeln verschmutzt wird, andererseits dafür, daß an Partikel gebundene Schadstoffe, die vielleicht von den Partikeln desorbieren, auf jeden Fall vom Adsorbens aufgefangen werden. Auf die verschiedenen Adsorbensen und deren Vorteile und Nachteile wird in einem anderen Beitrag eingegangen.

Im Rahmen eines vom Umweltbundesamt finanzierten Vorhabens wurden für einen Regensammler sehr gute Erfahrungen mit einem Glasfaserfilter gefolgt von einer XAD-Kartusche über Sammelperioden von einem Monat gemacht. Diese Entwicklung war für "Wet-only" Sammler ein wichtiger Fortschritt. Ihre Anwendung für "Bulk Deposition" Sammler hätte allerdings den Nachteil, daß Strom erforderlich ist, da das Adsorbens Wasser enthält, um die Benetzbarkeit aufrecht zu erhalten, und daher nicht gefrieren darf. Eine sicherlich sinnvolle Entwicklung wäre ein einfacher "Bulk Deposition" Sammler ohne Strombedarf, der eine automatische Extraktion durchführt und frostsicher ist.

## 7 Dank

Frau I. Hilpert, Herrn Dr. M. Reissinger und Herrn Dr. G. Umlauf danke ich ganz herzlich für zahlreiche sprachliche Verbesserungsvorschläge.

## 8 Literatur

- /1/ Chiou, C.T.; Shoup, T.D. (1985): Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1196-2000.
- /2/ Franz, Thomas P.; Eisenreich, Steven J.; Swanson, Mary B. (1991): Evaluation of precipitation samplers for assessing atmospheric fluxes of trace organic contaminants. *Chemosphere* 23, 343-361.
- /3/ Hagenmaier, H.-P.; Krauß, P. (1993): Attempts to balance transport and fate of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans for Baden-Württemberg. *Organohalogen Compounds* 12, 81-84.
- /4/ Hall, D.J.; Irwin, J.G.; Stone, B.H.; Upton, S.L. (1993a): Aerodynamic considerations in precipitation collector design. In: *Measurement of Airborne Pollutants; Couling, Suzanne (Ed). Butterworth Heinemann, Oxford, 109-148.*
- /5/ Hall, D.J.; Upton, S.L.; Marsland, G.W. (1993b): Improvements in dust gauge design. In: *Measurement of Airborne Pollutants; Couling, Suzanne (Ed). Butterworth Heinemann, Oxford, 171-217.*
- /6/ Hippelein, M. (1996): Boden/Luft-Verteilung mittelflüchtiger organischer Verbindungen in Abhängigkeit von Temperatur und Bodenfeuchte. Shaker, Aachen.
- /7/ Horstmann, Michael; McLachlan, Michael S. (1996): Evidence of a novel mechanism of SOC deposition in coniferous forests. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1794-1796.
- /8/ Horstmann, Michael; McLachlan, Michael S. (1997): Sampling bulk deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Atmos. Environ.*, im Druck.
- /9/ Jonas, R.; Horbert, M.; Pflug, W. (1985): Die Filterwirkung von Wäldern gegenüber staubbelasteter Luft. *Forstwiss. Cbl.* 104, 289-299.
- /10/ Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J. (1983): Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description. *J. Environ. Qual.* 12, 558-564.
- /11/ Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J. (1984a): Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. *J. Environ. Qual.* 13, 567-572.
- /12/ Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J. (1984b): Behavior assessment model for trace organics in soil: III. Application of screening model. *J. Environ. Qual.* 13, 573-579.
- /13/ Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J. (1984c): Behavior assessment model for trace organics in soil: IV. Review of experimental evidence. *J. Environ. Qual.* 13, 580-586.
- /14/ Kaupp, H.; Towara, J.; McLachlan, M.S. (1994): Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size. *Atmos. Environ.* 28, 585-593.
- /15/ Manchester-Neeswig, Jon B.; Andren, Anders W. (1989): Seasonal variation in the atmospheric concentration of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1138-1148.
- /16/ Marklund, S.; Tysklind, M.; Andersson, R.; Ljung, K.; Rappe, C. (1991): Environmental deposition of PCDDs and PCDFs as determined by the analysis of snow samples from the northern Sweden. *Chemosphere* 23, 1359-1364.
- /17/ McLachlan, Michael S. (1996): Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains. *Environ. Sci. Technol.* 30, 252-259.
- /18/ Peters, K. (1996): Methoden zur Bestimmung der trockenen Deposition auf Pflanzenoberflächen. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 7, 337-352.
- /19/ Pfitzenmaier, Fabian (1997): Vergleichende Depositions- und Immissionsmessungen von PCDD/F an drei Standorten in Deutschland. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth.

- /20/ Pierce, R.C.; Katz, M. (1975): Dependency of polynuclear aromatic hydrocarbon content on size distribution of atmospheric aerosols. Environ. Sci. Technol. 9, 347-353.
- /21/ Schröder, J.; Welsch-Pausch, K.; McLachlan, Michael S. (1997): Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil. Atmos. Environ., im Druck.
- /22/ Sehmel, G.A. (1980): Particle and gas dry deposition: A review. Atmos. Environ. 14, 983-1011.

# GRATHWOHL & SCHIEDEK: Passivsammler zum Langzeitmonitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe

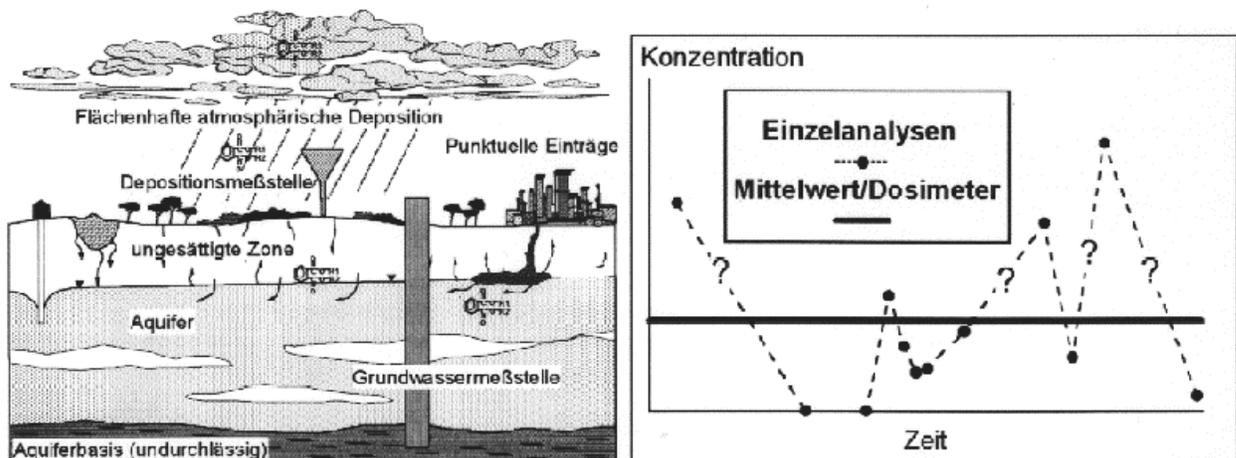
## 1 Problemstellung und Zielsetzung

Bisher werden in Überwachungsmeßnetzen meist nur momentane Meßwerte der atmogenen Deposition von Schadstoffen erfaßt (z.B. Schleyer et al., 1991). Diese Werte schwanken häufig sehr stark, was z.T. auf Fehler bei der Probenahme und/oder bei der Analyse zurückgehen kann, besonders aber durch das komplexe Zusammenspiel von atmosphärischen Prozessen (wechselnde Windrichtungen, Niederschlagsintensität, -dauer, Temperaturschwankungen, etc.) und räumlich-zeitlich unterschiedlichen Schadstoffemissionen verursacht wird (Ligocki et al. 1985a, 1985b; Jüttner, 1986;

Greaves et al., 1987; Thuren & Larsson, 1990; Schiedek, 1996).

Wenn nur Einzelmessungen vorliegen, dann muß die langfristig anfallende Schadstoffdeposition, die für eine nachhaltige Gefährdung von Boden und Grundwasser ausschlaggebend ist, durch Mittelung der Einzelanalysen berechnet werden. Bei Einzelanalysen besteht die Gefahr, daß momentan hohe Konzentrationen nicht erfaßt werden (Abbildung 1). Ziel des neuen, hier vorgeschlagenen Konzepts ist es, eine über lange Zeiträume integrierende Mittelung bereits bei der Probennahme zu erreichen und damit die Zahl der notwendigen Analysen (Einzelstoffanalysen) bis auf ganz wenige integrierende "Summen"-Analysen zu reduzieren. Dieses Konzept der zeitlich integralen Messung ist für Depositionsmonitoring und die Grundwasserüberwachung gleichermaßen geeignet.

**Abbildung 1: Skizze zur Problematik der zeitintegralen Bestimmung von atmosphärischer Deposition und punktuellen (Schadstoff)-Einträgen**



## 2 Methodik - Funktionsweise der Passivsammler

Voraussetzung für eine Verlängerung der Beprobungszeit beim Depositionsmonitoring ist die Speicherung der Analyten bzw. der Schadstoffe durch Adsorption im Passivsammler während des Beobachtungszeitraums. Dazu muß der Passivsammler Adsorbentmaterial enthalten, das in der Lage ist die interessierenden Schadstoffe möglichst hoch anzureichern (hohe Sorptionskapazität). Im idealen Fall ist die Adsorption im Passivsammler linear, d.h. konzentrationsunabhängig und kann durch einen Verteilungskoeffizienten ( $K$ ) beschrieben werden:

$$C_s = K C_w$$

$C_s$  und  $C_w$  bezeichnen die adsorbierte und gelöste Konzentration des Analyten.

Wenn sich das Sorptionsgleichgewicht zwischen Passivsammler und Kontaktwasser einstellt, erhält man nur Information über die Konzentrationen, die für den Zeitraum der Gleichgewichtseinstellung (die relativ schnell sein kann, z.B. Minuten) repräsentativ waren. Für eine lückenlose Langzeitüberwachung darf sich jedoch das Gleichgewicht nicht einstellen, sondern die Schadstoffkonzentration im Adsorber muß mit der Niederschlagsmenge (bzw. Zeit) kontinuierlich zunehmen. Grundsätzlich können zwei Betriebsweisen der hier vorgeschlagenen Methoden zur Langzeitbeprobung unterschieden werden:

1. Durchflußsammler (Filter, Festphasen-Kartuschen)
2. Passivsammler im Bypassbetrieb ("Dosimeter", die Schadstoffe über Diffusion anreichern)

Durchflußsammler werden in der Schadstoffanalytik zur Fest-Flüssig-Extraktion von Schadstoffen aus Wasserproben schon lange verwendet (SPE: Solid Phase Extraction). Das zu extrahierende Wasser wird durch eine Kartusche gepreßt, die eine feinkörnige aktivierte Festphase (z.B. C18-Phase) enthält, die alle organischen Schadstoffe sorbiert. Über das filtrierte Wasservolumen und den sorbierten Schadstoffgehalt im Filter kann die Stoffkonzentration bestimmt werden.

Passivsammler oder Dosimeter werden zur Überwachung gasförmiger Schadstoffe z.B. am Arbeitsplatz seit langem routinemäßig eingesetzt.

### 2.1 Durchflußsammler (Filter, Festphasen-Kartuschen)

In diesem Fall perkoliert das Niederschlagswasser durch einen porösen Filter (z.B. eine Extraktionskartusche), der durch Adsorption die gesamte Schadstoffmasse solange aufnimmt bis die Retentionskapazität erschöpft ist. Aus der adsorbierten Schadstoffmasse läßt sich die mittlere Depositionsrate (Masse/Zeit) und bei bekanntem Niederschlagsvolumen auch die mittlere Konzentration (Masse/Volumen) im Niederschlagswasser berechnen. Feinpartikel werden je nach Porengröße bzw. Filterlänge ebenfalls zurückgehalten.

Die partikulär gebundenen Schadstoffe werden bei der Extraktion des Filters ebenfalls erfaßt.

Wenn die Retentions-(Sorptions-)kapazität des Filters überschritten wird, kommt es zum Durchbruch der Schadstoffe. Zwischen dem Filter und dem perkolierenden Wasser stellt sich dann ein Adsorptionsgleichgewicht ein. Die Depositionsrate kann dann nicht mehr direkt bestimmt werden. Die für den Durchbruchzeitraum mittlere Konzentration im Wasser kann jedoch über den Verteilungskoeffizienten Adsorber/Wasser (K) bestimmt werden (bei bekannter Niederschlagsmenge kann dann wieder die Depositionsrate berechnet werden). Das Wasservolumen (VF), das filtriert werden kann, bevor der Filter durchbricht, hängt vom Verteilungskoeffizienten und dem Porenvolumen des Filters (VP) ab. Der Retentionsfaktor R gibt an wie oft das Porenvolumen bis zum Durchbruch des Filters getauscht werden kann:

$$R = 1 + K \cdot \rho / n = V_F / V_P$$

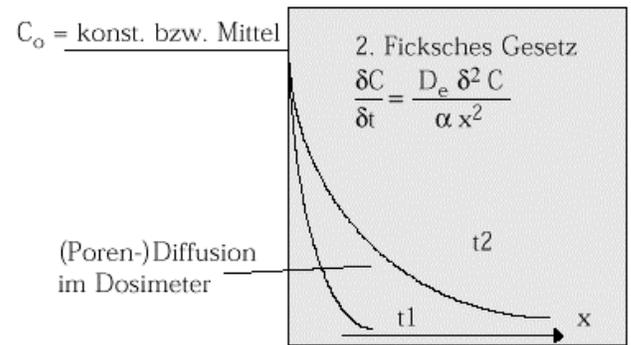
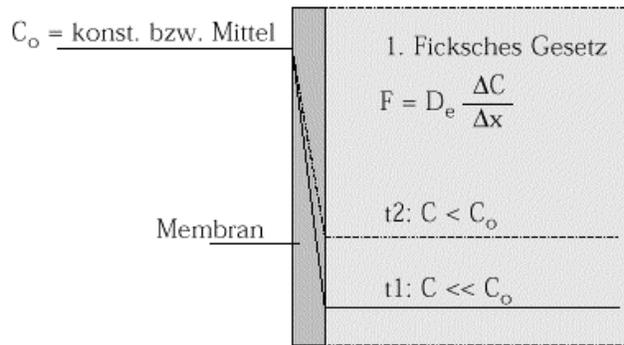
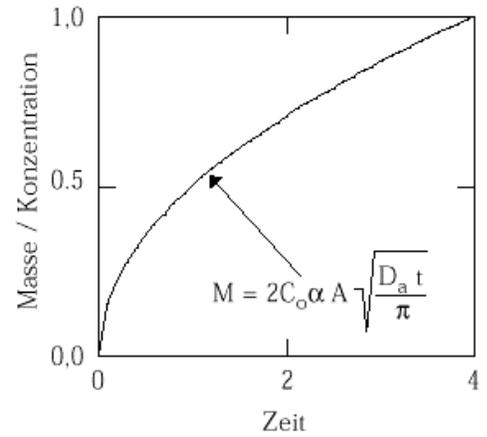
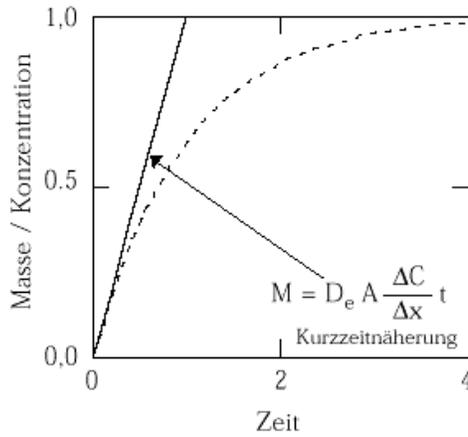
n und  $\rho$  bezeichnen hier die Porosität und Trockenraumdichte des Filters.

## 2.2 Passivsammler im Bypassbetrieb (Dosimeter)

Beim **Dosimeter** wird der Adsorber nicht vom Wasser durchströmt und kann so z.B. gegen Mikroorganismen oder Austrocknen abgeschirmt werden. Die Schadstoffe diffundieren aus dem Kontaktwasser (oder auch aus der Luft) entweder über eine Membran (1. Ficksches Gesetz) oder direkt in das Adsorberbett hinein (2. Ficksches Gesetz), wo sie in Abhängigkeit von der Kontaktzeit (t), dem Konzentrationsgefälle (zwischen wässriger Lösung und Adsorber) und dem wirksamen Transportkoeffizienten (Diffusionskoeffizient/Diffusionsstrecke) angereichert werden (Abbildung 2 links bzw. rechts). Partikulär gebundene Stoffe werden dabei nicht erfaßt.

Wenn der Probennahmezeitraum zu lang wird, kann sich auch hier ein Gleichgewicht zwischen dem Adsorber und dem Kontaktwasser einstellen. Die Methode erlaubt dann nur noch die Bestimmung der mittleren Konzentration über den Zeitraum, der bis zur Gleichgewichtseinstellung benötigt wird.

**Abbildung 2: Zwei Möglichkeiten der diffusiven Schadstoffanreicherung in einen Passivsammler. Links: Diffusion durch eine Membran. Rechts Diffusion ins semi-infinite Medium ( $D_e$ ,  $D_a$  und  $\alpha$  bezeichnen den effektiven und apparenten Diffusionskoeffizienten bzw. den Kapazitätsfaktor):**



### 3 Einsatz von Passivsammlern

#### 3.1 Adsorbentien zur Anreicherung von organischen Schadstoffen

Das Verfahren eignet sich (auch unter Verwendung von bereits kommerziell verfügbaren Adsorbentensystemen, die für die Festphasen-Extraktion aus Wasser entwickelt wurden) besonders für hydrophobe Schadstoffe wie z.B.

polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (16 EPA-PAK: Naphthalen bis Benzo(g,h,i)perylen), polychlorierte Biphenyle (PCB: z.B. nach Ballschmiter Nr. 28, 51, 101, 138, 152, 180), Phthalate (Di-2-ethylhexylphthalat: DEHP,

Dibutylphthalat: DBP, Dimethylphthalat: DMP). Für hydrophobe organische Schadstoffe werden schon seit langem Festphasen (z.B. Siliziumoxide mit C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylketten modifizierten Oberflächen oder XAD-Harze) eingesetzt (z.B. Wang & Huang, 1989; Brooks et al., 1990; Chiron et al., 1993; Leonard & Crewe, 1983). Solche Extraktionskartuschen werden durch etliche Hersteller kommerziell vertrieben und routinemäßig in der Analytik eingesetzt. Diese Adsorptionskartuschen lassen sich auch längere Zeit mit den adsorbierten Schadstoffen lagern, ohne daß eine Verfälschung des Meßergebnisses eintritt (Sensemann et al., 1993; Crescenzi et al., 1995). Eine Weiterentwicklung der Festphasenextraktion (Solid-Phase Extraction: SPE) stellt die Festphasenmikroextraktion (Solid-Phase Microextraction: SPME) dar, die auf der Adsorption der organischen Stoffe auf einer mit beispielsweise durch Methylsilikon beschichteten Faser (fused silica fiber) beruhen (Arthur et al., 1992; Potter & Pawliszyn, 1994; Herglund & Tilotta, 1996; Thomas et al., 1996). McLachlan et al. (1996) verwendeten XAD-Extraktionskartuschen zum Nachweis von Dioxinen bei der Deposition. Für weniger gut sorbierbare Schadsstoffgruppen, wie z.B. bei der Überwachung der Konzentrationen von C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> chlorierten Lösemittel (LCKW: Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen etc.) und BTEX-Aromaten (Benzol, Ethylbenzol, Toluol, Xylole) am Arbeitsplatz müssen besonders leistungsfähige Adsorbersysteme mit großen spezifischen Oberflächen wie z.B. Aktivkohlen verwendet werden (Chai &

Pawliszyn, 1995). Prinzipiell ist die Methode auch auf anorganische Schadstoffe übertragbar.

### 3.2 Erfahrung mit Passivsammlern in der Umweltanalytik

Passive Adsorptionsverfahren (z.B. Gore-Sorber<sup>®</sup>) werden seit kurzem auch zum Schadstoffnachweis in der Bodenluft eingesetzt (Stutman, 1993; Schmidke & Sorge, 1994; Sorge et al., 1994; Mehlretter & Sorge, 1995; LFU, 1996). In diesem Fall ist der Adsorbent (z.B. Tenax) in kleine Module aus GoreTex<sup>®</sup> gepackt und dadurch absolut wasserdicht verschlossen. Dabei handelt es sich allerdings um Systeme, die mit der Bodenluft equilibrieren (kein Langzeitmonitoring) und zudem bislang nur semiquantitative Relativmessungen erlauben.

Für Grundwasserbeprobungen eignet sich das modular aufgebaute Passivsammlersystem Lobbe-DMLS<sup>®</sup> (mit Wasser gefüllte Diffusionszellen), das auch eine tiefendifferenzierte Probenahme ermöglicht (Lobbe-Produkt-Information). In Oberflächengewässern wurden ebenfalls schon erfolgreich verschiedenste auf Aktivkohlen basierende Passivsammlersysteme zum Nachweis von organischen Verbindungen (DiGiano et al., 1988) sowie zur Messung von <sup>222</sup>Radon (Yoneda et al., 1991) eingesetzt. Gomez-Belinchón et al. (1988) verwendeten Polyurethan-Schaum (Poly-Urethan-Foam: PUF) und XAD-Harze zur Analyse organischer Schadstoffe im Spurenbereich sowie von Fettsäuren in Meerwasser. Ebenfalls in Meerwasser sowie in Flüssen wurden Membran-Passivsammler zum

Nachweis von PAK, polychlorierten Biphenylen (Huckins et al., 1993; Hofelt & Shea, 1997) und Dioxinen (Gale et al., 1997) verwendet, die auf der Anreicherung des Analyten in einem mit Polyethylen ummantelten Triolein-Film beruhen. Alle diese Methoden entsprechen nicht dem hier verfolgten Dosimeter-Konzept, da sie auf einer Gleichgewichtseinstellung der Schadstoffe im Wasser mit dem Adsorbentmaterial beruhen, d.h. nur die Konzentration messen, die für den Zeitraum der Gleichgewichtseinstellung (der relativ kurz sein kann - Minuten) repräsentativ ist, und sich daher nicht für die Langzeitüberwachung eignen.

### **3.3 Eigene Erfahrung zur Anwendbarkeit von Passivsammlern (PAK)**

Die Anreicherung des Analyten im Adsorbentensystem (Passivsammler) und damit auch die Empfindlichkeit der Methode hängt vom Verteilungskoeffizienten zwischen sorbierter Konzentration und Kontaktwasser ab. Generell gilt, daß der Verteilungskoeffizient mit abnehmender Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen ansteigt (siehe Abbildung 3). Für den Einsatz bei der Depositionsbestimmung vor Ort sind jedoch weitere Eignungskriterien zu beachten, wie z.B. die Benetzbarkeit mit Wasser, gute Handhabbarkeit und einfache, schnelle, möglichst automatisierbare Extraktionsverfahren mit hoher Wiederfindungsrate. Zur Zeit noch laufende Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe mit PAK (z.B. Phenanthren, Abbildung 3) zeigen, daß stark hydrophobe Adsorbentstoffe mit großen Oberflächen, wie z.B. Aktivkohle oder XAD-Harze, einerseits

zwar hohe Sorptionskapazitäten, andererseits aber hohe Benetzungswiderstände gegenüber Wasser aufweisen. Zudem konnten nur geringe Wiederfindungsraten bei der Extraktion von Aktivkohlen festgestellt werden (Tabelle 1). Weniger hydrophobe Adsorbentstoffe, wie z.B. IRA-Amberlite oder Florisil, zeigen vergleichsweise geringe Sorptionskapazitäten mit hoher Wiederfindung (Tabelle 1). Durch ihre etwas höhere Polarität sind diese Stoffe relativ gut mit Wasser benetzbar. Kommerziell sind IRA-Amberlite und Florisil in Korngrößen im µm- bis mm-Bereich verfügbar, so daß auch eine einfache Handhabbarkeit in Labor und Feld gewährleistet ist.

Der Einsatz von Adsorbentstoffen im Depositionsmonitoring steht damit in direkter Abhängigkeit vom Sammlertyp (Durchflußsammler oder Passivsammler), der Betriebsart des Sammlers (trocken oder feucht) und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der verwendeten Adsorbentien. Für den Einsatz von Durchflußsammlern, die eine hinreichend gute Benetzbarkeit aufweisen müssen, empfehlen sich vor allem IRA-Amberlite, Florisil oder mäßig hydrophobe XAD-Harze. Bei Passivsammlern, die Schadstoffe durch Diffusion über eine Membran anreichern sind stark hydrophobe Adsorbent-Harze (z.B. XAD8) oder C18-Phasen auch wasserungesättigt (trocken) einsetzbar.

Abbildung 3: Verteilungskoeffizienten bzw. Anreicherungs faktoren (K) verschiedener Adsorbentien in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen. Symbole beziehen sich auf Aktivkohlen (F400; K berechnet aus Freundlich-Isothermen für eine Konzentration von 10% der Wasserlöslichkeit; Sontheimer et. Al. 1985; American Water Works Association (1990). Verteilungskoeffizienten für weitere Adsorbentien wurden am Beispiel des Phenanthrens bestimmt.

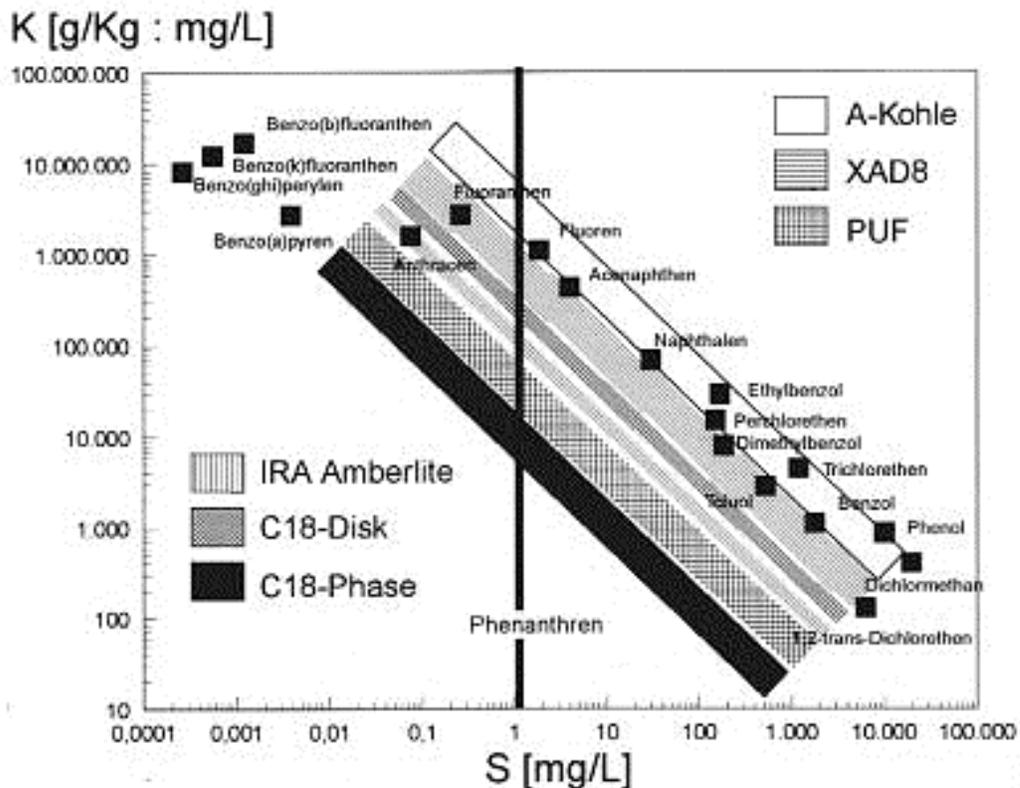


Tabelle 1: Eignung verschiedener Adsorbentmaterialien hinsichtlich der Sorptionskapazität (getestet für Phenanthren), Wiederfindung und Benetzbarkeit\*

| Adsorbens                            | Sorptionskapazität | Wiederfindung | Benetzbarkeit |
|--------------------------------------|--------------------|---------------|---------------|
| Aktivkohle                           | +++++              | +             | +             |
| XAD-Harze (XAD8)                     | ++++               | ++            | +++           |
| PUF**                                | ++++               | +++           | ++++          |
| Amberlite (IRA 743)                  | +++                | ++++          | +++++         |
| Florisil                             | ++                 | ++++          | ++++          |
| C18-Phase 9% Corg (Alltech 35-75 µm) | ++                 | +++++         | ++            |

\* = + gering +++++ hoch.

\*\* = Polyurethan-Schaum

## 4 Ausblick

### 4.1 Weiterentwicklung

Ziel von Weiterentwicklungen muß es sein, Passivsammler für eine quantitative Analytik bereitzustellen. In einem ersten Schritt müssen für die Sorption hydrophober Schadstoffe geeignete stationäre Phasen in Laborexperimenten identifiziert und z.B. für ausgewählte PAK (oder Phthalate) kalibriert werden (Umrechnung der Schadstoffgehalte im Filter oder Diffusionsröhrchen in Konzentrationen im Wasser). Geeignete Adsorbersysteme können dann für ein erstes Langzeit-Niederschlagsmonitoring eingesetzt werden. In Folgeprojekten kann dann diese Methodik auf weitere Schadstoffgruppen (auch luftgetragener, leichtflüchtiger Verbindungen) angewendet werden. Darüber hinaus ist es wichtig, schnelle und automatisierbare Extraktionsmethoden für die Passivsammler anzuwenden (z.B.: SFE, Hawthorne and Miller, 1986).

### 4.2 Die Bio- und Pedosphäre als Passiv-Sammler

Nach Simonich & Hites (1995) kann die Schadstoffakkumulation in Pflanzen erfolgreich als Indikator für die Luftverschmutzung mit organischen Schadstoffen verwendet werden. Auch natürliche "Adsorber" wie z.B. Kiefern-Nadeln wurden schon als Passivsammler für luftgetragene organische Schadstoffe diskutiert (Kylin et al., 1994). Die humusreiche oberste Bodenschicht reichert ebenfalls organische Schadstoffe nach dem Passivsammlerprinzip an - dadurch ist z.B. die Berechnung der atmogenen Depositionsraten von Dioxinen und PAK möglich (Brzuzy & Hites, 1995; Jones et al., 1989).

Vegetation und Boden sind als Verbindung zwischen Atmosphäre und Nahrungsmitteln und Grundwasser anzusehen. Im Prinzip sind beide Passivsammler, die Schadstoffe über lange Zeiten akkumulieren können. Nach neueren Untersuchungen kann auch die Ausgasung von Schadstoffen aus dem Boden auch nach Rückgang der atmosphärischen Deposition eine sekundäre Immission verursachen (Trapp, 1997). Deshalb sollte der Boden, der Schadstoffe speichert und bei Überschreiten der Sorptionskapazität auch über das Sickerwasser ans Grundwasser abgeben kann, bei Untersuchungen zum Depositionsmonitoring mit berücksichtigt werden.

## 5 Literatur

- /1/ "ALDRICH": Ion-Exchange Resins and Related Polymeric Adsorbents.- Aldrich Technical Information Bulletin, No. AL - 142, revised 4 / 87; Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI, USA, 1987.
- /2/ AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION: Water Quality and Treatment, 4th ed., 1990

- 
- /3/ ARTHUR, C. L., KILLAM, L. M., MOTLAGH, S., LIM, M., POTTER, D. W., PAWLISZYN, J.: Analysis of Substituted Benzene Compounds in Groundwater Using Solid-Phase Microextraction.- Environ. Sci. Technol., 26 (5): 979 - 983; Washington, USA, 1992.
- /4/ BROOKS, M. W., TESSIER, D., SODERSTORM, D., JENKINS, J., MARSHALL CLARK, J.: A Rapid Method for the Simultaneous Analysis of Chlorpyrifos, Isofenphos, Carbaryl, Iprodione, and Triadimefon in Groundwater by Solid-Phase Extraction.- J. Chromat. Sci., 28: 487 - 489; 1990.
- /5/ BRZUZY, L. P., HITES, R. A.: Estimating the Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Soils.- Environ. Sci. Technol., 29 (8): 2090 - 2098; Washington, USA, 1995.
- /6/ CHAI, M., PAWLISZYN, J.: Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography / Ion Trap Mass Spectrometry.- Environ. Sci. Technol., 29 (3): 693 - 701; Washington, 1995.
- /7/ CHIRON, S., ALBA, A. F., BARCELÓ, D.: Comparison of On-Line Solid-Phase Extraction to Liquid-Liquid Extraction for Monitoring Selected Pesticides in Environmental Waters.- Environ. Sci. Technol., 27 (12): 2352 - 2359; Washington, USA, 1993.
- /8/ CRESCENZI, C., DI CORCIA, A., DIAB MADBOULY, M., SAMPERI, R.: Pesticide Stability Studies upon Storage in a Graphitized Carbon Black Extraction Cartridge.- Environ. Sci. Technol., 29 (9): 2185 - 2190; Washington, USA, 1995.
- /9/ DIGIANO, F. A., ELLIOT, D., LEITH, D.: Application of Passive Dosimetry to the Detection of Trace Organic Contaminants in Water.- Environ. Sci. Technol., 22 (11): 1365 - 1367; Washington, 1988.
- /10/ GALE, R. W., HUCKINS, J. N., PETTY, J. D., PETERMAN, P. H., WILLIAMS, L. L., MORSE D., SCHWARTZ, T. R., TILLITT, D. E.: Comparison of the Uptake of Dioxine-Like Compounds by Cages Channel Catfish and Semipermeable Membrane Devices in the Saginaw River, Michigan.- Environ. Sci. Technol., 31 (1): 178 - 187; Washington, USA, 1997.
- /11/ GÓMEZ-BELINCHÓN, J. I., GRIMALT, J. O., ALBAIGÉS, J.: Intercomparison Study of Liquid-Liquid Extraction and Adsorption on Polyurethane and Amberlite XAD-2 for the Analysis of Hydrocarbons, Polychlorobiphenyls, and Fatty Acids in Seawater.- Environ. Sci. Technol., 22 (6): 677 - 685; Washington, 1988.
- /12/ GREAVES, R.C., BARKLEY, R.M., SIEVERS, R.E., MEGLLEN, R.R.: Covariations in the concentrations of organic compounds associated with springtime atmospheric aerosols.- Atmos. Environ., 21: 2549-2561, 1987.
- /13/ JONES, K. C., STRATFORD, J. A., WATERHOUSE, K. S., FURLONG, E. T., GIGER, W., HITES, R. A., SCHAFFNER, C., JOHNSTON, A. E.: Increases in the Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content of an Agricultural Soil over the Last Century.- Environ. Sci. Technol., 23 (1): 95 - 101; Washington, 1989.
- /14/ JÜTTNER, F.: Analysis of organic compounds (VOC) in the forest air of Southern Black Forest.- Chemosphere, 15:985-992, 1986.
- /15/ HAWTHORNE, S. B., MILLER, D. J.: Extraction and Recovery of Organic Pollutants from Environmental Solids and Tenax-GC Using Supercritical CO<sub>2</sub>.- J. Chromat. Sci., 24: 258 - 264; 1986.
- /16/ HEGLUND, D. L., TILOTTA, D. C.: Determination of Volatile Organic Compounds in Water by Solid-Phase Microextraction and Infrared Spectroscopy.- Environ. Sci. Technol., 30 (4): 1212 - 1219; 1996.

- 
- /17/ HOFELT, C. S., SHEA, D.: Accumulation of Organochlorine Pesticides and PCBs by Semipermeable Membrane Devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor.- Environ. Sci. Technol., 31 (1): 154 - 159; Washington, USA, 1997.
- /18/ HUCKINS, J. N., MANUWEERA, G. K., PETTY, J. D., MACKAY, D., LEBBO, J. A.: Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices for Monitoring Organic Contaminants in Water.- Environ. Sci. Technol., 27 (12): 2489 - 2496; Washington, USA, 1993.
- /19/ KYLIN, H., GRIMVALL, E., ÖSTMAN C.: Environmental Monitoring of Polychlorinated Biphenyls Using Pine Needles as Passive Samplers.- Environ. Sci. Technol., 28 (7): 1320 - 1324; Washington, USA, 1994.
- /20/ LFU "LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ": Vergleichsmessungen mit aktiven und passiven Bodenluft-Untersuchungsmethoden in Lichtenau.- Handbuch Altlasten und Grundwasser-Schadensfälle, Nr. 28 / 96; Landesanstalt für Umweltschutz - Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1996.
- /21/ "LOBBE": Mehrschichten-Sampler für passive Grundwasserbeprobung.- Lobbe-Produkt-Information, Lobbe Umwelttechnik GmbH & Co, Iserlohn.
- /22/ LEBBO, J. A., GALE, R. W., PETTY, J. D., TILLITT, D. E., HUCKINS, J. N., MEADOWS, J. C., ORAZIO, C. E., ECHOLS, K. R., SCHROEDER, D. J.: Use of the Semipermeable Membrane Device as an in Situ Sampler of Waterborne Bioavailable PCDD and PCDF Residues at Sub-Parts-per-Quadrillion Concentrations.- Environ. Sci. Technol., 29 (11): 2886 - 2892; Washington, USA, 1995.
- /23/ LEONARD, J. D., CREWE, N.: Study on the Extraction of Organic Compounds from Seawater with XAD-2 resin,. Marine Chemistry, 12 (2-3): 222; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1983.
- /24/ LIGOCKI, M.P., LEUENBERGER, C., PANKOW, J.F.: Trace organic compounds in rain - II. Gas scavenging of neutral organic compounds.- Atmos. Environ., Vol. 19, 10: 1609-1617, 1985a.
- /25/ LIGOCKI, M.P., LEUENBERGER, C., PANKOW, J.F.: Trace organic compounds in rain - III. Particle scavenging of neutral organic compounds.- Atmos. Environ., Vol. 19, 10: 1619-1626, 1985b.
- /26/ MACLACHLAN, M. S., Pers. Kommunikation, 1996.
- /27/ MEHLTRETTER, C., SORGE, H.: Gore-Sorber Screening Surveys - A Passive Sorptive Method for Detecting Organic Compounds in Soil and Groundwater.- in: VAN DEN BRINK, W.J., BOSMAN, R., ARENDT, F. (eds.): Contaminated Soil '95, 523-524; Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1995.
- /28/ POTTER, D. W., PAWLISZYN, J.: Rapid Determination of Polycyclic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Water Using Solid-Phase Microextraction and GC / MS.- Environ. Sci. Technol., 28 (2): 298 - 305; Washington, USA, 1994.
- /29/ SCHIEDEK, T.: Vorkommen und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden.- Tübinger Geowissenschaftliche Abhandlungen, TGA Reihe C, Nr. 33, 112 S., 1996.
- /30/ SCHLEYER, R., RENNER, I., MÜHLHAUSEN, D.: Beeinflussung der Grundwasserqualität durch luftgetragene organische Schadstoffe.- WaBoLu-Hefte 5/1991, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin: 96 S. , 1991.
- /31/ SCHMIDTKE, J., SORGE, H.: Passives Adsorptionsverfahren zur Altlastenuntersuchung.- Wasser, Luft und Boden, 9; 1994.
- /32/ SENSEMANN, S.A., LAVY, T. L., MATTICE, J. D., MYERS, B. M., SKULMAN, B. W.: Stability of Various Pesticides on Membranous Solid-Phase Extraction Media.- Environ. Sci. Technol., 27 (3): 516 - 519; Washington, USA, 1993.
-

- /33/ SIMONICH, S. L., HITES, R. A.: Organic Pollutant Accumulation in Vegetation.- Environ. Sci. Technol., 29 (12): 2905 - 2914; Washington, USA, 1995.
- /34/ SONTHEIMER, H., FRICK, B.R., FETTIG, J., HÖRNER, G., HUBELE, C., ZIMMER, G.: Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung.- DVGW-Forschungstelle am Engler Bunte Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1985
- /35/ SORGE, H., GÖTZELMANN, P., NALLINGER, M.: Passives Adsorptionsverfahren zur Erkundung organischer Kontaminationen, Einsatz des GORE-SORBER Screening Verfahrens zur Erkundung eines Grundwasserschadens.- TerraTech, 4; 1994.
- /36/ STUTMAN, M.: A Novel Passive Sorptive Method for Site Screening of VOCs and SVOCs in Soil and Groundwater.- 8th Annual Conference on Contaminated Soils, U. Massachusetts at Amherst, 20 - 23 Sept., 1993.
- /37/ "SUPELCO": Carbotrap- an Excellent Adsorbent for Sampling Many Airborne Contaminants.- GC Bulletin 846C, Supelco - Separation Technologies, Division of Rohm and Haas; Supelco, Inc., Bellefonte, PA, USA, 1986.
- /38/ THOMAS, S. P., SRI RANJAN, R., BARRIE WEBSTER, G. R., SARNA, L. P.: Protocol for the Analysis of High Concentrations of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene Isomers in Water Using Automated Solid-Phase Microextraction-GC-FID.- Environ. Sci. Technol., 29 (8): 1521 - 1526; Washington, USA, 1996.
- /39/ THUREN, A., LARSSON, P.: Phthalate esters in the swedish atmosphere.- Environ. Sci. Technol., 24,: 554-559, 1990.
- /40/ TRAPP, S., MATTHIES, M.: Modeling Volatilization of PCDD/F from Soil and Uptake into Vegetation.- Environ. Sci. Technol., 31 (1): 71 - 74; Washington, USA, 1997.
- /41/ WANG, W. K., HUANG, S. D.: Rapid Determination of Seven Herbicides in Water or Isooctane Using C18 and Florisil Sep-Pak Cartridges and Gaschromatography with Electron Capture Detection.- J. Chromatography., 483: 121 - 129; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1989.
- /42/ YONEDA, M. INOUE, Y., TAKINE: Location of Groundwater Seepage Points into a River by Measurement of <sup>222</sup>Rn Concentrations in Water Using Activated Charcoal Passive Collectors.- J. Hydrology, 124: 307 - 316; Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1991.

## C Kostengünstige Nachweisverfahren

### LEPOM: Qualitätsanforderungen an alternative Analysenverfahren für Monitoring- und Überwachungsprogramme am Beispiel von Immunoassays

#### 1 Einleitung und Problemstellung

Klassische physikalisch-chemische Analysenverfahren wie Kapillargaschromatographie und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mit diversen z.T. hochselektiven und empfindlichen Detektoren sowie Kopplungstechniken insbesondere mit der Massenspektrometrie gestatten heute den Nachweis und die quantitative Bestimmung vieler organischer Umweltkontaminanten in den verschiedenen Matrices (Wasser, Boden, Luft, Biota etc.) selbst im Ultraspurenbereich mit ausreichender Genauigkeit

Als Nachteil dieser Verfahren müssen in erster Linie infolge des notwendigen manuellen und technischen Aufwandes die hohen Kosten pro Probe angesehen werden, die je nach zu analysierender Substanz/Substanzgruppe und in Abhängigkeit der vorliegenden Probenmatrix in der Größenordnung von 100 bis weit über 1000 DM liegen können. Dies führt u.a. dazu, daß notwendige Monitoring- und Überwachungsprogramme sich meist auf ein absolutes Minimum an Parametern und einen relativ geringen Probenumfang beschränken.

Auf Grund der o.g. hohen Kosten und des hohen Zeitbedarfs der meisten analytischen

Methoden wurde eine Vielzahl sogenannter alternativer Meßverfahren wie z.B. Teststäbchen, Testpapiere, Gasprüfröhrchen, kolorimetrische Tests, enzymatische Tests, biologische Wirktests, Immunoassays, mobile Analysengeräte (PID, FID, IR, GC etc.) bis hin zu Bio- und Chemosensoren entwickelt, die im wesentlichen als Screeningverfahren zum großen Teil Vorort im Sinne einer "Ja/Nein- oder Größer/Kleiner-Entscheidung" bestimmte Einzelstoffe oder Substanzgruppen detektieren sollen. Für Monitoringprogramme sind diese Methoden weniger geeignet, da sie keine quantitativen Aussagen innerhalb eines vorgegebenen Vertrauensbereiches über das Vorliegen eines bestimmten Stoffes in der Analysenprobe liefern können. Bei Überwachungsprogrammen ist der Einsatz derartiger Verfahren zur Auffindung unbelasteter Proben denkbar.

Sollen alternative, d.h. kostengünstigere und schnellere Methoden im Rahmen von Monitoring- und Überwachungsprogrammen eingesetzt werden, müssen an sie prinzipiell die gleichen Anforderungen bezüglich der Qualität der erzeugten Daten gestellt werden, wie an die bisher fast ausschließlich eingesetzten physikalisch-chemischen Analysenverfahren. Legt man derartige Maßstäbe zugrunde, erscheinen insbesondere immunochemische Verfahren, die z.Z. bereits für zahlreiche Umweltkontaminanten - vor allem Pestizide - als sogenannte Test-Kits

kommerziell verfügbar sind, besonders geeignet. In Deutschland werden diese größtenteils in den USA entwickelten Test-Kits von Coring-Systems, Mallinckrodt/ Baker, r-Biopharm, Supelco, Radiometer GmbH, Merck u.a. vertrieben. In den Tabellen 1 und 2 wird eine Produktübersicht der kommerziell verfügbaren Enzymimmunoassay (EIA) für die Analyse von Pestiziden in Wasser der beiden größten Anbieter in Deutschland gegeben. Die

in den Tabellen enthaltenen Angaben entstammen den Lieferprogrammen der genannten Firmen von 1996. Nachfolgend sollen einige Besonderheiten von EIAs verglichen mit herkömmlichen chromatographischen Analysenverfahren dargestellt sowie Anforderungen an die Validierung quantitativer immunochemischer Verfahren formuliert werden.

**Tabelle 1.: EIA-Kits für die quantitative Analyse von Pestiziden und Industriechemikalien in Wasser (Mallinckrodt Baker/Ohmicron)**

| Substanz                   | Nachweisgrenze            | Arbeitsbereich | Kreuzreaktivität                                     |
|----------------------------|---------------------------|----------------|--|
| Alachlor                   | 0,05 ppb                  | 0,05 - 5 ppb   | Chloracetanildanalogue Verb. u. andere Pestizide     |
| Aldicarb                   | 0,25 ppb                  | 0,25 - 100 ppb | Aldicarbanelogue Verb. u. andere Pestizide           |
| Atrazin                    | 0,046 ppb                 | 0,046 - 5 ppb  | Triazinanelogue Verb. Verb. u. andere Pestizide      |
| Atrazin (high sensitivity) | 0,015 ppb                 | 0,015 - 1 ppb  | Triazinanelogue Verb. Verb. u. andere Pestizide      |
| Benomyl/Carbendazim        | 0,1 ppb<br>(Carbendazim)  | 0,1- 5 ppb     | Benzimidazol-Fungizide u. andere Pestizide           |
| Captan                     | 10 ppb                    | 10 - 3000 ppb  | Phthalimid-Fungizide, Metabolite u. andere Pestizide |
| Carbaryl                   | 0,25                      | 0,25 - 5 ppb   | Carbamat-Fungizide, Metabolite u. andere Pestizide   |
| Carbofuran                 | 0,056 ppb                 | 0,06 - 5 ppb   | Carbamat-Fungizide, Metabolite u. andere Pestizide   |
| 2,4-D                      | 0,7 ppb                   | 0,7 - 50 ppb   | Chlorphenoxyanelogue Verb. u. andere Pestizide       |
| Cyanazin                   | 0,035 ppb                 | 0,04 - 3 ppb   | Triazinanelogue Verb. u. andere Pestizide            |
| Metolachlor                | 0,05 ppb                  | 0,05 - 5 ppb   | Chloracetanildanalogue Verb. u. andere Pestizide     |
| Chlorthalonil              | 0,07 ppb                  | 0,07 - 5 ppb   | Phthalimid-Fungizide, Metabolite                     |
| Chlorpyrifos               | 0,1 ppb                   | 0,1 - 3 ppb    | Organophosphate u. andere Insectizide                |
| Pentachlorphenol           | 0,06 ppb                  | 0,06 - 10 ppb  | Chlorphenole u. Organochlorpestizide                 |
| PCB                        | 0,2 ppb<br>(Aroclor 1254) | 0,2 - 10 ppb   | andere techn. PCB-Mischungen                         |
| Procymidon                 | 0,8 ppb                   | 0,8 - 100 ppb  | Dicarboximidanelogue Verb. u. andere Pestizide       |
| Paraquat                   | 0,02 ppb                  | 0,02 - 5 ppb   | andere Pyridinylpestizide                            |

**Tabelle 2: EIA-Kits für die quantitative Analyse von Pestiziden in Wasser (Coring- Systems/Ensys):**

| Produkt                   | Format          | Substanz                 | Nachweisgrenze<br>[µg/l] |
|---------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| 2 4-D                     | MTP-FI ISA      | Dichlornhenoxvessigsäure | ?                        |
| 2 4-D-QuantiTube          | Röhrchen-FI ISA | Dichlornhenoxvessigsäure | ?                        |
| Acetanilid Plate          | MTP-FI ISA      | Acetanilid               | 0 02                     |
| Alachlor Plate            | MTP-FI ISA      | Alachlor                 | 0 046                    |
| Aldicarb Plate            | MTP-FI ISA      | Aldicarb                 | 0 4                      |
| Atrazin Plate             | MTP-FI ISA      | Atrazin                  | 0 04                     |
| Carbendazim (MBC) Plate   | MTP-FI ISA      | Benomyl (Carbendazim)    | 0 1                      |
| Chlorovrifos Plate        | MTP-FI ISA      | Chlorovrifos             | 0 05                     |
| Chlorsulfuron Plate       | MTP-FI ISA      | Chlorsulfuron            | 0 04                     |
| Cyanazin Plate            | MTP-FI ISA      | Cyanazin                 | 0 14                     |
| Cycloclodien Plate        | MTP-FI ISA      | Cycloclodiene (Chlordan) | ?                        |
| Diazinon Plate            | MTP-FI ISA      | Diazinon                 | 0 022                    |
| Endosulfan Plate          | MTP-FI ISA      | Endosulfan               | 0 08                     |
| Harnstoff-Herbizide Plate | MTP-FI ISA      | Harnstoff-Herbizide      | 0 022                    |
| Hexazinon Plate           | MTP-FI ISA      | Hexazinon                | 0 08                     |
| Imazanvr Plate            | MTP-FI ISA      | Imazanvr                 | 0 15                     |
| Isonroturon Plate         | MTP-FI ISA      | Isonroturon              | 0 02                     |
| Metalaxvl Plate           | MTP-FI ISA      | Metalaxvl                | < 0 1                    |
| Metolachlor QuantiTube    | Röhrchen-FI ISA | Metolachlor              | ?                        |
| Metolachlor Plate         | MTP-FI ISA      | Metolachlor              | 0 07                     |
| Metsulfuron-Methyl Plate  | MTP-FI ISA      | Metsulfuron-Methyl       | 0 02                     |
| Molinat Plate             | MTP-FI ISA      | Molinat                  | 0 5                      |
| Paraquat Plate            | MTP-FI ISA      | Paraquat                 | ?                        |
| Parathion Plate           | MTP-FI ISA      | Parathion                | 0 03                     |
| Thiabendazol Plate        | MTP-FI ISA      | Thiabendazol             | 0 2                      |
| Triasulfuron              | MTP-FI ISA      | Triasulfuron             | 0 04                     |
| Triazin HS Plate          | MTP-FI ISA      | Triazine                 | ?                        |
| Triazin Plate             | MTP-FI ISA      | Triazine                 | ?                        |
| Triazin QuantiTube        | Röhrchen-FI ISA | Triazine                 | ?                        |
| Triclorovr                | MTP-FI ISA      | Triclorovr               | ?                        |

MTP = Mikrotiterplatte

ELISA = Enzyme Linked Immunosorbent Assay

## 2 Wesentliche Unterschiede zwischen physikalisch-chemischen und immunochemischen Meßverfahren

Chromatographische Trennungen basieren auf multiplen Verteilungsprozessen der zu separierenden Verbindungen zwischen zwei Phasen (stationäre/ mobile Phase), wobei im Falle der säulenchromatographischen Techniken die getrennten Substanzen in zeitlicher Folge den Detektor erreichen, in dem nach unterschiedlichsten Prinzipien ein Meßsignal erzeugt wird. Das analytische Grundprinzip eines EIA besteht in der Reaktion des Analyten mit einem analytspezifischen Antikörper nach dem "Schlüssel-Schloß-Prinzip", wobei der Anteil der Antikörperbindungsstellen ermittelt wird, der durch den/die Analyten aus der Probe belegt wurde. Detektiert wird dieser Anteil durch die Zugabe eines Tracers (enzymmarkierter Analyt), der die nicht belegten Bindungsstellen des Antikörpers besetzt und über eine enzymkatalysierte Farbreaktion ein Meßsignal liefert.

Im Gegensatz zu chromatographischen Verfahren, bei denen meist ein linearer Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration in der Probe und dem Detektorsignal besteht, ist im Falle der EIAs die Analytkonzentration dem Meßsignal (Lichtabsorption) umgekehrt proportional. Man erhält eine annähernd sigmoidale Dose-Response-Kurve, die über statistische Modelle (meist 4-Parameter-logistische Gleichung) angepaßt wird. Dies hat zur Folge, daß die Präzision eines EIA z.B. gemessen als Variationskoeffizient in der Mitte des Arbeitsbereiches am besten ist und nach beiden Seiten - sowohl nach

niedrigen als auch nach hohen Konzentration - abnimmt.

Während die meisten chromatographischen Verfahren vor der eigentlichen analytischen Messung eine Extraktion des Analyten aus der wäßrigen Matrix sowie eine anschließende Aufkonzentrierung und Reinigung des Extraktes erfordern, können wäßrige Proben mittels EIA in der Regel direkt vermessen werden.

## 3 Anforderung an immunochemische Verfahren für den Einsatz in Monitoringprogrammen

**Immunochemische Verfahren** werden bevorzugt als ergänzende Verfahren zu den traditionellen analytischen Methoden wie GC, GC/MS oder HPLC für den **Nachweis insbesondere von Pestiziden** eingesetzt. Vor ihrem Einsatz im Rahmen von Monitoringprogrammen ist in jedem Fall eine geeignete Validierung der entsprechenden Methode vorzunehmen.

In diesem Zusammenhang ist es unbedingt notwendig sich den Unterschied zwischen einer Methode und einem Immunoassay-Test-Kit zu verdeutlichen, um ansonsten möglichen Mißverständnissen vorzubeugen. Unter einem Test-Kit versteht man ein verpacktes System, welches die Schlüsselkomponenten (z.B. beschichtete Röhrchen oder Mikrotiterplatten, Enzymkonjugate, Standards und andere Reagenzien), die als Teil einer validierten Methode benutzt werden, enthält. Test-Kits enthalten normalerweise Anwendungshinweise und stellen oft selbständige analytische Systeme dar.

Manche Test-Kits enthalten im Prinzip alles, was man zur Durchführung einer Analyse benötigt. Andere wiederum bilden lediglich einen Teil eines mehrstufigen Prozesses bestehend aus Extraktion, Clean-up und eigentlicher Analyse, d.h. sie können in verschiedenen Methoden für die Bestimmung eines definierten Analyten in unterschiedlichen Matrices (z.B. Wasser, Boden, Lebensmittel etc.) eingesetzt werden. Eine immunochemische Methode ist dagegen ein vollständiges analytisches System, welches durch eine schriftlich festgelegte Methodenvorschrift definiert ist. Die Methode umfaßt den Test-Kit mit allen zusätzlichen Verfahrensschritten, Geräte, Zubehör, Reagenzien sowie eine entsprechende Datenauswertung, so daß die Quantifizierung eines Analyten in einer gegebenen Matrix möglich ist. Der Test-Kit ist folglich lediglich ein Teil des Zubehörs, welches für die Durchführung einer Methode benötigt wird. Im Falle von Wasserproben können Immunoassay-Test-Kits meist ohne Vorbehandlung der Probe eingesetzt werden.

Der Prozeß der Methodvalidierung hat das Ziel, zu zeigen, daß das gesamte analytische Verfahren - einschließlich Extraktion, Clean-up, Analyse, Kalibrierung, Datenauswertung - für die Bestimmung eines Analyten in einer definierten Matrix Ergebnisse mit akzeptabler Genauigkeit liefert. Er beinhaltet die Erstellung eines Dokuments, welches dem Analytiker alle notwendigen Informationen liefert, die er zur Durchführung der Methode benötigt. Darüber hinaus sollten darin grundlegende Hintergrundinformationen und die Ergebnisse der Methodvalidierung dokumentiert sein. Ein Besonderheit der Validierung immunochemischer Verfahren

besteht in der Notwendigkeit des Vergleichs der erzielten Ergebnisse mit einem validierten nicht-immunochemischen, d.h. chromatographischen Verfahren im Rahmen einer Korrelationsstudie an einer repräsentativen Probenanzahl.

Im folgenden soll dargestellt werden, welche Anforderungen an die Dokumentation einer immunochemischen Methode zu stellen sind. Die Angaben beziehen sich im wesentlichen auf Vorschläge der IUPAC, EPA und AEIC (s. Literatur)

In einem einleitenden Kapitel sollten die Leistungsgrenzen der Methode, der beabsichtigte Anwendungsbereich sowie die wissenschaftlichen Grundprinzipien des Verfahrens beschrieben werden. Dazu gehören Angaben über den/die mit der Methode nachweisbaren Analyten, die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, den Quantifizierungsbereich (Arbeitsbereich), mögliche Interferenzen und Kreuzreaktivitäten sowie Angaben, für welche Matrix die Methode validiert wurde und für welche Anwendungen (Zulassung, Vollzug, Monitoring) sie geeignet ist. Weiterhin sollte ein Überblick über Extraktion, Clean-up, das Analysenverfahren, die Kalibrierung sowie die Auswertung der Daten gegeben werden.

Das eigentliche Methodenprotokoll gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden alle notwendigen Reagenzien und Materialien (Immunoassay-Kit, Meßgeräte, Standardsubstanzen etc.) einschließlich Bezugsquellen aufgelistet. Hierzu gehören Angaben zu Quelle und Art der Antikörper, Art der Beschichtung der Mikrotiterplatten, Sicherheitsinformationen und Hinweise zur

Stabilität und Lagerfähigkeit der Reagenzien.

Im zweiten Teil wird die Durchführung der analytischen Prozedur in allen notwendigen Schritten detailliert beschrieben. Von besonderem Interesse sind hier Angaben zu Kreuzreaktivitäten. Bei Immunoassays zum quantitativen Bestimmung von Einzelstoffen sollte nach Krotzky und Zeeh (1995) die Kreuzreaktivität der Antikörper mit anderen Substanzen 2% nicht übersteigen. Dies würde zu einem maximalen Fehler von +50% führen, wenn die kreuzreagierende Komponente in 50-facher Konzentration verglichen mit dem Zielanalyten vorliegen würde. Für alle untersuchten potentiell interferierenden Substanzen (strukturell verwandte Verbindungen, Metabolite) sind die Angaben zur Kreuzreaktivität zu dokumentieren. Wichtig sind in diesem Zusammenhang auch Angaben zu Kreuzreaktionen gegenüber strukturell nicht verwandten Verbindungen, die in der Untersuchungsmatrix z.T. in hohen Konzentrationen vorliegen können (z.B. Huminstoffe, diverse Anionen oder Kationen, Lösungsmittel etc.).

Angaben zu Matrixeinflüssen, Hinweise auf besonders kritische Verfahrensschritte und eventuell notwendige Modifikationen sollten auf keinen Fall fehlen.

Die Präzision der Daten eines jeden Immunoassays hängt von der Anzahl und Konzentration der zur Ermittlung der Bezugsfunktion verwendeten Kalibrierstandards und dem statistischen Verfahren der Kurvenanpassung ab. Deshalb muß mit mindestens 5 Kalibrierstandards und einer Nullprobe zur Ermittlung des maximalen Responses

gearbeitet werden. Eine Standardkonzentration sollte ungefähr 50% Hemmung verursachen, ein Standard sollte in der Nähe der unteren ein anderer in der Nähe der oberen Quantifizierungsgrenze liegen. Jede Analysenserie auf einer Mikrotiterplatte muß gesondert kalibriert werden. Die Kurvenanpassung sollte nach der 4-Parameter-logistischen Gleichung (Gl.1) oder anderen geeigneten statistischen Verfahren erfolgen. Die Empfindlichkeit (Anstieg der Kalibrierkurve), die Standardkonzentration, die 50% Hemmung verursacht sowie der zu erwartende Response der Nullprobe müssen dokumentiert sein.

$$Y = d + (a-d)/(1 + (x/b)^b) \quad (\text{Gl. 1})$$

Wichtige Informationen zur Bewertung immunochemischer Verfahren liefern Wiederfindungsexperimente an künstlich kontaminierten Proben (> 4 Kontaminationsniveaus) über den gesamten Quantifizierungsbereich. Die Präzision sollte als Standardabweichung oder als Variationskoeffizient der Wiederfindungsrate für alle untersuchten Konzentrationsniveaus angegeben werden. Quantitative Verfahren sollten entsprechend einem Vorschlag der EPA für jedes Konzentrationsniveau Wiederfindungsraten von 70 bis 120% aufweisen bei Variationskoeffizienten von unter 20%. Nach Krotzky und Zeeh (1995) werden für eine neue EEC-Richtlinie Wiederfindungsraten von 70 - 110% diskutiert.

Die Nachweisgrenze ist die Konzentration des Analyten, die unter Festlegung einer bestimmten Irrtumswahrscheinlichkeit vom Nullwert unterschieden werden kann. Die Bestimmungsgrenze ist der Gehalt des

Analyten in der Probe, bei dem die relative Ergebnisunsicherheit mit einer definierten Wahrscheinlichkeit einen vorgegebenen Wert annimmt. Beide Größen müssen unbedingt dokumentiert und das der Ermittlung zugrundeliegende Verfahren angegeben werden.

Auf Grund der sigmoidalen Dose-Response-Kurve ist die Präzision eines immunochemischen Verfahrens in der Mitte des Arbeitsbereiches am besten und nimmt nach beiden Seiten - sowohl nach niedrigen als auch nach hohen Konzentration - ab. Aus diesem Grund ist die Angabe des Quantifizierungsbereiches, in dem mit der Methode quantitative Resultate innerhalb eines bestimmten Vertrauensbereiches liefert, ebenfalls von großem Interesse und muß angegeben werden.

Weiterhin sind Angaben zur Präzision unter Wiederhol- bzw. Vergleichsbedingungen für Standard- und Realproben zu fordern, die Anzahl der Wiederholmessungen je Probe und Kalibrierstandard, die Häufigkeit der Messung von Negativ- und Positivkontrollproben sowie die Häufigkeit der Kontrolle der Wiederfindung an künstlich kontaminierten Proben ist festzulegen. Krotzky und Zeeh (1995) empfehlen mindestens drei besser 4 Wiederholmessungen je Probe und Kalibrierstandard.

Robustheitsprüfungen sind grundsätzlich für alle umweltanalytischen Methoden gefordert. Darunter sind Experimente zu verstehen, die zeigen sollen, daß ein analytisches Verfahren gegenüber normalen Variationen, die auch bei sachgemäßer Anwendung auftreten können, wenig empfindlich reagiert.

Derartige Prüfungen sollten z.B. die wiederholte Analyse von identischen Proben an verschiedenen Tagen, durch verschiedene Personen, unter unterschiedlichen Umwelt- bzw. Assaybedingungen und unter Verwendung von Reagenzien unterschiedlicher Herstellungschargen beinhalten. Die Richtigkeit und Präzision von Messungen an künstlich kontaminierten Kontrollproben unterschiedlicher Herkunft (z.B. Trinkwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser etc.) sollte untersucht werden. Laborvergleiche und Ringversuche wären weitere Maßnahmen zur Prüfung auf Robustheit. Die Ergebnisse derartiger Robustheitsuntersuchungen müssen in der Methodenbeschreibung dokumentiert sein.

Wenn immunochemische Analysenverfahren als ergänzende Methoden zu traditionellen chromatographischen Verfahren in Monitoringprogrammen eingesetzt werden sollen, sind unter statistischen Gesichtspunkten gestaltete Korrelationsstudien unbedingt erforderlich. Diese sollen den Grad der Übereinstimmung zwischen chromatographisch und immunochemisch gewonnenen Daten beschreiben und die Anzahl falsch positiver bzw. falsch negativer Proben ermitteln. Üblicherweise werden für derartige Vergleiche zuerst künstlich kontaminierte Proben eingesetzt. Ergibt sich dabei eine gute Übereinstimmung - was darunter zu verstehen ist, muß von Anwendungsfall zu Anwendungsfall neu definiert werden - sollten sich Untersuchungen an Realproben anschließen. Die Proben hierfür müssen so ausgewählt sein, daß sie den gesamten in der Methode spezifizierten Quantifizierungsbereich einschließlich Analytgehalten unterhalb der Nachweisgrenze

abdecken. Derartige Untersuchungen sollten von unabhängigen Laboratorien und nicht von den Entwicklerfirmen durchgeführt werden.

#### **4 Monitoring von Umweltschadstoffen mittels immunochemischer Verfahren**

Soll ein **immunochemisches Verfahren** im Rahmen von Monitoringprogrammen eingesetzt werden, stellt sich die Frage, in welchem Umfang die Ergebnisse der mittels Immunoassay als belastet bzw. unbelastet erkannten Proben durch ein validiertes physikalisch-chemisches Verfahren überprüft werden müssen. Diese Frage hängt u.a. von der Art der Untersuchung, den Leistungsparametern des immunochemischen Verfahrens, der beabsichtigten Verwendung der Daten, der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Interferenzen, der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Immunoassays verglichen mit denen des Referenzverfahrens, dem Anteil an falsch positiven bzw. falsch negativen Befunden, die akzeptiert werden können, den bereits vorhandenen Erfahrungen mit der Methode, dem Umfang der Untersuchung (z.B. einige Hundert oder mehrere Tausend Proben) sowie den zu erwartenden Anteil an positiven Proben ab. Zu Beginn einer Studie sollte ein repräsentativer Anteil positiver und negativer Proben zusätzlich mit dem Referenzverfahren untersucht werden. Falls eine befriedigende Übereinstimmung besteht kann der Umfang der Bestätigungsanalysen im Verlauf der Studie schrittweise verringert werden. Wichtig dabei ist natürlich die Definition von Kriterien, welche die Qualität der Übereinstimmung beschreiben. Solche

Kriterien könnten z.B. sein: 1. In 90% der untersuchten Proben liegen die Abweichungen zwischen beiden Verfahren unter 20% oder 2. die Verteilung der Werte beider Methoden unterscheidet sich nicht signifikant ( $P < 95\%$ ). Sollten Analysenwerte außerhalb des Vertrauensbereiches liegen, sollten die Daten nochmals geprüft und gegebenenfalls Wiederholungsmessungen durchgeführt werden, um die Ursache der Abweichung festzustellen und zur weiteren Optimierung des Analysenverfahrens zu verwenden. Wenn keine größeren Abweichungen zwischen immunochemischen und chromatographischen Verfahren beobachtet werden, genügt es am Ende ca. 5% der positiven und negativen Proben einer Bestätigungsanalyse zu unterwerfen.

#### **5 Schlußfolgerung**

Die verbesserte Qualität und die wachsende Anzahl kommerziell verfügbarer immunochemischer Analysenverfahren hat dazu geführt, daß mehr und mehr Überlegungen angestellt werden, derartige Methoden insbesondere für den Nachweis von Pestiziden in Monitoringprogramme einzubinden. Die vergleichsweise geringen Kosten, die Einfachheit der Anwendung sowie die kurzen Analysenzeiten machen diese Verfahren besonders attraktiv. Nationale und internationale Organisationen und Körperschaften (IUPAC<sup>1</sup>; EPA<sup>2</sup>, AOAC<sup>3</sup> u. AEIC<sup>4</sup> in den USA; DIN<sup>5</sup> in Deutschland;

---

<sup>1</sup> International Union of Pure & Applied Chemistry

<sup>2</sup> Environmental Protection Agency

<sup>3</sup> Analytical Environmental Immunochemical Consortium

<sup>4</sup> Association of Official Analytical Chemist's

<sup>5</sup> Deutsches Institut für Normung

MAFF<sup>6</sup> in Großbritannien) sind dabei Richtlinien zu erarbeiten wie immunochemische Verfahren im Bereich der Registrierung und Zulassung von Pestiziden sowie in Monitoring- und Überwachungsprogrammen eingebunden werden können. Grundlegende Voraussetzung dafür ist eine sorgfältige Methodvalidierung, die bestimmte Mindestanforderungen bezüglich der Richtigkeit und Präzision der Daten, der Nachweis- und Bestimmungsgrenze, Wiederfindung, Testspezifität, der Korrelation mit Referenzverfahren, Robustheit und der Dokumentation der Daten erfüllen muß.

/5/ Rittenburg, J. und J. Dautlick : Quality Standards for Immunoassay Kits. In: Immunoanalysis of Agrochemicals - Emerging Technologies, J. O. Nelson, A. E. Karu, R. B. Wong (Eds.) (1995), American Chemical Society, Washington, DC, 1995, S. 301-307

## 6 Literatur

- /1/ Environmental Protection Agency: Immunoassay Methods in SW-846: Recommended Format and Content for Documentation Supporting New Submittals, 1995
- /2/ Hayes, M. C., J. Dautlick und D. P. Herzog: Quality Control of Immunoassays for Pesticide Residues. In: New Frontiers in Agrochemical Immunoassay. A. A. Kurtz, J. H. Skerritt, L. Stanker (Eds.), AOAC International, Arlington, VA, 1995, S. 237-250
- /3/ Krotzky, A. J. und B. Zeeh: Immunoassay for Residue Analysis of Agrochemicals: Proposed Guidelines for Precision, Standardization and Quality Control. Pure & Appl. Chem. 67 (1995), 2065-2088
- /4/ Mihaliak, C. A. und S. A. Berberich: Guidelines to the Validation and Use of Immunochemical Methods for Generating Data Support of Pesticide Registration. In: Immunoanalysis of Agrochemicals - Emerging Technologies, J. O. Nelson, A. E. Karu, R. B. Wong (Eds.), American Chemical Society, Washington, DC, 1995, S. 288-300

---

<sup>6</sup> Ministry of Agriculture, Food and Fisheries

# KNOPP & NIEßNER: Einsatz von Immunoassays in der Umweltanalytik

## 1 Einleitung

Umweltanalytische Daten werden zunehmend als eine Entscheidungsgrundlage regulativer Maßnahmen herangezogen. Hinsichtlich der Schnelligkeit, der Nachweisstärke und der Genauigkeit werden immer höhere Anforderungen an die Erfassung im Spuren- und Ultraspurenbereich gestellt. Neue Gesetze und Verordnungen, anspruchsvolle Prüf- und Analysevorschriften sowie niedrigere Grenzwerte und zusätzlich zu bestimmende Substanzklassen spiegeln dieses Interesse wider. Der damit verbundene hohe personelle und zeitliche Aufwand führt zunehmend zur Entwicklung von Alternativverfahren, die als kostengünstige Schnelltests bzw. Feldmethoden für das Proben-Screening herangezogen werden. Dabei geht es bei Anwendung dieser vereinfachten Verfahren mit in der Regel geringerer Genauigkeit in erster Linie darum, zu prüfen, ob ein vorgegebener Grenz- oder Überwachungswert sicher unter- oder überschritten wird (ja/nein-Entscheidung). Nur bei einer Überschreitung sind weitere Untersuchungen mit aufwendigeren Referenzmethoden erforderlich. Alternativ- und Referenzverfahren sind somit beide Bestandteil einer Meßstrategie, die darauf abzielt, mit geringstmöglichem Aufwand einen ausreichenden Informationsgewinn zu erhalten. Eine Alternativmethode, die im

klinisch chemischen Bereich längst eine breite Akzeptanz gefunden hat, ist der Immunoassay. Die klassische Analytische Chemie dagegen ist erst dabei, Immunoassays als Teil eines analytischen Instrumentariums zu akzeptieren [1].

## 2 Das Prinzip eines Immunoassays

Beim **Immunoassay** macht man sich ein weitverbreitetes und grundlegendes Prinzip molekularbiologischer Vorgänge zunutze - die Kopplungsreaktion komplementärer Moleküle. Meist ist die komplexe räumliche Konfiguration hochmolekularer Eiweißstrukturen verantwortlich für das Erkennen und Binden an nieder- oder höhermolekulare Reaktionspartner. Somit lassen sich mit einem entsprechenden Protein, beim Immunoassay mit einem Antikörper, die zugehörigen Reaktionspartner aufspüren und bestimmen. Wesentliche Begriffe wurden in Tabelle 1 zusammengefaßt und erläutert.

Der Immunoassay basiert auf der Gewinnung von Antikörpern (Immunglobulinen) gegen eine zu bestimmende Substanz (Antigen, Hapten). Die Konkurrenzreaktion einer konstanten Menge eines markierten Antigens (Tracer) und einer variablen Menge des entsprechenden unmarkierten Antigens (zu bestimmende Substanz, z.B. ein Pestizid) um eine limitierte Anzahl von Bindungsplätzen am Antikörper ist reversibel und unterliegt dem Massenwirkungsgesetz. Die Testvariable ist die Menge des Zielanalyten der unbekannt Probe, die bei Einbringung in das in vitro System zu einer Neueinstellung

des Gleichgewichtes führt. Es kommt zur Verdrängung des Tracers aus den Bindungsstellen des Antikörpers, die um so stärker ist, je mehr Zielanalyt zugegeben wurde. Anhand von mitgeführten

Standardproben wird eine Kalibrierkurve erstellt, über welche der Antigengehalt der unbekannt Probe ermittelt wird [2].

**Tabelle 1: Definitionen**

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Antikörper              | Protein, das nach Kontakt mit einem Antigen in einem Organismus gebildet wird und zu einer weitgehend selektiven Erkennung und Bindung dieses Antigens in der Lage ist. |
| Antigen                 | Makromolekül, insbesondere Protein oder Polysaccharid, das in einem Organismus eine Antikörperbildung auslöst.  |
| Hapten                  | Kleines Molekül, das erst nach kovalenter Bindung an ein Makromolekül in der Lage ist, eine Antikörperbildung in einem Organismus auszulösen.                           |
| Immunogen               | Hapten-Protein-Konjugat oder ein anderes großes Molekül (Antigen) das für die Produktion selektiver Antikörper durch Immunisierung eines Versuchstieres verwendet wird. |
| Immunoassay             | Methode, die auf der reversiblen Reaktion eines Antikörpers mit dem entsprechenden Antigen beruht.  |
| Polyklonales Antiserum  | Heterogene Population von Antikörpern variierender Selektivität und Affinität.  |
| Monoklonaler Antikörper | Homogene Antikörperpopulation, die von einem Zellklon gebildet wird   |

### 3 Der Antikörper

#### 3.1 Polyklonale Antiseren

Die Gewinnung hochselektiver (spezifischer) und hochaffiner Antikörper ist die entscheidende Voraussetzung für die erfolgreiche Entwicklung eines Immunoassays. Im Umweltbereich stehen Analyten mit einem Molekulargewicht < 1000 Dalton im Mittelpunkt des Interesses. Da diese Haptene (Tabelle 1) nicht in der Lage sind eine Antikörperbildung in einem Organismus zu induzieren ist es notwendig, diese Moleküle kovalent an ein Trägerprotein (z.B. verschiedene Albumine, Globuline und Hämocyanine) zu binden, d.h. ein Immunogen herzustellen. Die Synthesemöglichkeiten sind natürlich durch die Struktur des Haptens begrenzt. Günstig ist das Vorhandensein geeigneter koppelbarer funktioneller Gruppen, wie z.B. Amino- oder Carboxylfunktionen. Falls keine reaktive Gruppe im Zielanalyten vorhanden ist, muß diese zunächst eingeführt werden. Dafür steht ein größeres Methodenrepertoire zur Verfügung. Von immenser Bedeutung für die spätere Selektivität der Antikörper ist die Wahl der geeigneten Position am Hapten zur Kopplung an das Trägerprotein. Insbesondere bei isomerenreichen Grundkörpern (z.B. PCBs, Dioxine, Furane), bei denen nur bestimmte Isomere von toxikologischem Interesse sind, ist sorgfältigste Wahl bei der Nutzung reaktiver Stellen zur Konjugatsynthese notwendig. Mehrfach wurde auch die Verwendung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe als Brücke

(Spacer) zwischen zu koppelndem Molekül und dem Carrier beschrieben.

Die meisten polyklonalen (polyspezifischen) Antiseren werden in Kaninchen gewonnen. Aber auch andere Tierspezies wie Schafe, Ziegen, Pferde, Hühner und Meerschweinchen werden verwendet. Darüberhinaus sind Applikationsort, Häufigkeit des Immunisierungsvorganges, die Verwendung von Adjuvantien und die gewählten Immunogendosen wichtige Faktoren bzgl. Qualität und Quantität der resultierenden Antikörper. Der Immunisierungsvorgang muß laufend kontrolliert werden. Dies geschieht dadurch, daß 7-14 Tage nach jeder Verabreichung des Immunogens Testblutungen vorgenommen und Bindungsstudien mit dem gewonnenen Antiserum durchgeführt werden. Auch ist es sinnvoll, schon frühzeitig Untersuchungen zur Kreuzreaktivität einzubeziehen. Darunter wird die Reaktion eines Antikörpers mit strukturanalogen Molekülen verstanden, was im fertigen Test zu störenden Querempfindlichkeiten führen kann.

Nach wie vor sind polyklonale Antiseren Bestandteil der meisten kommerziell verfügbaren immunologischen Test-Kits im Umweltbereich. Diese Seren bestehen aus einem ganzen Spektrum von Antikörpern, die gegen verschiedene Antigene und diverse Epitope eines Antigens gerichtet sind und somit auch unterschiedliche Affinitätskonstanten besitzen. Die Akzeptanz von Immunoassays hängt aber wesentlich davon ab, daß ein Test-Kit in gleicher Qualität auch über längere

Zeiträume erhältlich ist. Auf polyklonalen Seren basierende Tests können insbesondere diesen Anspruch kaum erfüllen. So ist das Serum eines immunisierten Tieres nur in begrenzter Menge verfügbar und gleiche Immunisierungsprozeduren führen bei verschiedenen Tieren in keinem Fall zu vollkommen identischen Seren. Die von Köhler und Milstein entwickelte Methode (Hybridomtechnik) zur Herstellung monoklonaler Antikörper war ein entscheidender Meilenstein für die Kommerzialisierbarkeit immunologischer Tests.

### 3.2 Monoklonale Antikörper

Monoklonale Antikörper (Antikörper einer definierten Spezifität) werden von

Hybridomzellen produziert, die durch Verschmelzung von Milzzellen einer immunisierten Maus mit einer Krebszelllinie entstehen [3]. Sie besitzen die Eigenschaften beider Zelltypen, nämlich Antikörper produzieren und ungehemmt in vitro (als Zellkultur) wachsen zu können. Damit steht eine Antikörperquelle zur Verfügung, die praktisch nicht versiegt. Allerdings ist die Produktion dieser Antikörper kostenintensiver als die Produktion polyklonaler Antiseren. Insbesondere ist das Screening der im Verschmelzungsprozeß entstandenen Hybridomzellen auf die Bildung geeigneter (Affinität, Selektivität, Stabilität...) monoklonaler Antikörper ein zeitaufwendiger Prozeß. In Tabelle 2 sind wesentliche Charakteristika von mono- und polyklonalen Antikörpern gegenübergestellt.

Tabelle 2: Vergleich von monoklonalen und polyklonalen Antikörpern

| <b>Monoklonale Antikörper</b>   | <b>Polyklonale Antikörper</b>  |
|---|--|
| Vergleich von Immunoassays ist sehr gut möglich, da die - letztlich aus einer Zelle stammenden Antikörper identisch sind.   | Ein polyklonales Serum ist je nach Tier (Charge) unterschiedlich; daher ist der Vergleich von Immunoassays nur bedingt möglich.  |
| Unbegrenzte Verfügbarkeit der Antikörper, da die Hybridomzellen über lange Zeiträume eingefroren und nach dem Auftauen wieder zur Produktion an geregt werden können. | Serum nur begrenzt verfügbar, da jedes Tier nur eine bestimmte Menge an Serum liefert. Beim Einsatz eines neuen Serum sind u.a. Spezifität und Querempfindlichkeit erneut zu testen. |
| Monoklonale Antikörper sind sehr selektiv, da alle Antikörper mit unerwünschten Querempfindlichkeiten herausselektioniert werden können.                              | Polyklonale Antikörper sind häufig nicht so selektiv, da sie ein Gemisch von Antikörpern unterschiedlicher Spezifität darstellen.  |
| Die Herstellung von monoklonalen Antikörpern ist zeitaufwendig und kostenintensiv.  | Die Herstellung von polyklonalen Antikörpern ist einfacher, schneller und damit kostengünstiger als die der monoklonalen.  |

### 3.3 Rekombinante Antikörper

Die Produktion monoklonaler Antikörper mit Hilfe der Hybridomtechnik war bis vor wenigen Jahren der einzige Weg, monospezifische, d.h. gegen eine einzige Determinante gerichtete Antikörper zu erhalten. Der erwähnte Kosten- und Zeitfaktor, die Instabilität der Hybridomlinien, die Kontaminationsgefahr der Zellkulturen, aber auch enorme Fortschritte in der Kenntnis der Antikörpergen- und -proteinstruktur führten zu Versuchen, die für die Antigenbindung wichtigen Fragmente der Antikörper in bakteriellen Systemen (z.B. *Escherichia coli*) zu exprimieren. Dies bietet den Vorteil, daß die Bindungsspezifitäten der Antikörper durch "genetic engineering" einfach und schnell wesentlich verbessert werden können (Anlegen von **Antikörper-Bibliotheken**). Die ersten klonierten Amplifikate wurden intrazellulär exprimiert, mit dem Nachteil, daß das isolierte Expressionsprodukt nach der Reinigung noch in die native Form gefaltet werden mußte, um funktionell aktiv zu sein. In der Folgezeit wurden daher weitere Systeme entwickelt, die die Ausschleusung des exprimierten Antikörper-Fragmentes bewirken. Ein faszinierender Weg ist die Expression von scFv-Fragmenten (single chain antibodies) auf der Proteinhülle von filamentösen Phagen (kommerzielles System: **Recombinant Phage Antibody System** von Pharmacia Biosystems) [4-5].

### 3.4 Künstliche Antikörper (Template)

Ob polyklonale, monoklonale oder rekombinante Antikörper, alle sind biologische Makromoleküle, die v.a. aus Aminosäuren aufgebaut sind. Die Robustheit gegenüber Matrixeinflüssen, gerade in Umweltproben, ist deshalb natürlich eingeschränkt. Seit längerer Zeit gibt es Bemühungen, die "Bindungstaschen" (die Antigen-Erkennungsregion) von Antikörpern chemisch zu modellieren. Dabei wird versucht, den Zielanalyt (das Antigen) als Matrize (**Schablone, Templat**) zu verwenden und um dieses Molekül herum in Gegenwart von wechselwirkenden Monomeren ein vernetztes Polymer zu synthetisieren. Nach dem Abtrennen der Matrize bleibt im Polymer ein Abdruck (**Imprint**) mit zur Wechselwirkung befähigten Gruppen zurück, wobei dessen Form und die Anordnung der Haftgruppen in ihm komplementär zur Struktur des Matrizenmoleküls sind. Die Technik rückt mehr und mehr ins Zentrum des Interesses. In naher Zukunft könnten solche Materialien als "künstliche Antikörper" für verschiedenste Anwendungen zur Verfügung stehen [6-8].

## 4 Der Tracer

Ursprünglich als **Radioimmunoassay** (Verwendung radioaktiv gelabelter Analyten) konzipiert, existieren heute je nach der Art der verwendeten Markierung (Label) zahlreiche Variationen.

Dabei ist ein deutlicher Trend zu nichtradioaktiven, aber dennoch

nachweisstarken und leicht automatisierbaren Verfahren feststellbar (Tabelle 3). Die weitaus größte Bedeutung hat der **Enzymimmunoassay** erlangt.

Weiterhin kann eine Einteilung der Immunoassays dadurch erfolgen, daß man unterscheidet, ob ein Test mit bzw. ohne Trennschritt zur Ermittlung des Antikörpergebundenen Anteils auskommt. So erlaubt ein homogener Assay die direkte Beobachtung gebundenen Haptenanteils.

Viel verbreiteter sind allerdings heterogene Tests, bei denen entweder der Antikörper oder der nachzuweisende Analyt (als heterologes Proteinkonjugat) an eine feste Grenzfläche fixiert sind, z.B. auf die Oberfläche einer Mikrotiterplatte (Plattentest) oder die innere Oberfläche eines Röhrchens (Röhrchentest). Die Fixierung kann dabei durch eine kovalente Bindung, aber auch durch eine einfache Adsorption erfolgen. Derartige Platten oder Röhrchen bestehen meist aus Polystyrol.

**Tabelle 3. Einteilung von Immunoassays nach der Art der am häufigsten verwendeten Label**

| Bezeichnung                 | Label   |
|-----------------------------|---|
| Radioimmunoassay            | Radioaktive Isotope (z.B. $^3\text{H}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{125}\text{I}$ ) |
| Enzymimmunoassay            | Enzyme (z.B. Meerrettichperoxidase)   |
| Fluoreszenzimmunoassay      | Fluorophor (z.B. Fluorescein, Rhodamin)                                       |
| Chemilumineszenzimmunoassay | Luminophor (z.B. Luminol)   |

## 5 ELISA (Enzyme-linked immunosorbent assay)

Der gegenwärtig am häufigsten angewandte Immunoassay-Typ in der Umweltanalytik ist der **kompetitive heterologe Enzymimmunoassay (ELISA)**. Er soll daher näher erläutert werden. Prinzipiell sind zwei unterschiedliche Varianten möglich. Beim **direkten** ELISA (Abbildung 1) werden die Antikörper auf der Festphase immobilisiert. Anschließend wird die Probe mit dem Analyten und der Tracer (hier ein Analyt-Enzym-Konjugat) zugesetzt. Das Volumen beträgt typischerweise 100-200 µl. Dadurch wird eine Konkurrenzreaktion in Gang gesetzt, da der Antikörper nur im Unterschuß zur Verfügung steht. Nach der Inkubation werden überschüssige

Reagenzien mit einer Tensid-haltigen Waschlösung gewaschen. Anschließend wird der am Antikörper gebundene Anteil des Tracers bestimmt, indem ein chromogenes Substrat zugesetzt und vom Enzym in ein farbiges Produkt umgewandelt wird. Die Enzymreaktion wird nach hinreichender Farbstoffbildung durch Säurezugabe gestoppt und die Extinktion (Farbtiefe) mit einem Photometer ausgelesen. Die Menge des gebildeten Farbstoffes ist direkt proportional zur Anzahl der gebundenen Tracer-Moleküle bzw. indirekt proportional zur Analytkonzentration in der Probe.

Beim indirekten ELISA (Abbildung 2) wird ein heterologes Analyt-Protein-Konjugat (Verwendung eines anderen Trägerproteins als bei der Synthese des Immunogens), auch bezeichnet als Coating-Antigen, anstatt des Antikörpers auf der Festphase immobilisiert. Dann wird die Probe und eine entsprechende Antikörperverdünnung (Antikörper-Unterschuß!) zugesetzt und über einen gewissen Zeitraum inkubiert. Der immobilisierte Analyt (als Coating-Antigen) und der freie Analyt aus der Probe konkurrieren um die limitierten Antikörper-Bindungsstellen. Die über das Coating-Antigen gebundene Antikörperfraktion, die ja die analytische Information widerspiegelt, wird nach einem Waschschrift durch Zugabe eines enzymmarkierten zweiten Antikörpers sichtbar gemacht. Dieser zweite

Antikörper (z.B. eine Ziege-anti-Kaninchen-IgG-Antikörper, markiert mit Peroxidase) ist gegen die erste Antikörperspezies (Kaninchen-Antikörper) gerichtet. Nach Zugabe des Enzymsubstrates ist der gebildete Farbstoff wiederum indirekt proportional zur Analytkonzentration der Probe. Ein wesentlicher Vorteil des indirekten ELISA besteht darin, daß keine Tracer (Analyt-Enzym-Konjugat) synthetisiert werden muß und der gelabelte zweite Antikörper kommerziell erhältlich ist. Auch Interferenzen der Probenmatrix mit dem Enzymlabel können ausgeschlossen werden.

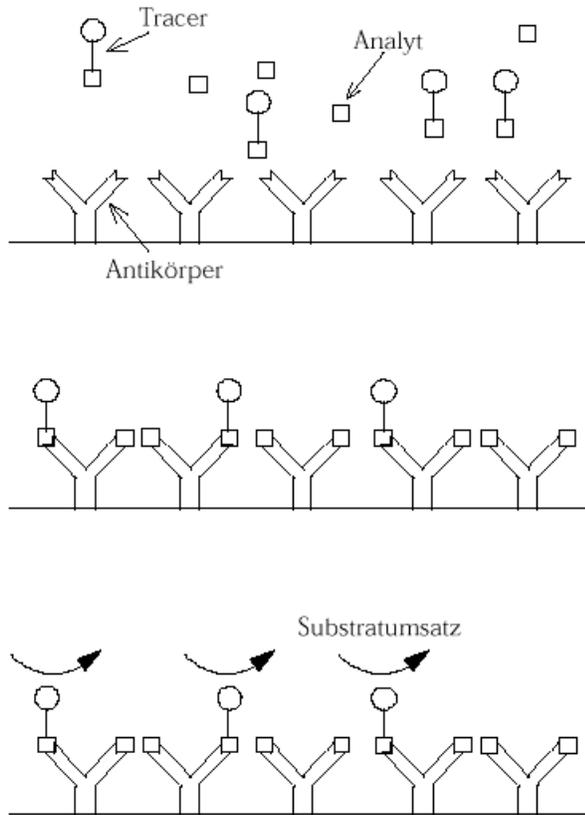
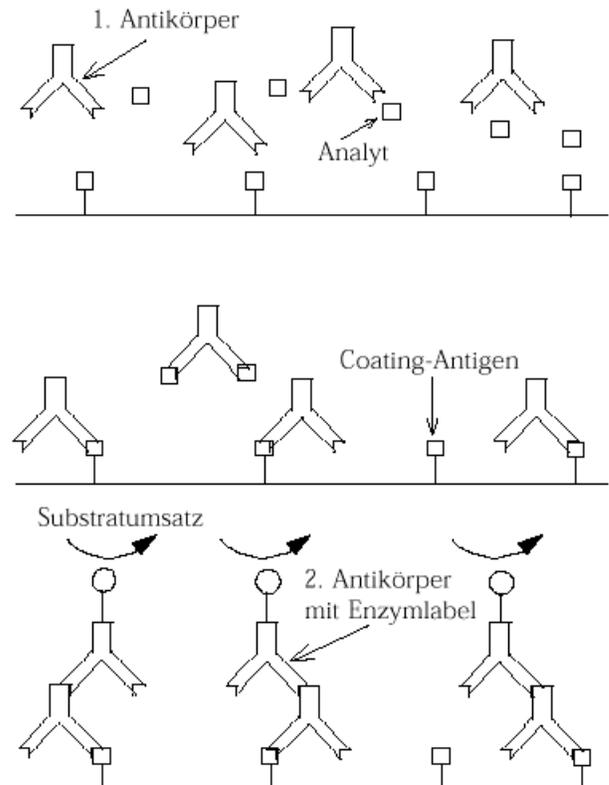


Abbildung 1: Prinzip des direkten ELISA [9]:

Abbildung 2: Prinzip des indirekten ELISA [9]



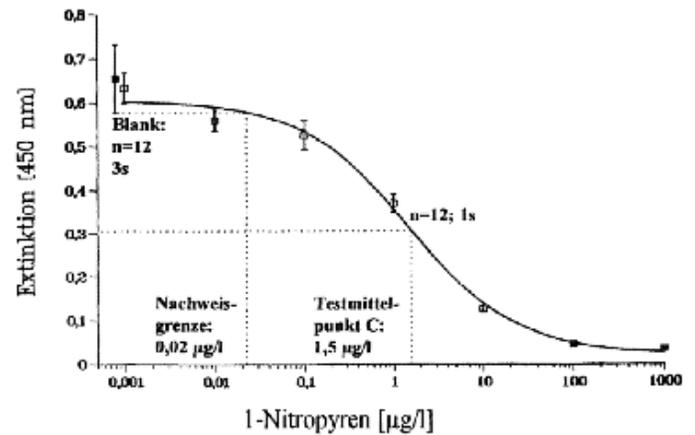
## 6 Charakterisierung und Einflußgrößen von Immunoassays

### 6.1 Kalibrierung

Es ist gängige Praxis, daß bei Durchführung eines Mikrotiterplatten-ELISA jede Probe mehrfach (drei- bzw. vierfache Einzelwertmessung) gemessen und auf jeder Platte eine Kalibrierkurve mitgeführt wird

(Abbildung 3). Von jedem Kalibrierpunkt wird der Median (Zentralwert) gebildet. Die Fehlerbalken entsprechen der einfachen Standardabweichung. Die Mediane werden mittels eines Simplexverfahrens an eine vierparametrische Funktion angepaßt. Die Kurven besitzen jeweils 7 Stützpunkte, wobei der Nullwert (Blank) nicht mit in die rechnerische Auswertung einbezogen wird. Eine charakteristische Kenngröße ist der **Testmittelpunkt C**, der häufig für eine Beurteilung der Sensitivität eines Immunoassays herangezogen wird. Als Nachweisgrenze wird per Definition die Konzentration angegeben, die nach Abzug der dreifachen Standardabweichung vom Blank-Wert bei Extrapolation auf die Kalibrierkurve erhalten wird. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß der nutzbare Meßbereich sehr eng um den linearen Bereich der Kurve gelegt werden muß und häufig nur der Bereich von 20% - 80% bzw. 10% - 90% der maximalen Absorption (obere Asymptote der Kalibrierkurve) für die Quantifizierung herangezogen wird.

Abbildung 3: Typische ELISA-Kalibrierkurve am Beispiel eines indirekten 1-Nitropyren-Immunoassays [10]:



### 6.2 Kreuzreaktivität (Querempfindlichkeit)

Wie bereits erwähnt, können Antikörper u.U. mit einer Vielzahl chemisch eng verwandter Spezies (hohe strukturelle Übereinstimmung) eine Bindung eingehen, allerdings mit unterschiedlicher Affinität. Diese Querempfindlichkeiten lassen sich nicht exakt vorhersagen und müssen deshalb für jeden Antikörper (jedes Serum) und jedes Testdesign experimentell bestimmt werden. Die Angabe der prozentualen Kreuzreaktivität KR erfolgt meist nach der Definition von Abraham (Gleichung 1) [11].

$$KR = (C_1/C_2) \cdot 100 \quad \text{Gleichung 1}$$

KR: Kreuzreaktivität in %

$C_1$ : Konzentration des Analyten am Testmittelpunkt der Kalibrationskurve

$C_2$ : Konzentration der kreuzreagierenden Verbindung am Testmittelpunkt

Hierbei ist allerdings zu beachten, daß der tatsächliche Einfluß kreuzreagierender Verbindungen von deren Konzentration abhängig sein kann und somit die Angabe nur eines Wertes (z. B. am Testmittelpunkt) nicht zwangsläufig die vollständige Information beinhaltet.

Nach Bestimmung der Querempfindlichkeiten der 16 EPA-PAHs in einem Pyren-ELISA wurde eine erstaunlich gute Übereinstimmung korrespondierender Werte am Testmittelpunkt und bei einer Analytkonzentration von 1 µg/l festgestellt (Tabelle 4) [9].

**Tabelle 4.- Kreuzreaktivität der 16 EPA -PAHs in einem Pyren-ELISA [91]**

| PAH                    | KR am Testmittelpunkt [%] | KR bei der Konzentration 1 [µg/l] [%] |
|------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| Naphthalin             | < 1                       | < 0,1                                 |
| Acenaphthen            | < 1                       | < 0,1                                 |
| Acenaphthylen          | < 1 (0,77)                | 0,8                                   |
| Fluoren                | < 1 (0,53)                | 0,5                                   |
| Phenanthren            | 10,3                      | 6,8                                   |
| Anthracen              | < 1 (0,67)                | 0,8                                   |
| Fluoranthen            | 11,1                      | 7,1                                   |
| Pyren                  | 100                       | 100                                   |
| Benzo[a]anthracen      | 1,66                      | 1,7                                   |
| Chrysen                | < 1                       | < 0,1                                 |
| Benzo[b]fluoranthen    | < 1                       | < 0,1                                 |
| Benzo[k]fluoranthen    | 1,05                      | 1                                     |
| Benzo[a]pyren          | 15                        | 8,2                                   |
| Dibenzo[a, h]anthracen | < 1                       | < 0,1                                 |
| Benzo[g, h, i]perylen  | < 1                       | < 0,1                                 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren  | < 1                       | < 0,1                                 |
| 16 EPA-PAH - Mix       | 15                        | 8,3                                   |

### 6.3 Matrixeinflüsse

Da die "Analyt-Detektoren" beim Immunoassay hochmolekulare Proteine (Antikörper) darstellen, müssen mögliche Interferenzen durch die Probenmatrix unbedingt einkalkuliert werden. Dies gilt

analog auch für die Enzyme, die als Markierung bei der Herstellung der Tracer bzw. sekundären Antikörper verwendet werden. Alle Probeninhaltsstoffe, die in der Lage sind, die

Tertiärstruktur eines Proteins zu verändern, stellen potentielle Störfaktoren dar. Dazu zählen in erster Linie organische Lösungsmittel, Tenside und pH-Wert-Einflüsse. Aber auch die Blockierung essentieller Aminosäurefunktionen in der Bindungsregion eines Antikörpers kann eine Beeinträchtigung der Analyt-Bindung und damit Fehlinterpretationen zur Folge haben. Dies ist z.B. durch Schwermetalle möglich. Auch Huminstoffe, die v.a. bei der Bodenanalytik eine Rolle spielen, können mit Proteinen in Wechselwirkung treten und zu Störungen des Immunoassays führen. Die molekularen Mechanismen sind allerdings noch weitgehend ungeklärt. Denkbar ist u.a. eine sterische Maskierung der Bindungsregion des Antikörpers und/oder des aktiven Zentrums eines Marker-Enzyms. Darüberhinaus kann auch eine Adsorption des Target-Analyten an Huminstoffe nicht ausgeschlossen werden, der dadurch der Immunreaktion entzogen wird.

Eine Bewertung der Störeinflüsse von Probeninhaltsstoffen in einem ELISA gelingt durch Aufzeichnen von Kalibrierkurven mit Zugabe der potentiellen Störstoffe in variierender Konzentration. Obwohl bei auftretenden Interferenzen meist ein Shift der Kalibrierkurve hin zu höheren Analytkonzentrationen festgestellt werden kann, variiert dessen Ausmaß in verschiedenen ELISA-Systemen teilweise beträchtlich [10].

Bei komplexen Proben genügt meist ein einfacher Verdünnungsschritt, um die Interferenzen zu beseitigen. Die Abtrennung oder Komplexierung von Huminsäuren und Schwermetallen gelingt z.T. sehr einfach auch durch Zugabe von

Rinderserumalbumin [12]. Auf extensive Probenkonditionierungsverfahren sollte generell verzichtet werden können, da sie mit dem Schnelltestcharakter des Immunoassays interferieren. In jedem Anwendungsfall muß die geeignete (notwendige) Probenaufbereitung durch eine unabhängige Validierungsanalytik geprüft werden. Es ist auch empfehlenswert, eine unbekannte Matrix zunächst mit Aufstockexperimenten zu untersuchen. Unter Praxisbedingungen sind Überbestimmungen des Zielanalyten (falsch positive Befunde) generell eher zu tolerieren als falsch negative Werte, führen sie doch "nur" zu einer zusätzlichen Bestätigungsanalytik mit einer Referenzmethode.

## 7 Marktsituation

Während der Markt für Immunoassays im medizinischen Bereich eine beträchtliche Größenordnung erreicht hat und sich immer noch im Wachstum befindet, kann von einem Durchbruch im Umweltsektor keine Rede sein. Zahlreiche interessierte Nutzer wurden in der Anfangsphase enttäuscht, bedingt durch überzogene Versprechungen und damit Erwartungen an die Leistungsfähigkeit der Methode, was enorm geschadet hat. Es wurde verkannt, daß der Immunoassay zwar eine Schnell- aber keine "Jedermann"-Methode ist, die ohne Detailkenntnis immunologischer und chemischer Zusammenhänge und Meßgrößen nicht optimal durchgeführt und interpretiert werden kann. Dennoch hat sich das Spektrum an kommerziell verfügbaren Test-Kits in den letzten Jahren enorm ausgeweitet (Tabelle 5). Obwohl nach wie vor von Pestiziden dominiert, sind zunehmend auch persistente Analyten

(PCBs, PAHs, Pentachlorphenol u.a.) hinzugekommen. Turbulenzen bei den Anbietern können als Indiz dafür gewertet werden, daß kleinere Unternehmen, die sich nur auf die Entwicklung und/oder den Verkauf umweltrelevanter Immunoassays beschränken, gegenwärtig kaum überlebensfähig sind. Ernstzunehmende Lieferanten sind nur in den USA angesiedelt, wobei das eigentliche Pionier-Unternehmen **Immunosystems** zunächst von **Millipore** aufgekauft und 1997, wie die Firmen **EnSys** und **Ohmicron**, durch SDI (Strategic Diagnostic Inc.) übernommen wurde. Damit ist SDI zum beherrschenden Marktführer in diesem Sektor geworden.

**Tabelle 5: Kommerziell verfügbare Immunoassay-Test-Kits für prioritäre Umweltschadstoffe (P-Plattentest, T-Röhrchentest, IF-Immundefiltration)\* [13; Stand 07. Mai 1997]**

| Zielanalyt              | Vertreiber   | Zielanalyt                     | Vertreiber   |
|-------------------------|--|--------------------------------|--|
| Acetochlor              | Coring-System (P)  | Methopren                      | Coring-System (P)  |
| Alachlor                | Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (P, T)                        | Methomyl                       | Mallinckrodt Baker (T)   |
|                         |  | Metolachlor                    | Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (P)   |
| Aldicarb                | Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (PT)                          | Metsulfuron-<br>Methyl         | Coring-System (P)  |
| Atrazin (Triazine)      | Mallinckrodt Baker (T), Coring-,<br>System (P**,T), Riedel de Haen (P) | Microcystin                    | Coring-System (P,T)<br>Coring-System (P)   |
| Bioresmethrin           | Coring-System (P)  | Paraquat                       | Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (P)   |
| Captan                  | Mallinckrodt Baker (T)   | Parathion/<br>Parathion-Methyl | Coring-System (P)  |
| Carbaryl                | Mallinckrodt Baker (T)   |                                |  |
| Carbendazim/<br>Benomyl | Mallinckrodt Baker (T)   | Pirimiphos-Methyl              | Coring-System (P)  |
| Carbendazim/MB<br>C     | Coring-System (P, T)   | Procymidon                     | Mallinckrodt Baker (T)<br>Coring-System (P,T)  |
| Carbofuran              | Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (T)                           | Silvex                         | Mallinckrodt Baker (T)<br>Coring-System (T)  |
| Chlordan                | Coring-System (T)  | Thiabendazol                   | Coring-System (P)  |
| Chlorpyrifos            | Mallinckrodt Baker (T)<br>Coring-System (P)                            | Toxaphen                       | Coring-System (T)  |
| Chlorpyrifos-Met<br>hyl | Coring-System (T)  |                                |  |
| Chlorothalonil          | Mallinckrodt Baker (T)   | Triasulfuron                   | Coring-System (P)  |
| Chlorsulfuron           | Coring-System (P)  | Triclopyr                      | Mallinckrodt Baker (T)   |
| Cyanäzin                | Mallinckrodt Baker (T)<br>Coring-System (P)                            | Trichlorpyridonol<br>BTEX      | Mallinckrodt Baker (T)<br>Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (T), Merck (IF**) |
| Cyclodiene<br>2,4-D     | Coring-System (T)<br>Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (PT)     | Pentachlorphenol               | Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (T*)  |
| DDT                     | Coring-System (T)  | Kohlenwasser-<br>stoffe        | Coring-System (T)  |
| Diazinon                | Coring-System (P)  | PCB                            | Mallinckrodt Baker (T), Coring<br>System (T*), Merck (IF)                            |
| Endosulfan              | Coring-System (P)  | PAK                            | Mallinckrodt Baker (T),<br>Coring-System (T*)  |
| Fenitrothion            | Coring-System (PT)   | TNT                            | Mallinckrodt Baker (T),<br>R-Biopharm (P), Merck (IF*)                               |
| Harnstoffherbizide      | Coring-System (P)  | RDX                            | Coring-System (T), Merck (IF*)   |
| Hexazinon               | Coring-System (P)  | Quecksilber<br>(II)-Ionen      | BioNebraska*   |
| Isoproturon             | Coring-System (P)  |                                |  |
| Lindan                  | Coring-System (T)  |                                |  |
| Metalaxyl               | Coring-System (P)  |                                |  |

\*\*Test-Kit ist auch mit monoklonalen Antikörpern erhältlich,

\* Zusammenstellung basiert auf zugänglichen Angaben in der Literatur bzw. auf Informationen der Hersteller [14-16]. Wenn nicht gesondert vermerkt ist, wird der Test mit polyklonalen Antikörpern durchgeführt.

## 8 Fazit

Aus gegenwärtiger Sicht läßt sich folgendes resümieren:

- Der Immunoassays ist eine sehr interessante Mikrotechnik für sensitive und selektive Bestimmungen im Umweltbereich. Als Probenvolumina werden im Normalfall nur wenige Mikroliter benötigt, was z.B. auch den Nachweis von Schadstoffen in Nebel- oder Tauproben ermöglicht.
- Die Entwicklung eines neuen Assays ist gegenwärtig noch relativ langwierig, insbesondere durch die notwendige Antikörpergewinnung und -charakterisierung. Hinzu kommen umfangreiche Untersuchungen zur Feststellung von Querempfindlichkeiten und potentiellen Störfaktoren. Daraus leitet sich ab,

daß die Methode in erster Linie für die Bestimmung von Verbindungen geeignet ist, die sich mit konventionellen Verfahren nicht oder nur sehr aufwendig nachweisen lassen und darüberhinaus auch von längerfristigem Interesse sind.

- Ausgearbeitete Tests sind v.a. im Plattenformat sehr leicht automatisierbar und erlauben deshalb einen hohen Probendurchsatz. Sind daher hervorragend für Screening-Zwecke geeignet, um den Zeit- und Kostendruck im umweltanalytischen Bereich durch Aussortieren negativer Proben (Analyt-Konzentration unter einem festgelegten Grenz- oder

Überwachungswert) zu minimieren. Trotz oftmals geringerer Genauigkeit kann durch Vergrößerung der Probenanzahl, bei gleichzeitiger Kostenreduktion, eine bessere statistische Absicherung der Befunde erreicht werden.

- Die Validierung eines Assays mit einer Referenzmethode sollte inhärenter Bestandteil der Verfahrensentwicklung sein und ist damit die Basis für eine angestrebte Akzeptanz durch Analytiker, verantwortliche Behörden und Gremien.
- Die Normung von Immunoassays mit dem üblichen Prozedere gestaltet sich außerordentlich schwierig. Dies ist in erster Linie der Heterogenität der Antikörper geschuldet. Normungsinstitutionen (DIN, CEN, ISO) reagieren nur sehr zögerlich. Die größten Fortschritte wurden diesbezüglich in den USA gemacht, wo unter Einbeziehung der EPA (Environmental Protection Agency) und der FDA (Food and Drug Administration) erste Richtlinien für eine Standardisierung von Immunoassays erarbeitet wurden. Auch in der Bundesrepublik existiert seit 1989 eine Arbeitsgruppe "Immunoassays für den Nachweis von Pestiziden" in der Fachgruppe Wasserchemie der GDCh, die sich mit der Aufstellung von **Rahmenbedingungen für selektive Immuntestverfahren (Immunoassays) zur Bestimmung von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln**

**befasst** [17]. Ergebnisse immunologischer Tests im Umweltbereich sind gegenwärtig nur bedingt justitiabel.

- Interessante Ansätze können auch in Richtung auf eine noch weitergehende Vereinfachung der Immuntests ausgemacht werden (Vor-Ort-Analytik). Hier ist in erster Linie die Entwicklung von Teststreifen zu nennen, wie sie im medizinischen Bereich schon länger zur Verfügung stehen. Besonders problematisch für eine Markteinführung im Umweltbereich ist die notwendige hohe Nachweisstärke. Dies ist auch im Zusammenhang mit den häufig viel komplexeren Proben im Vergleich zu Blutserum oder Urin zu sehen. Gewissermaßen als Zwischenschritt von der Mikrotiterplatte zum Teststreifen kann die **Immunfiltration** angesehen werden, bei der die Immunreaktion auf einer Membran in wesentlich kürzerer Zeit durchgeführt werden kann. Die größenordnungsmäßige Konzentrationsabschätzung erfolgt allerdings noch subjektiv (Orientierungstest). Eine Quantifizierbarkeit scheint aber auch vor-Ort prinzipiell möglich zu sein, z.B. durch Verwendung geeigneter portabler Auslesegeräte (Beispiel: Taschenreflektometer **RQflex** von MERCK).
- Andere Forschungen sind darauf gerichtet, in einer Probe mehrere Analyten gleichzeitig immunologisch bestimmen zu können (Multi-Analyt-Systeme). Theoretische Überlegungen hierzu stammen v.a. von der Gruppe um Ekins (Multi-Analyte-Mikrospot-

Assay) [18]. Maßgebliche Bedingung für den Erfolg dieses Ansatzes ist die Verfügbarkeit einer möglichst großen Anzahl von Antikörpern verschiedener Spezifität, deren unterschiedliches Bindungsverhalten für die Berechnung der Analytkonzentrationen, unter Zuhilfenahme chemometrischer Auswertetechniken genutzt wird. Ein anderer Ansatz ist die Verwendung neuronaler Netze [19].

- Vorteile ergeben sich auch durch Verknüpfung immunologischer und leistungsstarker chromatographischer Systeme. So ist es möglich, geeignete Immunadsorber (mit Antikörpern beladene Sorbentien) für eine schnelle und effiziente Probenaufbereitung einzusetzen [20]. Hier deutet sich, gerade für komplexe Umweltproben, eine vorteilhafte Verwendung von Sol-Gel-Glas-Immunadsorbentien an [21]. Antikörper sind aber auch als Analyt-Detektor nach einer vorgeschalteten chromatographischen Trennung anwendbar. Damit in engem Zusammenhang steht die Entwicklung immunologischer Online-Verfahren für kontinuierliche Überwachungsaufgaben im Umweltbereich. In Form der Fließinjektionsimmunoanalyse (FIIA) wird diese Möglichkeit, als Pilotprojekt, für den Einsatz in der Gewässerkontrolle gegenwärtig geprüft [22].
- Ansätze sind ferner vorhanden, Analyt-Antikörper für eine Bestimmung gebundener (nichtextrahierbarer) Rückstände in

Böden einzusetzen [23,24]. Probleme bereitet hierbei v.a. die Bereitstellung einer geeigneten Referenzanalytik. In einem weiteren Stadium ist auch die direkte Immunlokalisation von Schadstoffen z.B. in Bodenpartikeln, Kolloiden oder Aerosolen denkbar.

- Immunoassays sind grundsätzlich nicht **gut** oder **schlecht**, sondern für ein gestecktes Untersuchungsziel mehr oder weniger geeignet. Ein gezielter und angemessener Einsatz von Immunoassays kann zu schnellen Ergebnissen und damit Entscheidungen zum Schutz von Umwelt und Gesundheit führen und gleichzeitig wertvolle analytische Untersuchungskapazitäten schonen. Falsche Handhabung und überzogene Interpretation der Ergebnisse sind der angestrebten Akzeptanz dieser Schnelltestverfahren außerordentlich abträglich. Insbesondere bei der Untersuchung unbekannter Probenmatrices kommt den erhaltenen Meßwerten nur ein orientierender Charakter zu. Ebenfalls problematisch wird der Einsatz dieser Schnelltests, wenn sich die Meßergebnisse im Bereich einer Eingreif- oder Handlungsschwelle bewegen.
- Die Hersteller von Immunoassay-Kits tragen für die weitere Entwicklung dieser Sparte eine besondere Verantwortung. In diesem Zusammenhang ist die Erstellung einer detaillierten, im Umfang angemessenen,

verständlichen und dadurch auch nachvollziehbaren Gebrauchsanleitung (Beipackzettel) von vordergründiger Bedeutung. Neben Anleitungen zur Probenahme, Probenaufbereitung und Methodendurchführung, sollten aber auch Angaben über die Haltbarkeit der Reagenzien (Verfallsdatum), den Chemismus, mögliche Interferenzen, die Ergebnisbewertung und unzulässige Anwendungsbereiche keinesfalls fehlen. Die einfache Handhabbarkeit der Methode darf den Nutzer nicht dazu verleiten, die Grenzen ihrer Aussagekraft zu ignorieren. Einweisungen bzw. Einarbeitungen in die Verfahren bei Erstgebrauch (Trainingsprogramm) und eine angemessene Betreuung durch Fachpersonal (Hot-line-Service, Unterstützung bei spezifischen Applikationen wie problemangepasste Meßbereiche und Selektivität; "maßgeschneiderte" Lösungen für eine spezielles Problem) wären außerordentlich hilfreich. Nichtzuletzt müssen auch die geforderten Preise für diese Produkte angemessen sein (Preiswürdigkeit!).

- Die Bündelung existierenden Know-hows bei Test-Kit-Produzenten, chemischen Unternehmen, akademischen Institutionen und Anwendern wäre für die Weiterentwicklung und Verbreitung dieser Verfahren sehr vorteilhaft. Auch hier wurde wiederum in den USA mit der Gründung des **Analytical Environmental**

**Immunochemical Consortium**  
(AEIC) der erste Schritt getan.

## 9 Danksagung

Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnisse aus dem Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie wurden in laufenden Forschungsvorhaben erhalten, die mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen (BayFORREST F 79) und der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert werden.

## 10 Literatur

- /1/ Niessner, R. (1993): Immunoassays in environmental analytical chemistry: some thoughts on trends and status. *Analytical Methods and Instrumentation* 1, 134-144.
- /2/ Tijssen, P.: Practice and theory of enzyme immunoassays. R.H. Burdon, P.H. Van Knippenberg (Eds.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1985.
- /3/ Peters, J.H., Baumgarten, H. (Hrsg.): Monoklonale Antikörper. Springer-Verlag, 1989.
- /4/ Möritz, A. (1992): Von monoklonalen Antikörpern zu Phagen-Antikörpern. *BioTec* 6, 32-36.
- /5/ Huse, W.D., Sastry, L., Iverson, S.A., Kang, A.S., Altling-Mees, M., Burton, D.R., Benkovic, S.J., Lerner, R.A. (1989): Generation of a large combinatorial library of the immunoglobulin repertoire in phage lambda. *Science* 246, 1275-1281.
- /6/ Wulff, G. (1995): Molekulares Prägen (Imprinting) in vernetzten Materialien mit Hilfe von Matrizenmolekülen - auf dem Weg zu künstlichen Antikörpern. *Angew. Chem.* 107, 1958-1979.
- /7/ Mosbach, K. (1994): Molecular imprinting. *TIBS* 19, 9-14.

- /8/ Kempe, M. (1996): Antibody-mimicking polymers as chiral stationary phases in HPLC. *Anal. Chem.* 68, 1948-1953.
- /9/ Seifert, M.: Analytik von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) in Böden und Deponiesickerwässern mittels ELISA. Diplomarbeit, TU München, 1996.
- /10/ Knopp, D., Väänänen, V., Zühlke, J., Niessner, R. (1997): Development of an ELISA for 1-nitropyrene - a possible marker compound for diesel exhaust emissions. In: ACS Symposium Series No. 657 (Eds.: D.A. Aga, E.M. Thurman), ACS, Washington, 61-76
- /11/ Abraham, G.E. (1969): Solid-phase radioimmunoassay of estradiol-17. *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 29, 866-870.
- /12/ Keuchel, C., Weil, L., Niessner, R. (1992): Development of an enzyme-immunoassay for the determination of 2,4,6-trinitrotoluene - probing the influences of humic acids. *SPIE Proceedings* 1716, 44-50.
- /13/ Knopp, D. (1995): Application of immunological methods for the determination of environmental pollutants in human biomonitoring. A review. *Anal. Chim. Acta* 311, 383-392.
- /14/ Meulenbergh, E.P., Mulder, W.H., Stoks, P.G. (1995): Immunoassay for pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 29, 553-561.
- /15/ Hock, B. (1993): Enzyme immunoassays for pesticide analysis. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 21, 71-83.
- /16/ Van Emon, J.M., Lopez-Avila, V. (1992): Immunochemical methods for environmental analysis. *Anal. Chem.* 64,78A-88A.
- /17/ Deutsches Institut für Normung. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Suborganismische Testverfahren (Gruppe T). Teil 2: Rahmenbedingungen für selektive Immuntestverfahren (Immunoassays) zur Bestimmung von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (T2). DIN V 38415-2: 1995-12.
- /18/ Ekins, R.P., Chu, F.W. (1991): Multianalyte microspot immunoassay - microanalytical 'compact disc' of the future. *Clin. Chem.* 37, 1955-1967.
- /19/ Karu, A.E., Lin, T.H., Breiman, L., Muldoon, M.T., Hsu, J. (1994): Use of multivariate statistical methods to identify immunochemical cross-reactants. *Food Agric. Immunol.* 6, 371-384.
- /20/ Thomas, D.A., Beck-Westermeyer, M., Hage, D.S. (1994): Determination of atrazine in water using tandem high-performance immunoaffinity chromatography and reversed-phase liquid chromatography. *Anal. Chem.* 66, 3823-3829.
- /21/ Zühlke, J., Knopp, D., Niessner, R. (1995): Sol-gel glass as a new support matrix in immunoaffinity chromatography. *Fresenius J. Anal. Chem.* 352, 654-659.
- /22/ Krämer, P. (1996): Immunochemische Online-Detektion von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt. *BIOforum* 6, 244-248.
- /23/ Ulrich, P., Weller, M.G., Niessner, R. (1996): Immunological determination of triazine pesticides bound to soil humic acids (bound residues). *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 352-358.
- /24/ Dankwardt, A., Hock, B. (1995): Bestimmung gebundener Triazinrückstände im Boden mit immunchemischen Methoden. *GIT Fachz. Lab.* 39, 721-722.

# GAUGLITZ, BRECHT, LANG & LÄNGE: **Optische Immunanalytik für rasche und einfache Detektion organischer Schadstoffe**

## 1 Einleitung

Im Bereich der Bioanalytik ist seit Jahren der immunanalytische Test in der Mikrotiterplatte fest etabliert. Die Selektivität von Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen wird über Affinitätsreaktionen in verschiedenen erprobten Testformaten zum schnellen Nachweis von Schadstoffen in der Routineanalytik eingesetzt.

Dieses Prinzip wird in neuerer Zeit unter Einsatz von ELISA-Kits auch für die Umweltanalytik kommerzialisiert. Eine Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten des Prinzips der Affinitätsreaktion auf eine quasikontinuierliche Meßtechnik hat sich aus den Entwicklungen von direkt optisch detektierenden Methoden in den letzten Jahren ergeben. Deren Prinzipien, Möglichkeiten und Grenzen sollen am Beispiel der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) als Detektionsprinzip für Schadstoffverunreinigungen in Wasser aufgezeigt werden. Die Ergebnisse von Untersuchungen im Labor und an realen Wasserproben verdeutlichen die noch notwendigen Entwicklungsschritte. Von Bedeutung werden dabei natürlich auch die Kosten für die einzelne Analyse, die Investitionskosten für das Gerät, die Nachweisgrenzen und

Querempfindlichkeiten sein. Diese Probleme sollen diskutiert und dem Vorteil durch quasikontinuierliche Überwachung gegenübergestellt werden.

## 2 Problemstellung

Neben den klassischen Analyseverfahren zur Überwachung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, bei denen die mit einem Sammler erhaltenen Proben offline in Labors mit HPLC-Geräten bzw. GC-MS-Kopplung untersucht werden, spielen - zumindest in Labors - in den letzten Jahren bei Untersuchungen der Spurenkonzentrationen von Pflanzenschutzmitteln in Gewässern immunologische Methoden eine immer größere Rolle. Ziel des Einsatzes solcher Prinzipien ist die Entwicklung preiswerter Nachweisverfahren, bei denen nach der Probenahme auf Probenvorbereitung, Probenanreicherung und kostenintensive Analyseschritte verzichtet werden kann. Darüber hinaus besteht das Interesse, vor Ort kontinuierlich z.B. Abwässer zu kontrollieren, im Grundwasser schnellstmöglich Verunreinigungen festzustellen und auch im Bereich von Deponien großflächig gerastert Analysen durchführen zu können.

In der einschlägigen Literatur finden sich dabei für viele aromatische, chlorierte und polycyclische Systeme im normalen Niederschlag Werte, die bis in den µg/l-Bereich reichen können [2]. Insbesondere die Chloraliphate, halogenierte und methylierte Benzole sowie Phthalate und insbesondere Chloressigsäure liefern dabei

Werte, die bis zu 6,5 µg/l im Niederschlagswasser aufweisen [1]. Interessanterweise lieferte dabei Schnee in der Schweiz um Größenordnungen höhere Werte als der normale Regen [3].

### 3 Methoden und Meßgeräte

Nachdem radioaktive Assays zwar extrem niedrige Nachweisgrenzen aufweisen, aber letztendlich vom Aufwand her unattraktiv geworden sind, werden für die Markierung der Nachweisreagenzien entweder Enzyme oder Fluorophore eingesetzt. Üblicherweise wird in den Nöpfchen einer Mikrotiterplatte im Routinevorgang ein Antikörper immobilisiert und extern die Probe der zu untersuchenden Analytlösung mit einem markierten Analyten gemischt. Beide "Analyte" werden im kompetitiven Vorgang mit dem immobilisierten Antikörper in Wechselwirkung gebracht. Je nach vorhandener Konzentration an gesuchtem Analyten werden nun nach einem Waschschrift mehr oder weniger markierte bzw. unmarkierte Analytmoleküle mit den in der Mikrotiterplatte immobilisierten Antikörpern reagiert haben. Es werden bei hoher Analytkonzentration wenig Markierung und bei niedriger Analytkonzentration viele markierte Analytmoleküle beobachtbar sein. Die Beobachtung kann bei fluorophormarkierten Systemen direkt über Fluoreszenzmessungen geschehen. Bei Enzymmarkierungen muß die Auswertung über eine Farbreaktion erfolgen. Solche "Testkits" eignen sich hervorragend für die Routineanalytik, benötigen wenig Reagenz und sind relativ schnell (ca. 1 Stunde) durchführbar. Die Schicht in der Mikrotiterplatte ist allerdings nach dem Test

nicht wieder verwendbar und der Vorgang ist nicht vor Ort automatisierbar.

Aus diesem Grund wurden in der Bioanalytik seit einigen Jahren neue direkt beobachtende optische Methoden eingeführt, die sich teilweise gegen die Möglichkeiten der elektrochemischen Detektion oder der Detektion über Schwingquarze durchgesetzt haben. Im Bereich der direkten optischen Detektion gibt es eine große Vielzahl von Methoden [4]. Kommerzialisiert sind inzwischen die Methoden der Gitterkoppler (Firma ASI, Zürich), der Modenkopplung (resonant mirror der Firma Asys) und vor allem der Oberflächenplasmonenresonanz (Firma Pharmacia, Vertretung in Freiburg). Das Gerät der Fa. Pharmacia ist weltweit inzwischen über 500 mal verkauft, obwohl es einen Preis von ca. DM 300.000 hat. Allerdings können bei diesem Gerät Chips eingesetzt werden, die regenerierbar sind und somit wiederholt Messungen mit demselben Träger für den zu untersuchenden Analyten erlauben. Da die Untersuchung zeitaufgelöst durchgeführt wird, können gleichzeitig weitergehende kinetische und thermodynamische Informationen über das untersuchte System, wie z.B. Bindungskonstanten, Dissoziations- und Assoziationskonstanten, unter diesen Randbedingungen bestimmt werden.

Diese Möglichkeiten können natürlich nicht Ziel einer Routineanalytik für die Beobachtung von Depositionsmessungen sein. Aus diesem Grunde müssen Wege gefunden werden, die direkte optische Detektion mit quasi-kontinuierlicher Vermessung von Niederschlagsproben und unter günstigen Kostenbedingungen nicht

nur bezogen auf den Reagenzbedarf und die Einzelanalyse, sondern auch von den Investitionskosten des Meßgerätes her drastisch zu verringern. Hierfür wird später eine schon weitgehend realisierte Möglichkeit aufgezeigt.

Die von uns gewählte direkte optische Detektionsmethode ist die reflektrometrische Interferenzspektroskopie (RIfS), die auf Weißlichtinterferometrie in dünnen Schichten beruht.

**Abbildung 1: Prinzip der reflektrometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) an dünnen Schichten zur Beobachtung von Änderungen deren Schichtdicke. Die an den Phasengrenzen einer Schicht reflektierten Teilstrahlen überlagern sich zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz (siehe links außen), die für eine Wellenlänge einen bestimmten Signalhub, für Weißlicht aber ein Interferenzspektrum erzeugt; die Extremwerte verschieben sich bei Schichtdickenänderungen. In der Praxis wird das Licht senkrecht eingestrahlt, für die Zeichnung ist ein schräger Einfallswinkel gewählt worden Das sich ändernde Interferenzspektrum (oben rechts) ist für die verschiedenen Schichten gezeigt**

*Glasträger (—), + immobilisiertes Antigen  $\nabla$  (— —), + Schicht durch blockierende Proteine  $\bigcirc$  (— —), + spezifische Antikörper  $\nabla$  (— —).*

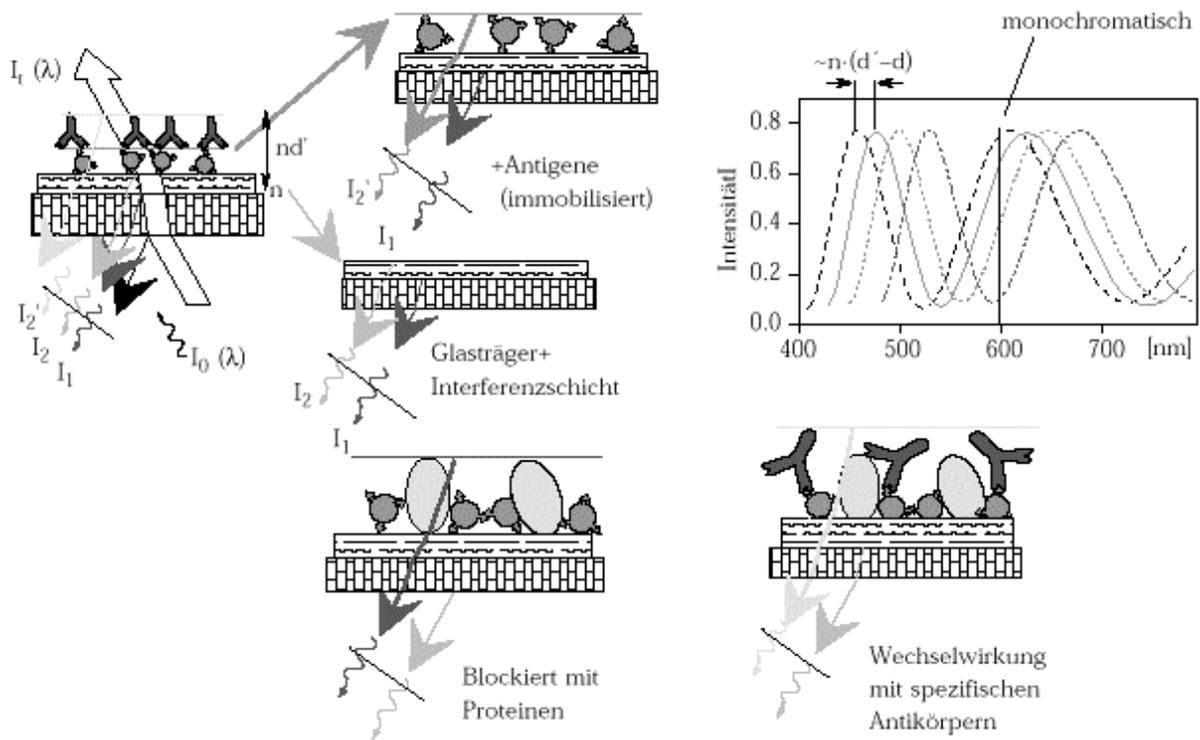
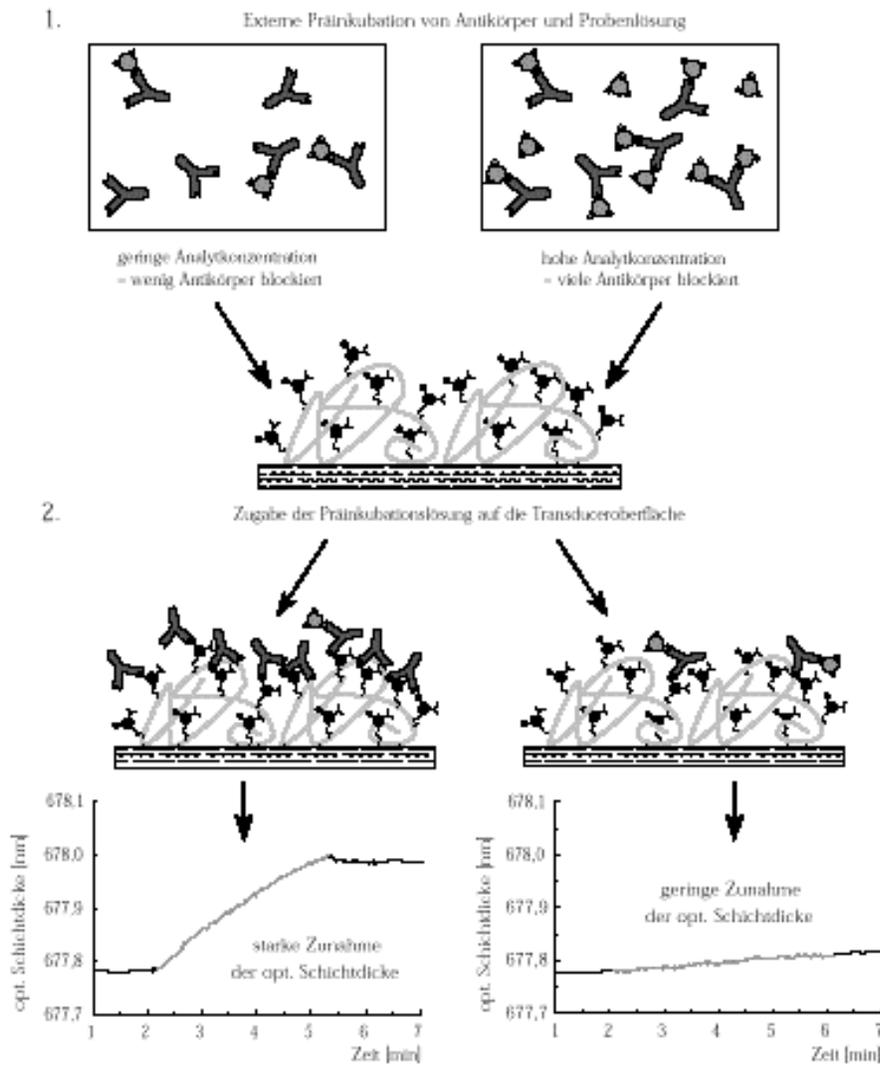
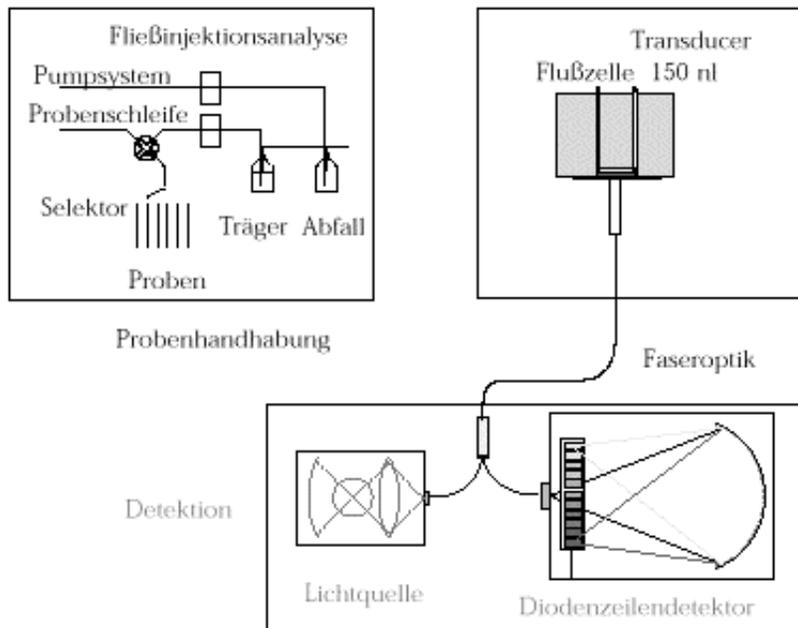


Abbildung 2.- Schematischer Ablauf eines kompetitiven Testschemas. In einer Präinkubationsphase werden Analyt und Antikörper miteinander gemischt. Nach wenigen Minuten hat sich ein Gleichgewicht zwischen blockierten und freien Antikörpern, je nach Analytkonzentration, eingestellt (obere Bildreihe). Auf einem vorbereiteten Glasträger (silanisiert, nach kovalentem Koppeln eines Hydrogels z.B. Dextran mit funktionellen Gruppen) werden Haptene immobilisiert, wie sie auch im Analyt nachgewiesen werden sollen (zweite Reihe). Für hohe Analytkonzentrationen ist die überwiegende Anzahl an Antikörpern blockiert, die restlichen freien können nun mit den an der Oberfläche immobilisierten Ligandenmolekülen reagieren und liefern ein geringes Signal. Bei einer geringen Analytkonzentration wird dieses Signal größer (siehe unterste Reihe der Abbildung). Diese unteren Kurven zeigen die Signaländerung in Abhängigkeit von der Zeit



**Abbildung 3. Schematische Darstellung des Meßaufbaus mit Meßzelle, die durch eine zweiarmige Glasfaser mit Licht aus einer Weißlichtquelle bestrahlt wird. Das reflektierte Licht wird in dem zweiten Arm auf einen Spektrometerbaustein abgebildet. Dadurch kann das Interferenzspektrum in Echtzeit beobachtet werden. Die Wiederholungsraten der Messung betragen ca. 10 Hz**



Statt monochromatischer Bestrahlung wird Weißlicht gewählt, um durch Auswertung des gesamten Interferenzspektrums Artefakte bei einer Wellenlänge zu vermeiden. Mit dem in Abbildung 1 dargestellten Schema können Schichtdickenänderungen bis in den Subpikometerbereich zeitaufgelöst (< 1 Sek) beobachtet werden. Dieses Prinzip wird nun ausgenutzt, um die Hapten-Antikörper-Wechselwirkungen im Fall der Umweltanalytik für direkte optische Detektion einzusetzen.

Dabei wird üblicherweise ein kompetitives Testschema gewählt. Dies ergibt sich deswegen, da selbstverständlich die Anlagerung von größeren Molekülen besser mit der erwähnten RfS-Methode beobachtet werden kann. Wie in Abbildung 2 dargestellt, erzeugen hohe Analytkonzentrationen ein geringes Signal und niedrige Analytkonzentrationen ein hohes Signal bei diesem kompetitiven Testformat.

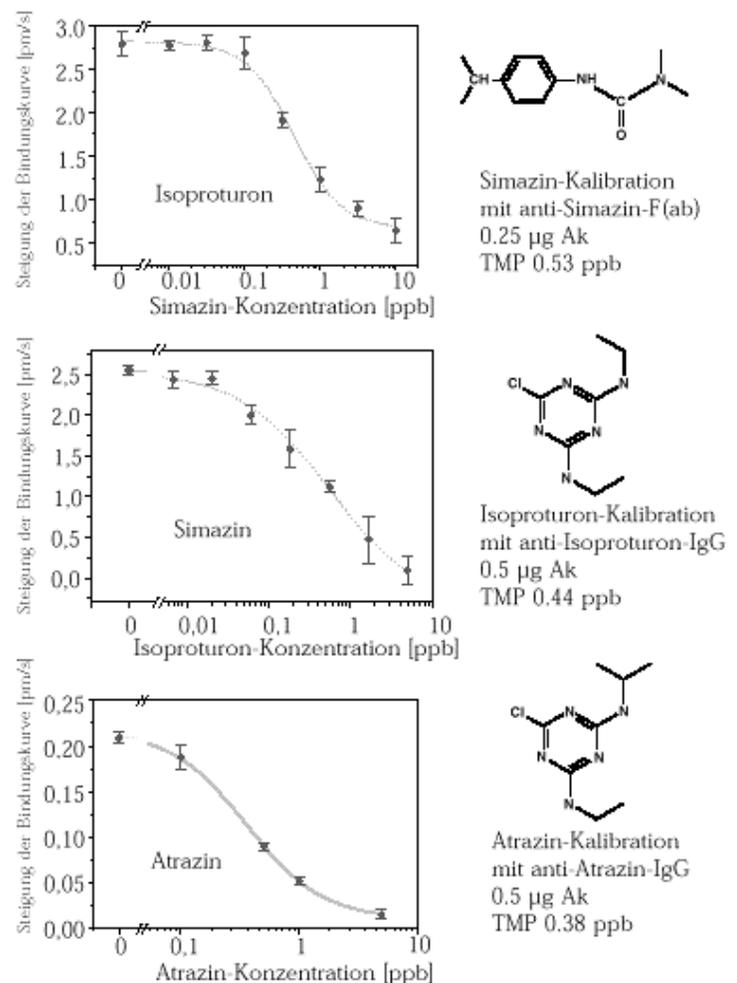
Die zeitaufgelöste Beobachtung der durch den Bindungsvorgang zunehmenden Schichtdicke gelingt durch den Einsatz eines Diodenzeilenspektrometers, wie es in Abbildung 3 dargestellt ist. Durch Kombination mit einer Fließinjektionsanalyse-Apparatur können die Schritte Probennahme, Präinkubation, Messung über 2-5 Minuten und Regeneration automatisiert werden.

#### 4 Untersuchungen an Wasserproben

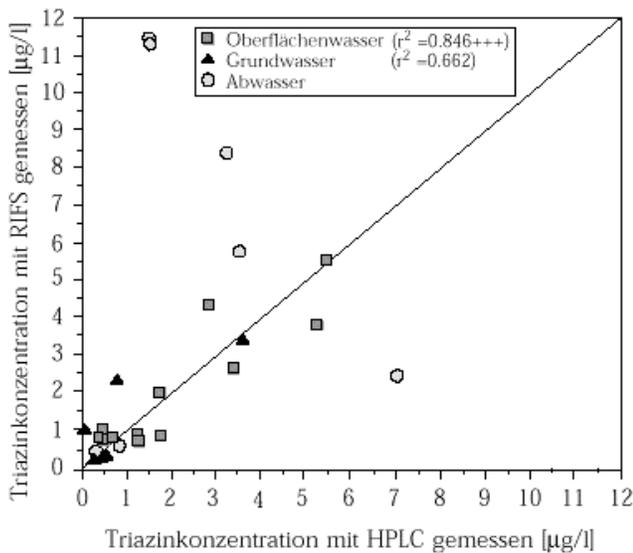
Zunächst wurden im Labor zahlreiche Triazine mit Hilfe dieses Meßprinzips und einer Fließinjektionsanalyse untersucht, um Nachweisgrenzen und Kalibrierkurven zu ermitteln (Abbildung 4) [6]. Dabei wurde das kompetitive Testschema aus zwei Gründen gewählt, einmal unter der Berücksichtigung, daß die Anlagerung von größeren Molekülen zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt und dadurch Nachweisgrenzen unter 1 ppb für Triazine liefert, und zum anderen, um die auf dem Glasträger immobilisierten Schichten regenerieren zu können. Wegen der hohen Bindungskonstanten der Antikörper-Hapten-Wechselwirkung sind Affinitätsreaktionen nicht wie bei Chemosensoren reversibel. Aus diesem Grund müssen Ansätze gewählt werden, die es gestatten, die Ligand-Antikörperbindung wieder zu brechen, so daß die Rezeptorschicht wieder für weitere Analysen zur Verfügung steht. Für diese Regeneration sind aus der Literatur verschiedene Ansätze bekannt. Im Fall der Triazine hat sich eine Regeneration mit Pepsin als sehr vorteilhaft erwiesen. Durch

Verbesserung der Oberflächenchemie und Erzeugen sehr stabiler Hydrogelschichten [7] wurde es möglich, die Schichten ohne Effektivitätsverluste von mehr als 5 % ca. 350 mal zu regenerieren.

**Abbildung 4. Bindungskurven für drei Triazinderivate, gemessen unter Laborbedingungen und aufgetragen als Steigung der Signalkurve (Änderung der Bedeckung der Schicht als Maß für die Konzentration) gegen die Konzentration selbst. Der Arbeitsbereich (10 - 90 % Umsatz) liegt bei Analytkonzentrationen unter 1 ppb; Ak = Antikörper; TMP = Testmittelpunkt (Wendepunkt der Bindungskurve)**



**Abbildung 5. Vergleich von RIFS-Messungen mit der Referenzanalytik über HPLC für Grund- und Oberflächenwasser sowie für Bodenproben, die mit einem Lysimeter in Abwasser gewonnen wurden**



Neben diesen Untersuchungen unter Laborbedingungen wurde auch ein Feldversuch zusammen mit dem Bureau de Recherches Geologiques et Minieres, Orleans, im Rahmen eines EG-Projektes des Environmental Programme [8] durchgeführt, in dessen Verlauf in Frankreich eine Vielzahl von Wasserproben im Routinebetrieb klassifiziert wurden. Bei dieser Gelegenheit wurde die Anzahl der angegebenen Regenerationszyklen bestimmt und auch Nachweisgrenzen ermittelt, die unter den dortigen Bedingungen  $< 1$  ppb waren [9].

Die Ergebnisse dieses Feldversuches sind in Abbildung 5 im Vergleich mit Referenz-HPLC-Messungen dargestellt. Während die

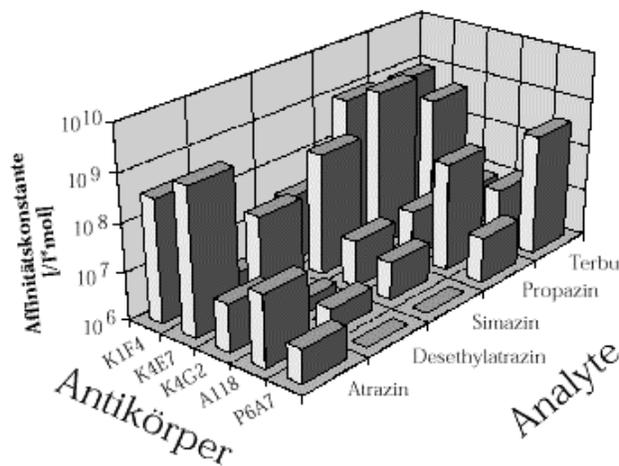
Proben in Oberflächen- und Grundwasser gute Korrelationen zeigen (Korrelationskoeffizient  $r = 0,903$ ), lässt sich für Proben aus Abwasser praktisch keine Korrelation mehr finden. Dies kann allerdings durch Matrixeffekte erklärt werden, da in den lysimetrischen Proben gegenüber den Oberflächen- und Grundwasserproben sehr viel mehr Schwebstoffe enthalten waren. Dabei wirken sich vor allem Huminsäuren störend auf die Meßergebnisse aus. Dies konnte auch durch Labormessungen bestätigt werden, denn Huminsäuren zeigen durch Polyanion- und Polykationwechselwirkungen mit der Oberfläche eine hohe unspezifische Bindung. Dadurch wird eine Erhöhung der Schichtdicke vorgespiegelt, die unabhängig von der Analytkonzentration auftritt.

Das Problem mit Huminsäuren (existiert auch bei der konventionellen Analytik) dürfte jedoch bei Messungen aus Niederschlägen nicht von Bedeutung sein, weshalb von einer guten Korrelation zwischen konventioneller Analytik und reflektometrischer Interferenzspektroskopie zunächst ausgegangen werden kann.

Ein weiteres Problem stellt die Querempfindlichkeit einzelner Antikörper auf verschiedene Analyte dar. Bei den oben dargestellten Untersuchungen wurde zunächst in Frankreich nur mit einem Antikörper gearbeitet, der allerdings nicht nur auf Atrazin, sondern auch auf andere Triazine ansprach. Auch dies kann eine Ursache für die oben erwähnten Abweichungen bei lysimetrisch gewonnenen Proben sein, bei denen durchaus neben dem Zielanalyten Atrazin weitere Triazine vorhanden waren. Die Trennmethode HPLC besitzt hier natürlich einen Vorteil.

Die Reduktion der Probleme mit den Querempfindlichkeiten kann auch bei Einsatz von immunologischen Methoden erreicht werden, indem statt mit einem Sensorelement mit einem Sensorarray gearbeitet bzw. nacheinander mit verschiedenen Antikörpern ein Muster der Analytverteilung in einem Multianalysystem gewonnen wird. Dazu sind schon Laborversuche im Gange, die in Abbildung 6 dargestellt sind.

**Abbildung 6- Muster der Querempfindlichkeiten (gegeben durch die Affinitätskonstante zwischen Triazin und Antikörper) verschiedener Antikörper auf mehrere Triazinderivate:**

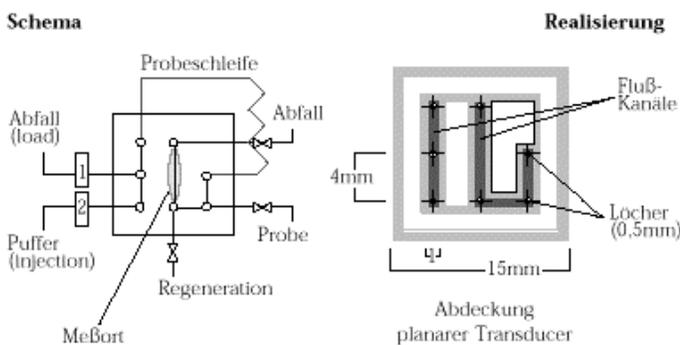


## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie wurde ein Meßprinzip vorgestellt, das es gestattet, quasikontinuierlich unter Einsatz von Affinitätsreaktionen über immunanalytische Prinzipien Schadstoffeinträge in Wasser auch in geringen Konzentrationsbereichen zu vermessen. Dieses Meßprinzip benötigt ohne Anreicherung nur wenige  $\mu\text{l}$  an Probe. In diesen geringen Probenvolumina können Analytkonzentrationen (im Augenblick besonders Pflanzenschutzmittel) von weniger als  $1 \mu\text{g/l}$  unter Einsatz von bekannten Antikörpern nachgewiesen werden. Mit Hilfe von Fließinjektionsanalyse wird es möglich, quasikontinuierlich mit einer Probenwiederholrate von ca. 10 Min. zu arbeiten. Da die Schichten mindestens 200 mal regenerierbar sind, können über 200 Proben in 48 Stunden automatisch untersucht werden.

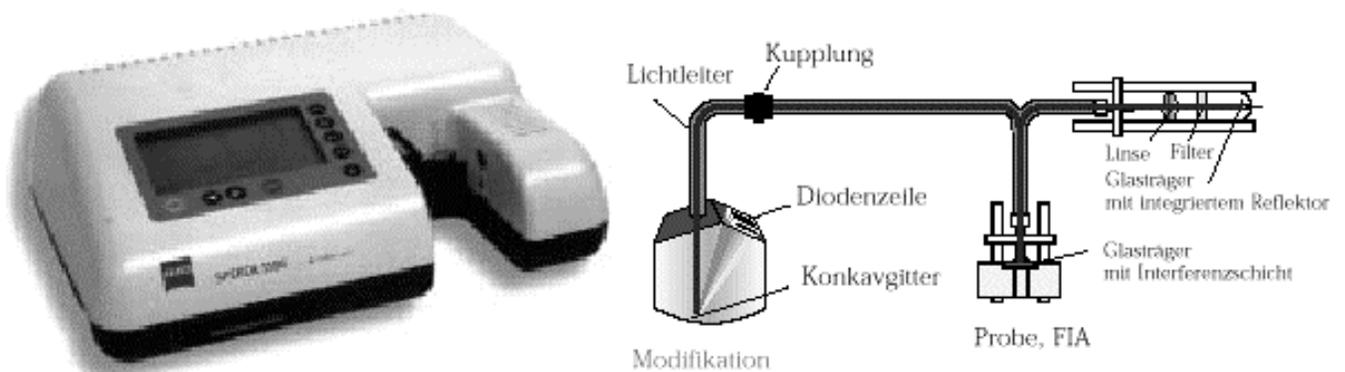
Der miniaturisierte Aufbau des Transducers und das Interesse an verringerten Kosten führte zu der Kombination der Meßzelle mit einer Mikro-FIA, an der wir augenblicklich arbeiten [10]. Diese basiert auf einem Layout in Leiterplatten-Strukturierungstechnik, so daß Flußkanäle mit 1 mm Breite und  $70 \mu\text{m}$  Höhe erhalten werden. Dies ist als Schema zusammen mit den Verbindungen zu Pumpen sowie in der Realisierung auf der Platine in Abbildung 7 dargestellt.

**Abbildung 7. Schematische Darstellung des Layouts einer Mikro-Fließinjektionszelle, die es - mit Hilfe von Leiterplattentechnologie - erlaubt, Flußkanäle auf einem Leiterplattenformat zu strukturieren, die zusammen mit Durchkontaktierungsstellen als Fließinjektionsanalyse-system mit Hilfe von externen Pumpen wirken können. Der strukturierte Ausschnitt der Leiterplatte wird durch den planaren Transducer abgedeckt und über einen -Silikonfilm abgedichtet**



Außerdem wurde basierend auf einem kommerziellen Routine-Diodenzeilenspektrometer ein Meßplatz aufgebaut, der unter geringer Modifikation dieses Gerätes erlaubt, mit dem oben erwähnten Meßprinzip und den erwähnten Nachweisgrenzen im Routinebetrieb Wasseranalytik durchzuführen. Dieses Gerät basiert auf dem SPEKOL 1100 der Firma C. Zeiss, das inzwischen durch die Analytik Jena vertrieben und zu einem Preis von unter 10000.- DM angeboten wird. In Abbildung 8 ist dieses Gerät zusammen mit dem modifizierten schematischen Aufbau der Meßzelle wiedergegeben. Statt des üblichen Freistrahlaufbaues wird die schon in Abbildung 3 gezeigte Anordnung mit einer zweiarmigen Glasfaser verwendet. Als Diodenzeilenspektrometer wird ein miniaturisierter monolithischer Baustein eingesetzt.

Abbildung 8. Kommerzielles Spekol 1100 der Analytik Jena zusammen mit der Modifikation durch Einsatz eines zweiarmigen Lichtleiters



**Tabelle 1: Übersicht über genutzte, bei befreundeten Gruppen vorhandene sowie unserer Kenntnis nach auf dem Markt befindliche Antikörper auf die aufgelisteten Analyte**

| <b>Vorhandene Assays</b> | <b>im Aufbau</b>                 | <b>Bei anderen Gruppen nachgewiesen</b>                | <b>Bei anderen Gruppen in Entwicklung</b>  |
|--------------------------|----------------------------------|--|--|
| Antrazin                 | 2-Chlormethylphenoxypropionsäure | Amitrol  | Bromacil   |
| Simazin                  | Desethylatrazin                  | Bentazon   | Carbaryl   |
| Terbuthylazin            | 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure     | Diflubenzuron  | Chlorpyrifos   |
| Isoproturon              | Glyphosat                        | Paraquat   | Fenoxycarb   |
|                          | Hydroxycarbofuran                | PCB (polyklonal - Congenerenspezifität nicht bekannt), | Prometon   |
|                          | Toluol                           | Thiocarbamate (Molinat, Thiobencarb)                   | Pyrethroide  |
|                          | Pentachlorphenol                 | Triazine (u. a. Ametryn)                               | 2, 4, 5-Trichlorphenoxyessigsäure  |
|                          | Perchlorethylen                  | Tritondetergentien (X und N Serie)                     |  |
|                          | Trichlorphenol (2,4,5 und 2,4,6) |  | Harnstoffderivate (Monuron, Diuron, Linuron)<br>Naphthalin und Metabolite<br>Nitrophenole<br>Tetrachlorodibenzo-dioxin |

Mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden kommerziellen optischen Komponenten können sicher Konzentrationen von unter 1 µg/l ohne Anreicherung in Probenvolumina von 20 µl nachgewiesen werden. Schwebstoffe können unspezifische Wechselwirkungen verursachen, falls sie durch ihre Ladung oder durch ihre physisorptiven Kräfte mit dem Hydrogelträger in Wechselwirkung treten können. Genauso wie bei der konventionellen Analytik besteht durch Filterung die Gefahr, daß an den

Schwebstoffen physisorbierte Analytmoleküle zurückgehalten werden.

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, sind insbesondere auf dem Bereich der Pflanzenschutzmittel eine große Anzahl von Antikörpern für eine Vielzahl von Analyten in befreundeten Arbeitsgruppen erhältlich. Die Leistungsfähigkeit dieser Antikörper muß für die spezielle Aufgabenstellung jedoch in vielen Fällen noch getestet werden und ist keineswegs bei allen Antikörperproduzenten gesichert.

Darüber hinaus sind eine größere Anzahl von Antikörpern für verschiedene Analyten publiziert, über die aber keine Detailkenntnisse vorliegen. Dies gilt insbesondere für Chloressigsäure, die als Analyt von Interesse ist, bzw. Phenolderivate.

Erster Schritt zur Gewinnung einer Übersicht und zur Ermittlung geeigneter Antikörper müßte eine Datenbankrecherche bzw. eine Marktanalyse sein. Anschließend müßten ausgewählte Antikörper getestet werden und schließlich könnte es notwendig sein, daß für verschiedene Substanzen noch Antikörper entwickelt werden müssen. Die Entwicklung eines Antikörpers wird im Augenblick mit ca. DM 20.000 bis DM 30.000 inklusive Tests veranschlagt. Da die notwendigen Reagenzmengen minimal sind, fallen im Routinebetrieb Analysekosten unter DM 5,- an. Als Investitionskosten für ein automatisiertes System können im Augenblick unter DM 50.000 gerechnet werden. Ein solches System kann automatisch ca. 200 Proben innerhalb von 2 Tagen analysieren, anschließend muß eine neue Trägerschicht eingebaut werden. Die Herstellung dieser Schichten kann durch in diesem Bereich erfahrene Firmen durchgeführt werden. Solche Schichten müßten dann auch pro Element weniger als DM 5,- kosten und somit schon in den oben erwähnten laufenden Reagenzienkosten enthalten sein.

Da augenblicklich auf einem Hochdurchsatzscreening-System gearbeitet wird, ergibt sich auch die Perspektive, daß das Prinzip nicht nur im Einzelplatzaufbau mit begrenztem Probendurchsatz eingesetzt, sondern auch für eine Routineanalytik mit Probenmengen von

über 3000 pro 8-Stunden-Tag ausgegangen werden kann [11].

## 6 Danksagung

Wir danken den Kollegen Hock und Abuknesha für die zur Verfügung gestellten Antikörper, unseren Partnern (Dr. Mouvet, BRGM; Graefe, Carl Ceiss Jena; Dr. Steinwand, Perkin-Elmer) in verschiedenen Projekten der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des EG Environmental Programme und des Bundesministeriums für Bildung und Forschung für finanzielle Unterstützung und Zusammenarbeit.

## 7 Literatur

- /1/ Ligocki et al.; Atmospheric Environment 19 (1985) 1609-1617
- /2/ J. Czuczwa, C. Leuenberger, W. Giger; Atmospheric Environment 22 (1988) 907-916
- /3/ Schleyer et al.; WaBoLu-Hefte, Nr. 5 (1991)
- /4/ G. Gauglitz, Opto-chemische und Immuno-Chemische Sensoren, in: Sensors Update, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)
- /5/ A. Brecht, G. Gauglitz, W. Nahm, Analysis 20 (1992) 131-140
- /6/ A. Brecht, J. Piehler, G. Lang, G. Gauglitz, Anal. Chim. Acta 311 (1995) 288-299
- /7/ J. Piehler, A. Brecht, K. E. Geckeler, G. Gauglitz, Biosensors & Bioelectronics 11 (1996) 579-590
- /8/ "Optical Biosensing Techniques for Monitoring Organic Pollutants in the Aquatic Environment" im Rahmen des "Third Framework Programme 1990-1994", Förderkennzeichen EV5V-CT92-0067
- /9/ C. Mouvet, L. Amalric, S. Broussard, G. Lang, A. Brecht, G. Gauglitz, Environ. Sci. & Technol. 30 (1996) 1846-1851
- /10/ H.-M. Schmitt, A. Brecht, G. Gauglitz, Anal. Meth.& Instr., Special Issue  $\mu$ TAS '96, 33-38
- /11/ M. Rothmund, A. Schütz, A. Brecht, G. Gauglitz, Fresenius' J. Anal. Chem. submitted

## Schlußfolgerungen

### A Anforderungen an Depositionsmessungen aus Sicht des Bodenschutzes

#### Verpflichtung zu Depositionsmessungen

Ein Ziel des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Regierungsentwurf vom 25. September 1996; E BodSchG) ist die Begrenzung von Schadstoffeinträgen in den Boden. Die Begrenzung der Einträge erfordert eine Betrachtung aller Eintragspfade. Die Quotierung der zulässigen Einträge über verschiedene Pfade wird angestrebt. Hierfür werden verlässliche, flächenrepräsentative Meßdaten zu den aktuellen atmosphärischen Schadstoffeinträgen in den Boden benötigt.

#### Relevante Stoffe

Aus Sicht des Bodenschutzes sind **alle Schadstoffe relevant**, die im Boden persistent sind und sich daher im Boden anreichern. Für solche Schadstoffe wurden Prüfwerte oder Belastungswerte in der 3. und 4. VwV zum BodSchG Baden-Württemberg festgelegt bzw. sind zur Gefahrenbeurteilung im E BodSchG beabsichtigt. Nicht alle diese Schadstoffe sind gleichermaßen relevant hinsichtlich des atmosphärischen Eintrags in Böden. So werden z.B. Mineralölkohlenwasserstoffe, CKW oder BTX vordringlich über

Schadensfälle in Böden und das Grundwasser eingetragen, sie sind jedoch kaum relevant für den ubiquitären Eintrag in Böden. Natürliche Bestandteile von Böden, wie Aluminium, Mangan oder Beryllium können über die Mobilisierung durch Säurebildner zu Schadstoffen für das Grundwasser werden.

Für die folgenden **anorganischen Schadstoffe** werden derzeit Vorsorgewerte oder Prüfwerte oder Maßnahmenwerte zum E-BodSchG für Böden erarbeitet: Arsen, Antimon, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Quecksilber, Selen, Thallium, Zinn, Zink (BACHMANN). Bei der Beurteilung der Relevanz anorganischer Schadstoffe ist zu berücksichtigen, daß die Mobilisierbarkeit atmosphärisch eingetragener Spurenelemente i.d.R. weit höher ist als die der geogen im Boden vorhandenen.

Routine-Bulk-Messungen liegen im UBA-Meßnetz für Blei, Cadmium, Kupfer und Zink vor. Der atmosphärische Eintrag in Böden ist unter anderem bei Cadmium und Blei, aber, wie aus Anreicherungen in Böden zu schließen ist, auch bei Quecksilber nach wie vor von Bedeutung.

Wie aus Bodenuntersuchungen belegt werden kann, sind in Oberböden zahlreiche persistente, atmogene **organische Schadstoffe** insbesondere unter Waldvegetation akkumuliert. Verlässliche Daten zur aktuellen Gesamtdeposition dieser Stoffe liegen jedoch nicht vor. Tabelle 1 stellt die von BACHMANN UND KALLWEIT bzw. KREUTZMANN et al. genannten organischen Schadstoffe zusammen. Die vorläufige Priorität der Schadstoffe hinsichtlich der Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden

ergab sich aus der Expertenanhörung im Fachgespräch.

Die **Priorität** der Schadstoffe sollte nach Vorschlag von BAYER noch systematisch mit Hilfe von Industrieangaben zu emittierten Mengen und Labordaten zur Toxizität erarbeitet werden. Erschwerend wirkt hierbei, daß die heranzuziehenden toxikologischen Daten zum Verhalten im aquatischen Bereich i.d.R. nicht auf Böden übertragbar sind.

## Relevante Frachten und Meßintervalle

Von vordringlicher Bedeutung bei der Überwachung der Immissionen sind die Stoffeinträge bzw. Frachten, deren Anreicherung sich im Boden in absehbarem Zeitraum nachweisen lassen. Im Unterschied zu den Anforderungen der Luftüberwachung werden für Fragen des Bodenschutzes üblicherweise **Jahresintervalle** betrachtet.

**Tabelle 1: Vorläufige Priorität organischer Schadstoffe bei der Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in Böden (1: höchste Priorität, 5: niedrigste Priorität)**

| Stoff<br>(Anwendung bis)  | Geplante Vorsorgewerte<br>oder Werte zur<br>Gefahren-<br>beurteilung nach<br>E BodSchG BACHMANN | POP*, die in der Naß-<br>deposition<br>routinemäßig<br>erfaßt werden<br>KALLWEIT | Reihenfolge der<br>prioritären<br>Schadstoffe<br>nach Experten-<br>anhörung im<br>Fachgespräch |
|---------------------------|---|--|--|
| Aldrin (1979)             | X   | X  | -  |
| BTX-Aromaten              | X   | -  | -  |
| Chlorbenzole              | X   | -  | -  |
| Chlordan (1971)           | -   | X  | -  |
| Chlorphenole              | X   | -  | -  |
| Cyanid ges. bzw. frei     | X   | -  | -  |
| DDT+Metaboliten<br>(1977) | X   | X  | 5  |
| Dieldrin                  | -   | X  | -  |
| Endosulfan (1991)         | -   | X  | 5  |
| Endrin (1982)             | -   | X  | -  |
| HBB                       |   | X  | -  |
| HCB                       | X   | X  | -  |
| HCH (Gemisch)             | X   | -  | -  |
| α-HCH                     | -   | X  | 5  |
| β-HCH                     | -   | -  | -  |

|                          |   |   |   |
|--------------------------|---|---|---|
| Lindan                   | - | X | 5 |
| Heptachlor (1981)        | - | X | - |
| Kohlenwasserstoffe       | X | - | - |
| LHKW ges.                | X | - | - |
| LHKW, karzinogen         | X | - | - |
| Mirex                    | - | X | - |
| Nitrofen (1980)          | - | X | 5 |
| PAK16                    | X | X | 1 |
| Naphthalin               | X | - | - |
| Benzo(a)pyren            | X | - | 1 |
| PBSM, ges. u. Einzel     | X | - | - |
| PCB <sub>6</sub>         | X | X | - |
| PCDD/F                   | X | - | - |
| PCP (1985)               | - | X | 5 |
| Phenole                  | X | - | - |
| Nonylphenol              | - | - | 3 |
| Nitrophenol              | - | - | 3 |
| Phthalate                | - | - | 2 |
| Quintozen (1987)         | - | X | - |
| Trichloressigsäure (TCA) | - | - | 4 |

POP sind mittelflüchtige organische Verbindungen, die relativ persistent sind, eine geringe Wasserlöslichkeit und hohe Fettlöslichkeit besitzen und daher im Fettgewebe akkumulieren.

### Technische Ausrüstung und analytische Anforderungen

Für die Ermittlung der atmosphärischen Stoffeinträge in Böden muß berücksichtigt werden, daß die mit konventionellen Sammlern gemessene Deposition nur einen

mehr oder weniger großen Teil der Gesamtdeposition ausmacht. Der zusätzliche Beitrag der Vegetation (Filtereffekt) ist insbesondere bei mittelflüchtigen Substanzen wie PCB, niederchlorierten PCDD/F und 3- bis 4-Ring-PAK von besonderer Bedeutung (MCLACHLAN) und muß bei der Anlage von

Meßnetzen und der Auswahl geeigneter Sammeltechniken besonders berücksichtigt werden.

Die Sammeltechniken und die analytischen Möglichkeiten müssen aufeinander abgestimmt sein, um die durchschnittlichen Konzentrationen an Schadstoffen in Niederschlagsproben in der Routine sicher bestimmen zu können. In Niederschlagsproben werden durchschnittlich z.B. folgende Konzentrationen an organischen Schadstoffen gemessen: 1 bis 15 ng/l Benzo[a]pyren, 0,1 bis 10 ng/l PCB<sub>6</sub>, 0,1 bis 20 ng/l Lindan, 0,1 bis 1 ng/l HCB.

## **B Sammelverfahren zur Erfassung bodenrelevanter Depositionen und Anlage von Meßnetzen**

### **Vorhandene Sammelverfahren**

Die LAWA-Richtlinie (SAGER) legt Standardsammler für Depositionsmeßnetze fest. Standard-Bulk-Sammler für die Erfassung der Hauptinhaltsstoffe, des Säureüberschusses und der anorganischen Schadstoffe ist ein *Trichter-Flasche-Sammler* (gemäß Richtlinie oder NILU-Sammler Norwegen, vgl. Kallweit), für anorganische Schadstoffe alternativ auch ein *Bergerhoffsammler*. Die ermittelte Bulk-Deposition ist immer nur als operationale, d.h. auf den speziellen Sammlertyp bezogene Größe zu verstehen (KALLWEIT, SAGER).

Vergleichbare Aussagen sind daher nur bei gleichen Sammlertypen möglich. Hier lassen die Vorgaben der LAWA-Richtlinie immer noch zu große Spielräume zu. Daher besteht unverändert der Bedarf für eine vollständige Normung (z.B. in Form einer VDI/DIN-, CEN- oder ISO-Norm) von bundesweit einsetzbaren Sammelverfahren.

*Bulk-Sammler* erfassen die Interzeptionsdeposition je nach Oberfläche nur anteilig. Bulk-Sammler und Wet-only-Sammler erfassen nicht den gasförmigen Eintrag oder den Eintrag durch Diffusion oder Impaktion (MCLACHLAN).

Für die *organischen Schadstoffe* nennt die LAWA-Richtlinie kein Standard-Sammelverfahren für die Bulk Deposition. Die Richtlinie nennt die Wet-only-Technik als einzige, derzeit gängige Verfahrensbasis. Kallweit nennt die konstruktiven Anforderungen. Kühl- und Heizvorrichtung ermöglichen einen Ganzjahresbetrieb, erfordern jedoch einen Anschluß an das Stromnetz.

### **Neue Sammelverfahren, Aufgaben für künftige F- & E-Vorhaben**

Mittelflüchtige Schadstoffe, wie PCB, niederchlorierte PCDD/F, 3- bis 4-Ring-PAK oder einige Chlorpestizide, werden bevorzugt über die höhere Vegetation in Böden eingetragen. Um die Gesamtdeposition dieser Substanzen annähernd ermitteln zu können, ist die Sammlung bzw. Beprobung der Vegetation, von Erntegut, Streufall und ggf. Stammabflußwasser zusätzlich erforderlich. Schwierig ist bei der Bestandsdeposition jedoch die Unterscheidung zwischen der Aufnahme aus dem Boden und dem Eintrag über die Luft.

Für den Bodenschutz ist der atmogene Eintrag von organischen Schadstoffen ein prioritäres Thema. Für diese Stoffgruppe besteht großer Entwicklungsbedarf für einen praktikablen Bulk-Sammler. Im Fachgespräch wurde folgender Idealtyp skizziert:

Der Sammler soll stromnetzunabhängig arbeiten, weshalb z.B. eine Vorrichtung zum Schmelzen von Schnee i.d.R. nicht realisierbar ist. Die Schadstoffeinträge über

den Schnee sind jedoch z.B. für PAK sehr bedeutsam. Der Sammler soll daher eine genügend große Trichterfläche besitzen, um auch Schnee möglichst quantitativ erfassen zu können.

Nach SAGER sollte der Trichter-Flasche-Sammler nach der LAWA-Richtlinie als Vorbild dienen.

Für den Nachweis von organischen Spurenstoffen sind in Abhängigkeit von den analytischen Nachweisgrenzen ggf. größere Auffangflächen und Probenvolumina erforderlich. In Schweden ist beispielsweise ein Bulk-Sammler für *organische Schadstoffe* mit Festphasenanreicherung und einer Auffangfläche von 1 m<sup>2</sup> im Einsatz (KREUTZMANN et al., Abbildung 2).

*Adsorption am Trichter* spielt bei organischen Schadstoffen neben Verflüchtigung, Photoabbau und Wiederaustrag eine bedeutende Rolle. Reinigungen der Trichter können bei der Probennahme durch Auswischen mit Quarzwatte oder Teflonspatel, Spülung mit Reinstwasser, Aceton, Methanol, Hexan oder Dichlormethan erfolgen. Übermäßiges, tägliches Spülen kann zum Eintrag von gasförmigen organischen Schadstoffen in den Sammler führen, was zur Überschätzung der Gesamtdeposition führt (MCLACHLAN).

Für die Beurteilung der Stoffeinträge in Böden könnte, sofern es technisch realisierbar ist, ein Probennahmeintervall bis zu einem Jahr angestrebt werden. Eine *in situ*-Festphasenanreicherung im Depositionssammler während der Probennahme ermöglicht eine stromnetzunabhängige

Probekonservierung für ein verlängertes Probennahmeintervall, vereinfacht den Probentransport, die Probenaufbereitung und den Winterbetrieb.

*Durchflußsammler* werden in der Schadstoffanalytik zur Fest-Flüssig-Extraktion von Schadstoffen aus Wasserproben schon lange verwendet.

Die Sorptionskapazität des Adsorbens muß ausreichend (Durchbruch der Schadstoffe), die Wiederfindungsrate hoch sein, und das Adsorbens muß eine hinreichend gute Benetzbarkeit aufweisen. Das Adsorbens darf kein Wasser enthalten, da es sonst gefrieren würde bzw. beheizt werden müßte. Bei an Partikel gebundenen Verbindungen muß ein zusätzlicher Filter vorgeschaltet werden.

Durchflußsammler mit vorgeschaltetem Filter eignen sich besonders für hydrophobe Schadstoffe wie PAK (Naphthalin bis Benzo(g,h,i)perylen), PCB<sub>6</sub> und Phthalate. GRATHWOHL & SCHIEDEK empfehlen IRA-Amberlite, Florisil oder mäßig hydrophobe XAD-Harze.

Bei der *Erprobung* eines neuen Sammlers sind die Sammeleffizienz (Vergleich mit Standardsammler), das Ausmaß von Memory- und Adsorptionseffekten in der Sammeleinrichtung, die Probenintegrität (Verbleib der Stoffe im Sammler, insbesondere bei Erhitzung im Sommer), mögliche Kontaminationen, Nachweisgrenzen (aufgefangene Menge muß für Nachweis ausreichen) und Blindwertfreiheit (Sammler dürfen keine Substanzen in die Probe abgeben, die die Analyse stören) zu prüfen.

## Anlage von Meßnetzen

Aus Sicht des Bodenschutzes ist es erforderlich, flächenrepräsentative Meßdaten sowohl für landwirtschaftliche und forstwirtschaftliche Nutzflächen, als auch für Siedlungsflächen entsprechend ihrer flächenmäßigen Bedeutung zu erhalten. Darüberhinaus sollten Meßnetze flächenbedeutsame Emissionsquellen (z.B. PAK an Straßenrändern) berücksichtigen.

Die LAWA-Richtlinie hat konkrete Forderungen für die Anlage von Meßnetzen aufgestellt. Sie sieht ein *Grundmeßnetz* für die Standardanforderungen vor, *Erweiterte Meßstellen* zur Erfassung der Stoffverlagerung und der Wirkungspfade und *Referenzmeßstellen* für Standardisierung, Methodenentwicklung, vertiefte Qualitätssicherung und als Schnittstelle zu anderen Depositionsmeßnetzen. Die LAWA-Richtlinie legt eine Meßstellendichte von einer Meßstelle je 1000 bis 2000 km<sup>2</sup> fest. Das Sammelintervall soll 14 Tage nicht überschreiten. Die Richtlinie empfiehlt im Freiland die Bulk-Deposition und die Wet-only-Deposition und im Wald die Bestandsdeposition als Bulk-Deposition zu erfassen. Wet-only-Sammler sollen als Referenzgeräte an mindestens 30% der Meßstellen eingesetzt werden.

## C Neue, kostengünstige Nachweisverfahren (Immunoassays)

### Derzeitige Marktlage

Immunochemische Nachweisverfahren sind infolge eines geringen manuellen und technischen Aufwandes gegenüber den klassischen physikalisch-chemischen Analyseverfahren sehr viel schneller und kostengünstiger.

Während der Markt für Immunoassays im medizinischen Bereich eine beträchtliche Größenordnung erreicht hat, kann von einem Durchbruch im Umweltsektor jedoch noch keine Rede sein. Die Firma *Strategic Diagnostic Inc.* ist seit 1997 zum beherrschenden Marktführer geworden. Tabelle 2 listet Test-Kits für bodenrelevante, organische Schadstoffe auf, die nach LEPOM, KNOPP & NIESSNER und GAUGLITZ et al. derzeit in Deutschland verfügbar sind.

### Einschränkungen

Endgültige DIN-, CEN- und ISO-Normen liegen für Immunoassays noch nicht vor, sind aber in Bearbeitung (DIN V 38415-2). Ergebnisse immunologischer Tests im Umweltbereich sind gegenwärtig nur bedingt justitiabel.

Immunochemische Verfahren müssen als ergänzende Verfahren zu traditionellen analytischen Methoden wie GC, GC/MS oder HPLC eingesetzt werden. Korrelationsstudien müssen den Grad der

Übereinstimmung zwischen chromatographisch und immunochemisch gewonnenen Daten beschreiben. Immunoassays sind bei ausreichender Nachweisgrenze zum *Aussortieren negativer* Proben (Analyt-Konzentration unter einem festgelegten Wert) geeignet.

Unverzichtbar für die Anwendung sind Angaben zu *Kreuzreaktivitäten* für potentiell interferierende Substanzen (strukturell verwandte Verbindungen und Metabolite) und gegenüber strukturell nicht verwandten Verbindungen (Huminstoffe, diverse Anionen oder Kationen, Lösungsmittel etc.). Eine detaillierte *Gebrauchsanleitung* muß darüberhinaus Angaben zum Anwendungsbereich, zu Haltbarkeit der Reagenzien (Verfallsdatum), den Chemismus, mögliche Interferenzen und die Ergebnisbewertung enthalten.

### Ausblick

Die Leistungsfähigkeit der vorhandenen Antikörper für die Anwendung auf Depositionswässer muß noch getestet werden, insbesondere im Hinblick auf die Anwendungsmöglichkeiten im Konzentrationsbereich weniger ng/l.

Die *Entwicklung* eines neuen Immunoassays ist durch die Antikörpergewinnung und -charakterisierung langwierig. Hinzu kommen Untersuchungen zu Querempfindlichkeiten und Störfaktoren. Immunoassays sollen nur für atmosphärische Schadstoffe ausgiebig getestet oder entwickelt werden, die langfristig von Interesse sind (vgl. Tabelle 1).

**Tabelle 1.- Verfügbare immunologische Test-Kits für bodenrelevante, organische Schadstoffe;  
Stand: Mai 1997**

| <b>Substanz</b>             | <b>Nachweis-<br/>grenze<br/>[ng/l]</b> | <b>Firma (Ref.)</b>             |
|-----------------------------|--|---------------------------------|
| Aldrin*                     | 320                                    | Coring-System                   |
| Chlordan*                   | 380                                    | Coring-System                   |
| Chloressigsäure             | -                                      | Gauglitz et al., in diesem Band |
| DDT                         | 20.000                                 | Coring-System                   |
| Dieldrin*                   | 100                                    | Coring-System                   |
| Endosulfan*                 | 70                                     | Coring-System                   |
| Endrin*                     | 60                                     | Coring-System                   |
| Heptachlor*                 | 690                                    | Coring-System                   |
| Lindan                      | 40.000                                 | Coring-System                   |
| BTEX                        | 20.000                                 | Mallinckrodt Baker              |
| BTEX                        | 600.000                                | Merck                           |
| Mineralölkohlenwasserstoffe | 60.000                                 | Coring-System                   |
| Nitrophenol                 | -                                      | Gauglitz et al., in diesem Band |
| PAK                         | 8.000                                  | Merck                           |
| PAK                         | 700                                    | Mallinckrodt Baker              |
| PAK (kanzerogen)            | 200                                    | Mallinckrodt Baker              |
| PAK                         | 1000                                   | Coring-System                   |
| PCB                         | 100                                    | Mallinckrodt Baker              |
| PCB                         | 100                                    | Coring-System                   |
| PCB                         | 4.000                                  | Merck                           |
| Pentachlorphenol            | 60                                     | Mallinckrodt Baker              |

\* Test-Kit wurde für einen anderen Zielanalyten entwickelt

## **Autorenverzeichnis**

Herr Dr. G. Bachmann Umweltbundesamt  
Postfach 330022 D-14191 Berlin

Herr Prof. Dr. E. Bayer Beratergremium für  
umweltrelevante Altstoffe Derendinger  
Straße 40 D-72072 Tübingen

Herr Prof. Dr. G. Gauglitz, Herr A. Brecht,  
Herr G. Lang, Frau K. Länge Universität  
Tübingen Institut für Physikalische und  
Theoretische Chemie Auf der Morgenstelle  
8 D-72076 Tübingen

Herr Prof. Dr. P. Grathwohl Herr Dr. T.  
Schiedek Universität Tübingen  
Geologisches Institut Sigwartstr. 10  
D-72076 Tübingen

Frau Dr. D. Kallweit Umweltbundesamt  
Postfach 330022 D-14191 Berlin

Herr Dr. D. Knopp, Herr Prof. Dr. R. Nießner  
TU München Institut für Wasserchemie und  
Chemische Balneologie Marchioninstr. 17  
D-81377 München

Herr Prof. Dr. J. Kreuzmann, Frau Dr. Holz,  
NORDUM - Institut für Umwelt und Analytik  
GmbH Gewerbepark am Weidenbruch  
D-18196 Kessin (Rostock)

Herr Dr. P, Lepom Umweltbundesamt  
Postfach 330022 D-14191 Berlin

Herr Dr. M. S. McLachlan Universität  
Bayreuth Lehrstuhl für ökologische Chemie  
und Geochemie D-95440 Bayreuth

Herr Dr. Sager Bayrisches Landesamt für  
Wasserwirtschaft Postfach 190241 D-80602  
München