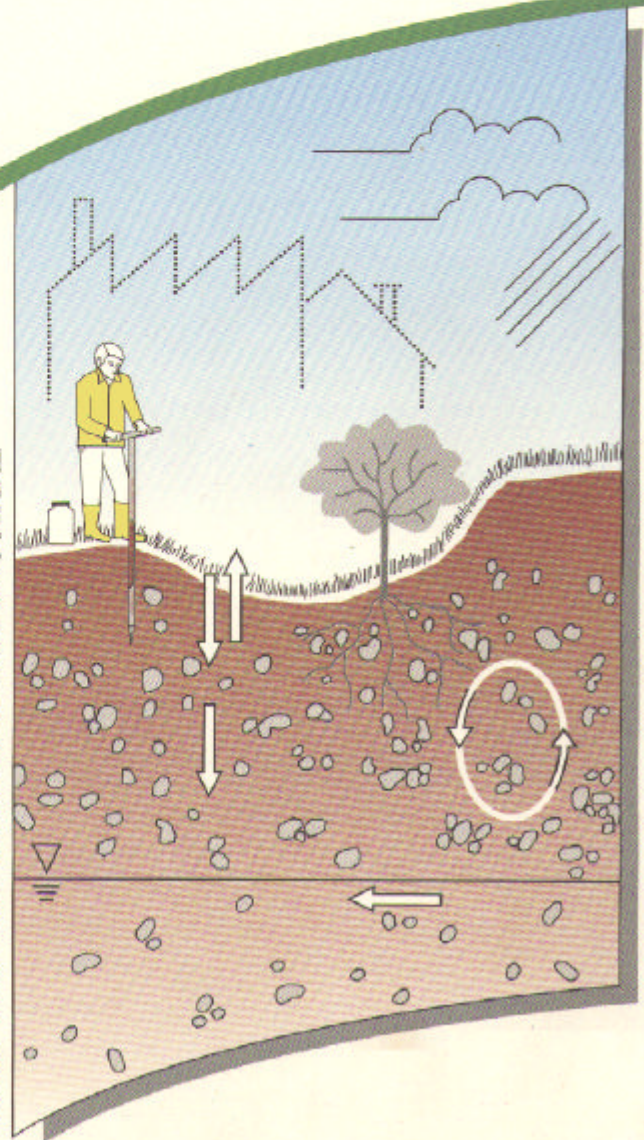


Handbuch Boden

Mögliche Gefährdung des Grundwassers durch PCB sowie Dioxine und Furane im Boden

Texte und Berichte zum Bodenschutz



**Boden
Abfall
Altlasten**

The logo for BofaWeb features the text "BofaWeb" in a bold, sans-serif font. The text is positioned on a yellow rectangular background. A red, curved shape, resembling a stylized wave or a ribbon, is located beneath the text, extending from the left side towards the right.

Bodenschutzfachinformation im WWW

IMPRESSUM

Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1; 76185 Karlsruhe
Tel. 0721/983-0
Telefax: 0721/983 1521

Redaktion: Abteilung Boden, Abfall, Altlasten
Ref.51 Bodenschutz
Dr. Manfred Schöttle

Verfasser: Prof. Dr. Peter Krauß
Dipl. Chem. Jeanette Tauro
Institut für organische Chemie
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen

Karlsruhe, Dezember 1995

**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.**

Mögliche Gefährdung des Grundwassers durch PCB und andere organische Schadstoffe einschließlich der Dioxine und Furane im Boden

Kurzfassung des Abschlußberichts zum Projekt

Herausgeber:

*Landesanstalt für Umweltschutz
Griesbachstr. 1; 76185 Karlsruhe
Tel. 0721/983-0
Telefax: 0721/983 1521*

Redaktion:

*Abteilung Boden, Abfall, Altlasten
Ref.51 Bodenschutz
Dr. Manfred Schöttle*

Verfasser:

*Prof. Dr. Peter Krauß
Dipl. Chem. Jeanette Taurr
Institut für organische Chemie
Auf der Morgenstelle 18; 72076 Tübingen*

Karlsruhe, Dezember 1995

Inhalt

Vorbemerkung	2
Anlaß der Untersuchung und Untersuchungsumfang	2
Überprüfen der Daten an ausgewählten Standorten durch Zweitbeprobung und Analyse	2
Standort Mannheim-Karlstern-Wald 225.02	4
Standort Bretten 125.02	5
Standort Bad Liebenzell 151.02	6
Standort Baden-Baden 151.03	7
Standort St. Johann/Urach 094.03	8
Standort St. Blasien 155.02	9
Standort Künzelsau 126.03	10
Standort Ehingen 042.01	11
Standort Ebnat 3-Wald 096.02	12
Standort Ebnat 4-Wald 096.04	13
Standort Schrozberg-Wald 127.02	14
Standort Welzheimer Wald 107.01	15
Standort Großbottwar 2	16
Probenaufbereitung	17
Extraktion und Cleanup	17
Blindwerte und Nachweisgrenze bei der PCB-Bestimmung bei Waldbodenhorizonten	19
Ergebnisse	22
Glühverlust	22
Polychlorierte Biphenyle	23
Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane	33
Bewertung der Ergebnisse	37
Zusammenfassung	46
Indexverzeichnis	48
Abbildungs-/Tabellenverzeichnis	48

Vorbemerkung

In den wenigen vorliegenden Veröffentlichungen zum Projektthema wird derzeit davon ausgegangen, daß organische Schadstoffe in oberflächennahen Bodenschichten mit hohem Anteil an organischer Substanz festgehalten werden, so daß einem Austrag in Richtung Grundwasser also nur untergeordnete Bedeutung zukommen könnte. Andererseits liegen eine Reihe Untersuchungsergebnisse (auch aus Baden-Württemberg) vor, die nahelegen, daß zumindest polychlorierte Biphenyle auch in sehr tiefen Bodenschichten auftreten. Nachdem neuere Untersuchungsergebnisse gezeigt haben, daß vor allem in der Streuschicht der Wälder ein beachtliches Potential an polychlorierten Biphenylen (PCB), polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) gespeichert ist und nachdem gleichzeitig sowohl PCDD/F als auch eine ganze Reihe der PCB toxische Eigenschaften aufweisen, ist es von großer Bedeutung, das Ausmaß eines möglichen vertikalen Transports zu quantifizieren.

Anlaß der Untersuchung und Untersuchungsumfang

Analysen der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LfU) Augustenberg an Bodenprofilen des Bodenmeßnetzes gaben Anlaß zur Befürchtung, daß PCBs bereits in tiefere Bodenschichten eingedrungen sind. So wurde an einigen Standorten in tieferen Schichten PCB nachgewiesen, in Auflage und Oberboden nicht. Des weiteren ergab sich eine nicht plausible Kongenerenverteilung.

Das Land Baden-Württemberg hat deshalb dem Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen 1989 den Auftrag erteilt, die Fragestellung einer möglichen Gefährdung des Grundwassers durch PCB sowie Dioxine und Furane im Boden aufzuarbeiten unter Berücksichtigung folgender Punkte:

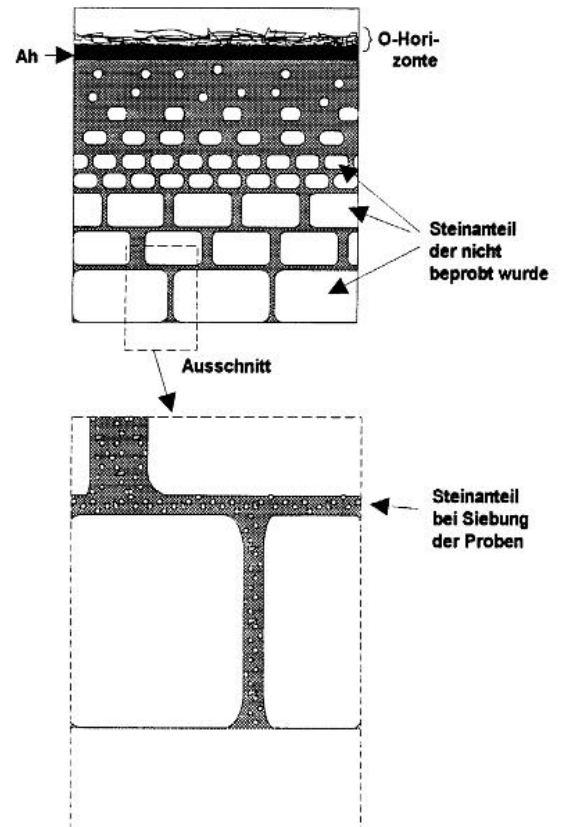
- Überprüfung der derzeitiger LfU vorliegenden Daten betreffs der PCB-Analysen von Bodenprofilen
- Überprüfung der Daten an ausgewählten Standorten durch Zweitbeprobung und Analyse
- Überprüfung der Verlagerung von PCB an ausgewählten Standorten
- Durchführung von PCDD/F-Analysen an ausgewählten Proben nach Rücksprache mit der LfU

Überprüfen der Daten an ausgewählten Standorten durch Zweitbeprobung und Analyse

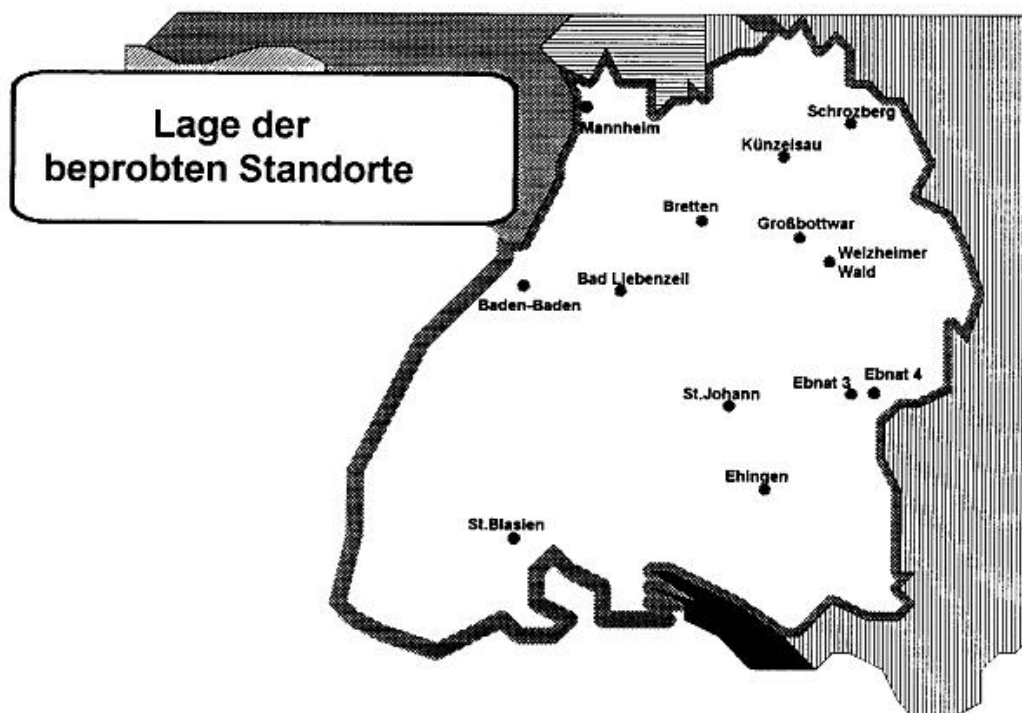
Nachdem aus den archivierten Analysedaten der LfU zwar ein Szenario ableitbar war, das einen beachtlichen Transfer von polychlorierten Biphenylen (und vermutlich auch polychlorierten Dibenzodioxinen und furanen) in tiefere Bodenschichten und damit auch ins Grundwasser wahrscheinlich sein ließ, nachdem aber auf der anderen Seite das Datenmaterial eine ganze Reihe von Ungereimtheiten aufwies, wurde eine Neubeprobung angesetzt, die in der Regel dieselben Standorte berücksichtigte, die bereits beim vorhandenen Datenmaterial berücksichtigt worden waren. Es handelt sich jeweils um Standorte aus dem Bodenmeßnetz des Landes.

Probennahme und Probennahmeprotokolle

Das Probennahmeschema ist der nebenstehenden Abbildung zu entnehmen: Es wurde jeweils nur der Teil eines Horizonts beprobt, der entweder deutlich sichtbar einen hohen organischen Anteil aufwies (alle L- und O-Horizonte des Oberbodens) bzw. stark zersetzt/vergrust war. Das heißt, es wurde nur in dem Umfang steiniges Material mit erfaßt, wie dies unumgänglich war. Soweit wie möglich wurde jedoch der Steinanteil eines Horizonts abgeschätzt, um später auch Hochrechnungen auf der Basis eines Gesamthorizonts zu erlauben. Der bei der Beprobung mit erfaßte Steinanteil wurde während der Probenaufbereitung durch Siebung (z. T. nach vorhergehendem schonenden Mahlschritt) erfaßt.



Die Probennahme selbst wurde 1989 durchgeführt. Die Lage der beprobten Standorte ist der nachfolgenden Karte zu entnehmen. Zusätzliche Bemerkungen zu den Standorten bzw. zu den einzelnen Horizonten sind den Probennahmeprotokollen auf den folgenden Seiten zu entnehmen.



Standort Mannheim-Karlstern-Wald 225.02

Koordinaten 3464.630 (r)/5489.270 (h); ca. 4 m vom BMN-Meßpunkt in westl. Richtung.

Tag der Probennahme 21.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung					
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit (cm)	Tiefe	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	1		L1	6-5	0
			L2	5-4	0
Of	1 ?		Of	4-1	0
Of	2		Oh	1-0	0
Ahe	0-5		Ahe	0-5	0
Bsv	5-26		Bsv	10-15	10
rAl	26-73		rAl	35-45	20
Bt1	73-92		Bt1	75-85	25
Bt2	92-110		Bt2	95-105	30
BtCv	>110		BtCv	Um 130	35

Bemerkungen:

- Podsolige Braunerde auf Parabraunerde
- schwach lehmiger Sand; Profiltyp Holozän
- kaum Wurm Kot
- Nutzung als Mischwald,
- Altbestand an Baumholz
- Waldbodenoberfläche: allg. Streu und Nadelstreu, keine Krautschicht
- für den Grad der Podsolierung relativ gut durchwurzelt; Wurzeln bis etwa 90 cm Tiefe, allerdings nicht intensiv, untere Begrenzungslinien der Horizonte gerade,
- > 110cm dunkelrostfarbene Fe-Verbindungen

Standort Bretten 125.02

Koordinaten 3478.490 (r) /5435.640 (h); ca. 4 m vom BMN-Meßpunkt in westl. Richtung.

Tag der Probennahme 21.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	1	L	3,5-3	0
Of	1	Of	3-1	0
Oh	2	Oh	1-0	0
Ah	0-2	Ah	0-2	0
Al	2-23	Al	12-15	40
Bt1	23-51	Al	12-15	40
Bt2	51-79	Bt2	60-70	60
Bv	79-95	Bv	79-95	70
C	>110	C	112-115	80

Bemerkungen:

- Parabraunerde
- tiefgründig, schluffiger Lehm, kein Sand
- Nutzung als Nadelwald (Hochwald)
- Waldbodenoberfläche: Nadelstreu
- wenig Wurmkot
- mäßige Durchwurzelung bis etwa 100 cm Tiefe

Standort Bad Liebenzell 151.02

Koordinaten 3471.150 (r)/5405.970 (h);

Tag der Probennahme 20.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	1	L1	6,5-5,5	0
		L2	5,5-4,5	0
Of	5	Of	4,5-4	0
Oh	0,5	Oh	0,5-0	0
Ah	0- 3/4	Ah	0-3	20
Bv	3- 44/48	Bv	25-35	40
CBv	44- 70/77	CBv	55-65	60
Cv	>70	Cv	um 80	80

Bemerkungen:

- Braunerde
- Mittelgründig, sandiger Lehm / tonig sandiger Lehm; Sandsteinblöcke
- kein Wurmkot
- Nutzung als Nadelwald mit einzelnen Buchen
- Waldbodenoberfläche: schütterer Nadelstreu
- Krautschicht: Heidelbeere
- gut durchwurzelt bis 50 cm Tiefe, mäßig durchwurzelt bis etwa 80 cm Tiefe

Standort Baden-Baden 151.03

Koordinaten 3447.277 (r)/5393.230 (h);

Tag der Probennahme 20.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	0,5	L1	12-11,5	0
		L2	11,5-11,0	0
Of	3 (2,5/5)	Of	11-8	0
Oh	8 (5,0/10,0)	Oh	2-1	0
Ah	0-6 (1,5/8)	Ah	0-6	10
SwAh	6-32	SwAh	6-32	40
Sw	32-62 (45)	Sw	um 50	70
Sd	>62	Sd	um 80	85

Bemerkungen:

- 1-5% Sandsteinbedeckung (Blöcke >20cm)
- Stagnogley (Stauwasserboden); Sand, dann tonig
- Mittelsand; Feinsand; in tieferen Lagen schluffig
- im Sw-Horizont tritt Wasser aus
- kein Wurm Kot
- Laub- und Nadelmischwald
- Waldbodenoberfläche: schütterer Nadelstreu
- Krautschicht: Heidelbeere, Festuca
- Wurzeln nur bis etwa 10 cm Tiefe

Standort St. Johann/Urach 094.03

Koordinaten 3521.200 (r)/5371.880 (h); ca. 3 m vom BMN-Meßpunkt in Richtung 70°

Tag der Probennahme 25.9.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	2-3 (5)	L	3-1	0
Of	1-2 (4)	Of	1-0	0
Oh	0,1-0,3			0
Ah	2-3 (4)	Ah1	0-0,5	0
Ah-B	10	Ah2	0,5-12	0
B	20 (23)	AhBv	12-22	<5
Cv-B	30 (36)	BvCv1	22-44	30 (fein)
B-Cv	40-50	BvCv2	44-55	50 (grob)
Cv-mCn	>50	Cv	55-65	50 (grob)

Bemerkungen:

- Braunerde-Rendzina aus Kalkverwitterungslehm
- geringe Steinbedeckung (1-5%), bindiger Lehm
- ab 30 cm Tiefe stark steinig
- z.T. Maulwurfshügel
- Nutzung als Nadelwald (Altbestand); 90% Fichte, 10% Kiefer
- Waldbodenoberfläche: Oberschicht OL aus Nadeln; Of vorwiegend zersetzte Nadelstreu; vorwiegend organisches Material; Oh fehlt.
- gut durchwurzelt bis 30 cm tiefe, dann nur noch mäßige Durchwurzelung

Standort St. Blasien 155.02

Koordinaten 3430.530 (r)/5292.440 (h); ca. 1 m vom BMN-Meßpunkt in nordöstl. Richtung

Tag der Probennahme 16.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	1	L	14-13	0
Of	3	Of	13-10	0
Oh	10	Oh	10-0	0
Ae	0-4 (2,5/5)	Ae	0-4	25
Bh	4-10 (9/12)	Bh	4-10	40
Bhs	10-18 (17/32)	Bhs	10-18	60
Bsv	18-32 (31/33)	Bsv	18-32	65
Bv	32-54 (51/58)	Bv	32-54	85
CvCm	> 54	CvCm	Ca. 70	90

Bemerkungen:

- Braunerde, Podsol
- tiefgründig
- sandiger bindiger Lehm
- kein Wurmkot
- Nutzung als Nadelwald (Altbestand)
- Waldbodenoberfläche: Nadelstreu
- mäßig durchwurzelt bis 30 cm Tiefe

Standort Künzelsau 126.03

Koordinaten 3547.040 (r)/5459.560 (h); ca. 2 m vom BMN-Meßpunkt in westl. Richtung

Tag der Probennahme 16.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	1	L1	5-4	0
Of	3	L2	4-3	0
		Of	3-0	0
Ah	0-4	Ah	0-4	-
Bv	4-19	Bv1	15	20
II T1	19-40	T1	um 30	30
II T2	40-60	T2	um 50	45
C	>60	C	um 65	70

Bemerkungen:

- Braunerde; Terra fusca
- lehmig, tiefer tonig
- sehr häufig Wurmkot
- Nutzung als Laubwald (Altbestand)
- Waldbodenoberfläche: Laubstreu
- gut durchwurzelt bis 40 cm Tiefe

Standort Ehingen 042.01

Koordinaten 3559.75 (r)/5345.875 (h); Grube des BMN-Meßpunkts wurde um ca. 50 cm verlängert

Tag der Probennahme 15.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
		L1	4-3 (6-4)	0
L	2	L2	3-1 (5-3)	0
Of	1/3	Oh	1.(3) –0	0
Ah	0-7/12	Ah	2-7	10
Bv1	7/12-23	Bv1	7-23	30
Bv2	23-35	Bv2	23-35	50
Sw1	35-80	Sw1	50-80	65
Sw2	80-110	Sw2	80-110	75
Sw3	110-210	Sw3	ca. 120	85

Bemerkungen:

- Braunerde; Pseudogley
- Durchgängig Sande; in tieferen Lagen lehmig
- kein Wurm Kot
- Nutzung als Nadelwald (Hochwald)
- Waldbodenoberfläche; Nadelstreu
- die organische Auflage wurde 2m östlich Meßpunkt entnommen, da sie dort ungestört anzutreffen war
- bis etwa 1m Tiefe mit Wurzeln durchzogen. In Sw2 z.T. Wurzeln mit Humusummantelung

Standort Ebnat 3-Wald 096.02

Koordinaten 3585.370 (r)/5406.140 (h); ca. 2 m vom BMN-Meßpunkt in Richtung Nord

Tag der Probennahme 15.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	1 (0,5/2)	L1	7-4	0
		L2	4-3	0
Of	3 (2/4)	Of	3-0	0
Ah	0-2	Ah	0-2	21
AhBv	2-6	AnBv	2-6	26
Bv	6-32	Bv	6-45	39
BvCv	> 32	BvCv	> 45	50

Bemerkungen:

- Braunerde, mäßig tief
- schluffiger Lehm; Bv: lockerer Lehm; BvCv steinharder Lehm
- wenig Wurmkot
- Nutzung als Laubwald (Altbestand)
- Waldbodenoberfläche: flächendeckende Laubstreu
- bis einschließlich Ah viele Feinwurzeln, gut sichtbare Buchenwurzeln noch bis -30 cm
- bis -20 cm gelegentliche tiefrote Sandsteinbrocken mit Durchmesser bis 10 cm
- ab -30 cm weißgraues muscheliges Gestein, kleine, z.T. auch rote Brocken.

Standort Ebnat 4-Wald 096.04

Koordinaten 3588.010 (r)/5405.063 (h); ca. 2 m vom BMN-Meßpunkt in Richtung Nord

Tag der Probennahme 15.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	0,5	L	4-3,5	0
Of	3,0	Of	3,5-0,5	0
Oh	0,5	Oh	0,5-0	0
Ah	0-0,5	Ah	0-0,5/1,0	10
Bv	0,5-18	Bv	0,5-18	25
II T	18-73	II T	18-73	60
		tote Wurzel	60	
II T Cm	> 73	II T Cm	> 73	70

Bemerkungen:

- Braunerde, Terra fusca
- Schluff, Lehm, tiefer: Ton
- Ah mit einer Mächtigkeit bis 1 cm war sehr schwer auszumachen in der Abgrenzung zwischen Oh und Bv
- kein Wurmkot
- Nutzung als Nadelwald (Altbestand)
- Waldbodenoberfläche: schütterere Nadelstreu
- gut durchwurzelt nur Ah-Horizont, in II T Cm waren neben großen Kalkbrocken jedoch auch Fichtenwurzeln erkennbar

Standort Schrozberg-Wald 127.02

Koordinaten 3572.970 (r)/5467.020 (h); ca. 4 m vom BMN-Meßpunkt in Richtung Nord

Tag der Probennahme 14.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	0,5	L	4,5-4	0
Of	2	Of	4-2	0
Oh	2	Oh	4-2	0
Ah	0-2	Ah	0-2	0
Al 1	2-20	Al 1	2-10	25
Al 2	20-30	Al 2	20-26	60
Sw 1	30-40	Sw 1	30-36	70
Sd 1	40-70	Sd 1	45-55	80
Sd 2	70-110	Sd 2	85-90	90
Sd 3	> 110	Sd 3	um 120	90

Bemerkungen:

- Parabraunerde
- feiner schwach bindiger Anlehm, in tieferen schluffreicher Lehm
- mäßig häufig Maulwurfshügel
- Nutzung als Nadelwald (Altbestand)
- Waldbodenoberfläche: Nadelstreu
- tiefere Schichten mit Stauwassereinfluß

Standort Welzheimer Wald 107.01

Koordinaten 3550.625 (r)/5419.200 (h); ca. 2 m vom BMN-Meßpunkt in westl. Richtung

Tag der Probennahme 13.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	0,5	L	8-7	0
Of	2	Of	7-5	0
Oh	5	Oh	5-0	0
Ahe	0-6	Ahe	1-5	25
Bs	6-11	Bs	7-10	30
Bv	11-37	Bv	15-20	40
BvCv	37-62	BvCv	40-60	60
Cv	> 62	Cv	um 90	90

Bemerkungen:

- Podsol, Braunerde
- schwach bindige sandige Anlehme
- kein Wurm Kot
- Nutzung als Nadelwald (Hochwald und Jungwuchs)
- Waldbodenoberfläche: schütterer Nadelstreu, Wurmfarne, Heidelbeere
- gut durchwurzelt bis 40 cm Tiefe, darunter sehr gering

Standort Großbottwar 2

Koordinaten 3517.740 (r)/5428.603 (h); ca. 2 m vom BMN-Meßpunkt in westl. Richtung

Tag der Probennahme 13.11.89

Schichten gemäß vorliegender Kartierung	Schichten gemäß vorliegender Kartierung	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich	tatsächlicher Probennahmebereich
Lage, Horizont, Schicht	Mächtigkeit Tiefe (cm)	Lage, Horizont, Schicht	Tiefe (cm)	Steingehalt (%)
L	3,5-2,5	L	4-3	0
Of	2,5-0	Of	3-0	0
Ah	0-5 (10)	Ah	0-6	10
Al	5-33 (35)	Al	10-30	20
Bt	33-77 (84)	Bt	40-75	40
CBt	77-105	CBt	80-105	65
Cv	> 205	Cv	ca. 150	75

Bemerkungen:

- Parabraunerde
- schluffige Anlehme und lehmige Schluffe
- geringer Wurmbesatz
- Nutzung als Nadelwald (Altbestand)
- Waldbodenoberfläche: schütterer Nadelstreu, Brombeeren, viel Wurmfarne, Moose
- gut durchwurzelt bis 35 cm Tiefe, darunter sehr gering

Probenaufbereitung

Die Proben wurden in einem eigens dafür errichteten Gewächshaus zur Unterdrückung von Sekundärkontamination unter häufigem Wenden und Vermeiden hoher Temperaturen durch Sonneneinstrahlung luftgetrocknet.

Anschließend wurden sie in drei Siebfractionen

< 1 mm; 1-2 mm und > 2 mm

aufgeteilt. Dies sollte u.a. dazu dienen, mit der Fraktion > 2 mm den in den Proben enthaltenen Gesteinsanteil separat zu erfassen.

Da in vielen Fällen nach dem Trocknungsschnitt die Proben so verbacken waren, daß sich der Gesteinsanteil nur schwer vom Bodenanteil trennen ließ, wurde in diesen Fällen dem Siebungsschritt ein mehr oder weniger lang andauernder schonender „Mahl“schritt vorgeschaltet, der sicherstellen sollte, daß der Gesteinsanteil nicht angegriffen wurde, sondern lediglich das Gefüge aufgelockert wurde.

- Auflagen von Laub- und Nadelstreu wurden grundsätzlich zerkleinert.
- Die Proben wurden anschließend in braunen Glasflaschen gelagert.

Der Wassergehalt wurde durch Trocknung bei 105°C ermittelt und bei der Berechnung der Schadstoffgehalte jeweils berücksichtigt.

Extraktion und Cleanup

Es wurde ein Analysengang entwickelt, der an der Probe Mannheim Karlstern Ahe < 1mm getestet wurde. Als Ergebnis wurde ermittelt:

	in ppb	in %
PCB 28	0,00	0
PCB 52	0,62	11,8
PCB 101	0,62	11,7
PCB 153	1,71	32,4
PCB 138	1,63	30,8
PCB 180	0,70	13,3
Summe	5,29	100,0

Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen.

Die Aufarbeitung der Proben für die Messung der polychlorierten Biphenyle mit GC/ECD wurde folgendermaßen durchgeführt:

Extraktion für PCB

Zwischen 20 und 100 Gramm Boden (je nach verfügbarer Ausgangsmenge) wurden in Extraktionshülsen mit PCB-209 als innerem Standard versetzt und mit ca. 5 Gramm wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet. Anschließend wurde mit 250 ml Aceton/Hexan 1:1 (v/v) während 17 Stunden am Heißsoxhlet extrahiert.

Die zum Einsatz kommenden Geräte werden zuvor durch „Leerextraktion“ gereinigt, einschließlich der zum Einsatz kommenden Extraktionshülsen. Der Extrakt wird unter Druckkontrolle auf ca. 5 ml eingengt.

Cleanup für PCB

In der Regel kamen folgende Aufreinigungsschritte zum Einsatz:

- Gemischte Säule (1,8 cm innerer Durchmesser)
 - Packungsfolge von oben nach unten:
 - Natriumsulfat wasserfrei, gekörnt (ca. 2 g)
 - 15 ml Aluminiumoxid (Merck) desaktiviert mit 10% einer 5% Silbernitratlösung
 - 5 ml Kieselgel (ICN)
 - 35 ml Kieselgel (ICN) konditioniert mit 44% konzentrierter Schwefelsäure
 - 5 ml Kieselgel (ICN)
 - 5 ml Kieselgel (ICN) konditioniert mit 33% 1 molarer Natronlauge
 - 10 ml Kieselgel (ICN)
 - Natriumsulfat wasserfrei, gekörnt

Es wird zunächst mit 120 ml Hexan konditioniert. Anschließend wird die Probe aufgegeben und mit 120 ml Hexan eluiert. Das Eluat wird auf 5 ml eingengt.

Diese Vorgehensweise gilt für schwach belastete Proben (z.B. tiefe Bodenschichten). Bei stärker belasteten Proben schließt sich eine Aluminiumoxid-Kurzsäule an, die mit 2,5 g Aluminiumoxid (ICN) gefüllt wird. Es wird zunächst mit 30 ml Hexan konditioniert und anschließend die Probe aufgegeben, deren Volumen 1 ml nicht überschreiten sollte. Die Elution erfolgt mit 35 ml Hexan/Methylenchlorid 98/2 (v/v). Nach Einengen auf 5 ml kann die GC/ECD-Analytik erfolgen.

In regelmäßigen Abständen (mindestens jedoch auf je 10 Proben) wurden Blindläufe durchgeführt (s. folgende Tabelle „Blindwerte“), um die verfahrensbedingte PCB-Einschleppung zu erfassen.

Blindwerte und Nachweisgrenze bei der PCB-Bestimmung bei Waldbodenhorizonten

	Mittelwert der Blindwerte (ng)	Standardabweichung der Blindwerte (ng)	Nachweisgrenze (ng/g)
PCB-28	1,80	1,78	0,07
PCB-52	3,86	3,63	0,13
PCB-101	3,93	1,41	0,05
PCB-153	3,20	1,25	0,05
PCB-138	3,60	1,71	0,06
PCB-180	1,36	0,64	0,02
Summe	17,75	5,97	0,22

Die Untersuchungen auf PCDD/F wurden erst nach Fertigstellung der PCB-Ergebnisse begonnen, da zunächst durch die LfU Karlsruhe auf Grundlage der dann bereits vorliegenden PCB-Resultate eine Auswahl der Proben vorgenommen wurde. Daher wurde für PCDD/F der gesamte Trennungsvorgang einschließlich Extraktion erneut erforderlich. Es wurde wie im folgenden beschrieben vorgegangen.

Extraktion für PCDD/F

50-100 Gramm der getrockneten und analysenfein gemahlten Probe wurden in eine vorgereinigte Extraktionshülse eingewogen, mit ^{13}C -markierten internen Standards dotiert und 24 Stunden im Soxhlet mit Toluol extrahiert.

Cleanup für PCDD/F

a) Gemischt Säule (1,8 cm innerer Durchmesser)

- Packungsfolge von oben nach unten:
- Natriumsulfat wasserfrei, gekörnt (2 g)
- 25 Gramm Aluminiumoxid basisch (Merck, Aktivitätsstufe 1) desaktiviert mit 10% einer 5%igen Silbernitratlösung
- 2 Gramm Kieselgel (ICN Silica 63-200, aktiv 60A)
- 30 Gramm Kieselgel/H₂SO₄ (56% ICN-Kieselgel + 44% konzentrierte Schwefelsäure)
- 2 Gramm Kieselgel (ICN Silica 63-200, aktiv 60A)
- Natriumsulfat wasserfrei, gekörnt

Die Säule wird mit 300 ml Hexan gewaschen und konditioniert. Die Probe wird nach Einengen im Rotationsverdampfer auf die Säule aufgegeben und die PCDD/F sowie die PCB mit weiteren 300 ml Hexan eluiert.

b) Bio-Beads S-X3-Gelchromatographie

- Die Säule (2,5*30 cm) wird mit Bio-Beads S-X3 (vorgequollen in Hexan/Ethylacetat 1:1) luftblasenfrei gefüllt und mit 200 ml Hexan/Ethylacetat 1:1 konditioniert. Nach Aufgabe des eingengten Eluats aus der gemischten Säule wird mit Hexan/Ethylacetat 1:1 eluiert. Die Fraktion 110-190 ml enthält die PCDD/F und die PCB. Nach erneutem Konditionieren mit 200 ml Eluens kann die Säule für die nächste Probe eingesetzt werden.

Für die nachfolgende Aufreinigung über superaktives Aluminiumoxid muß das Ethylacetat vollständig entfernt werden. Dieses erfolgt nach Einengen des Eluats am Rotationsverdampfer durch vorsichtiges, vollständiges Abblasen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom.

c) Mini-Aluminiumoxid B Super I-Säule

- 2,5 Gramm Aluminiumoxid (ICN, Alumina B Super I, Aktivität getestet)
- werden in eine Kurzsäule (0,7*14 cm) gefüllt, mit wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet und mit 40 ml Hexan gewaschen und konditioniert.
- Nach Aufgabe der Probe in wenig Hexan/Benzol werden die PCDD/F und die PCB getrennt eluiert:
- 35 ml Hexan/Dichlormethan 98:2 (enthält PCB)
- 30 ml Hexan/Dichlormethan 1:1 (enthält PCDD/F).

Die so vorgereinigten Proben konnten in der Regel bereits mit der Kombination aus hochauflösender Gaschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) vermessen werden.

Ergebnisse

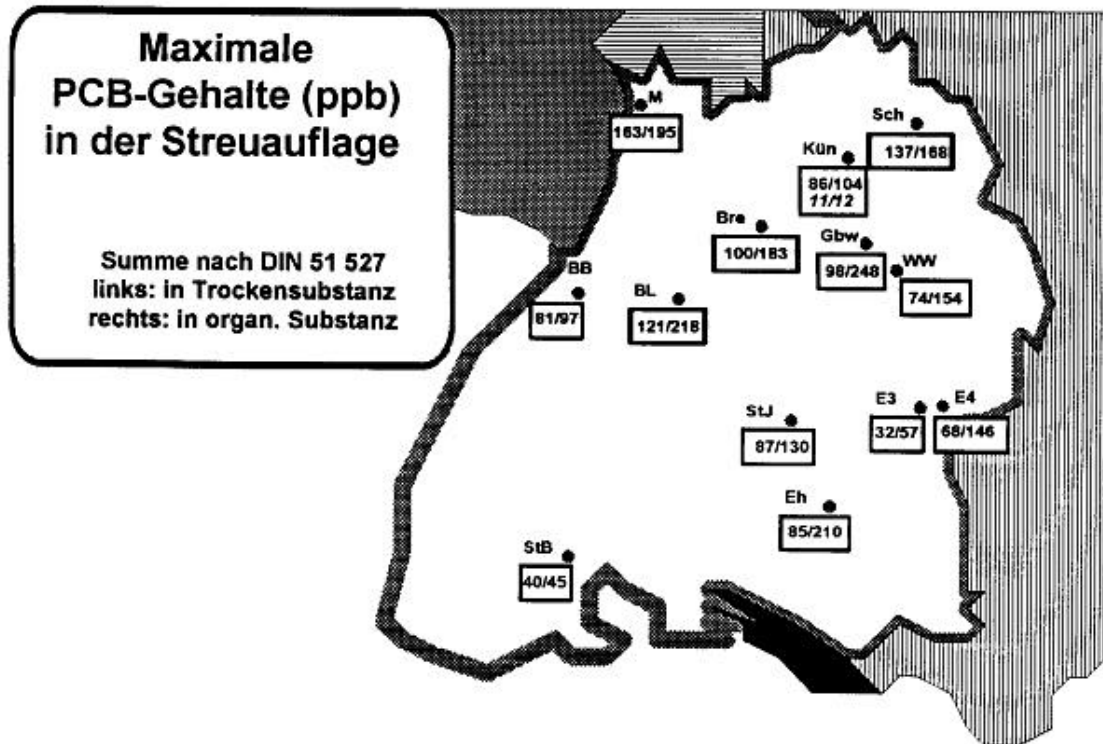
Glühverlust

Die Glühverluste wurden durch vierstündiges Glühen der Proben bei 550°C ermittelt. Ihr Verlauf ist den Graphiken zum vertikalen Konzentrationsverlauf der PCB und der PCDD/F auf den folgenden Seiten zu entnehmen.

Erwartungsgemäß lagen die Glühverluste der Auflagehorizonte L und O zwischen 95% und 50%, gefolgt von Ah-Horizonten mit 5-10% (in Einzelfällen auch bis etwa 20%).

In den Mineralbodenhorizonten sanken bis auf wenige Ausnahmen (St. Blasien) die Glühverluste rasch auf Werte unter 5%.

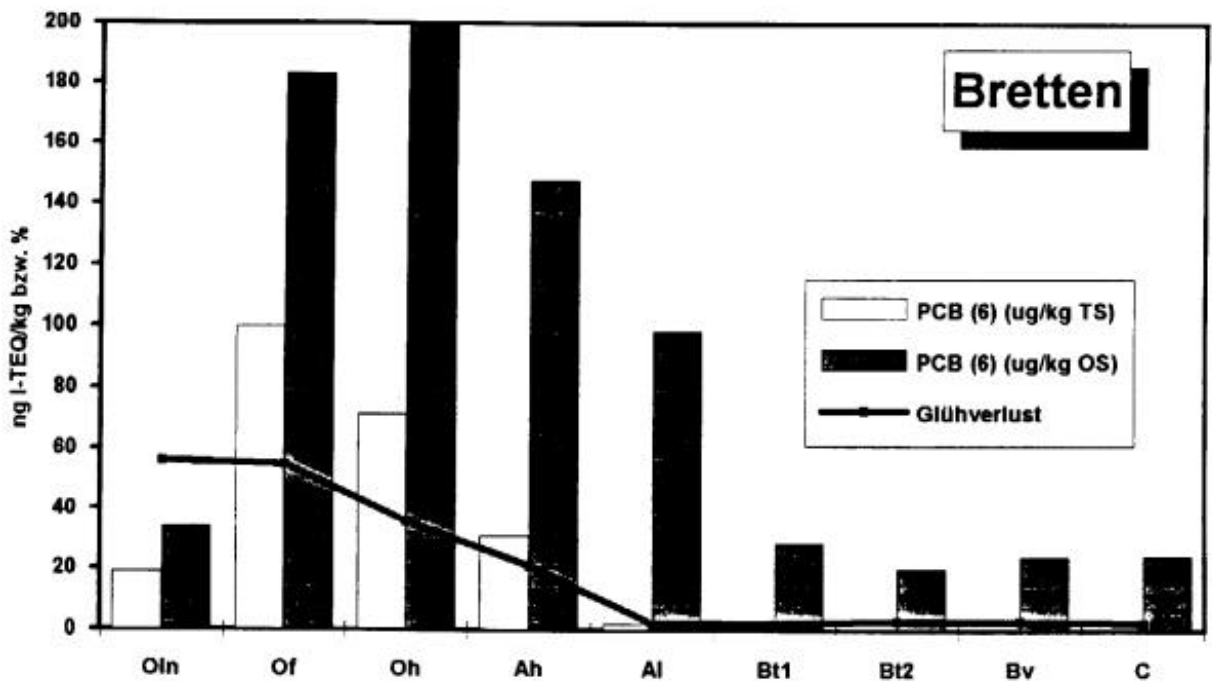
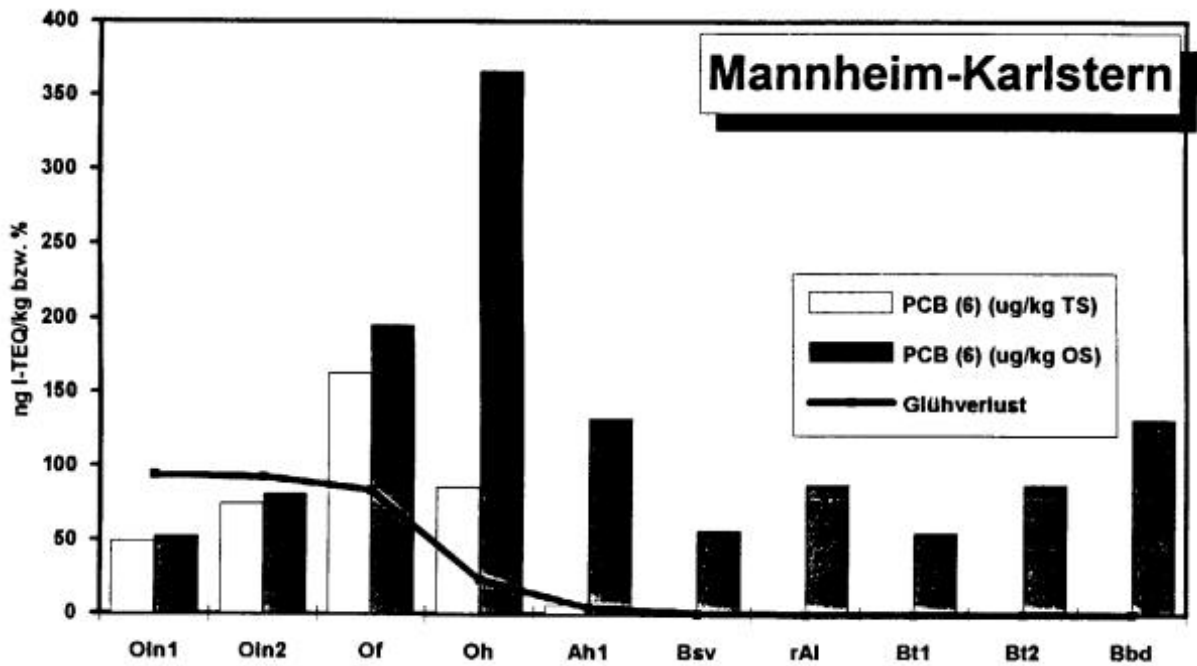
Polychlorierte Biphenyle

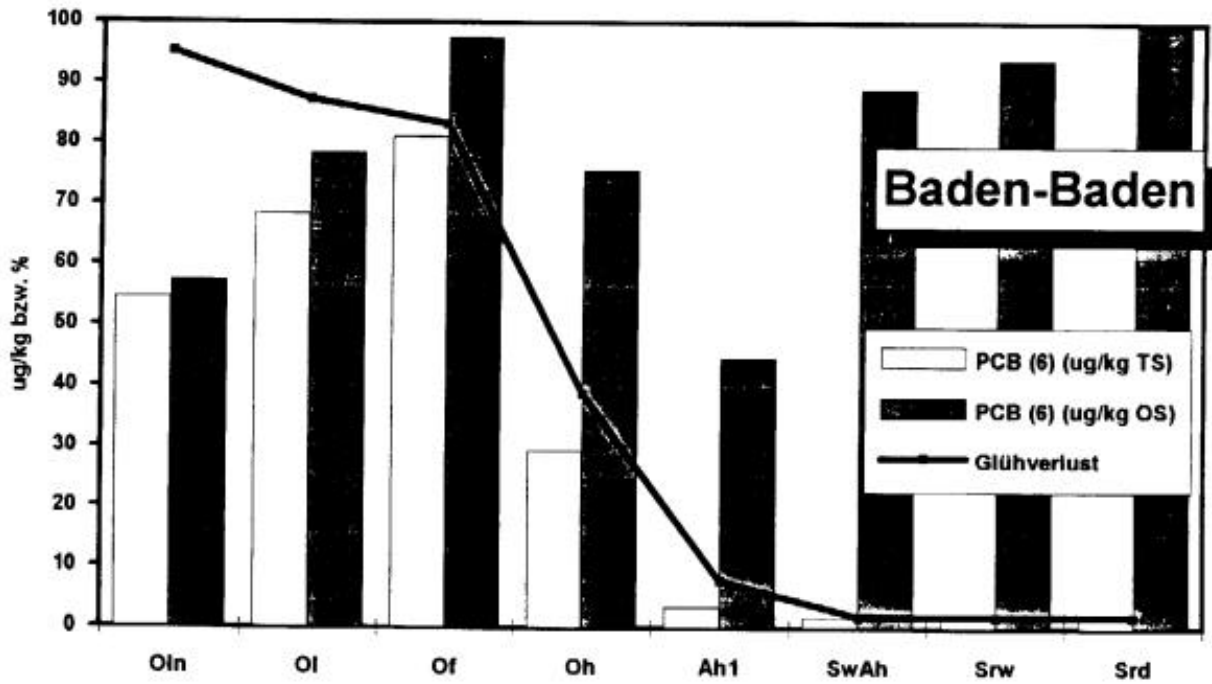
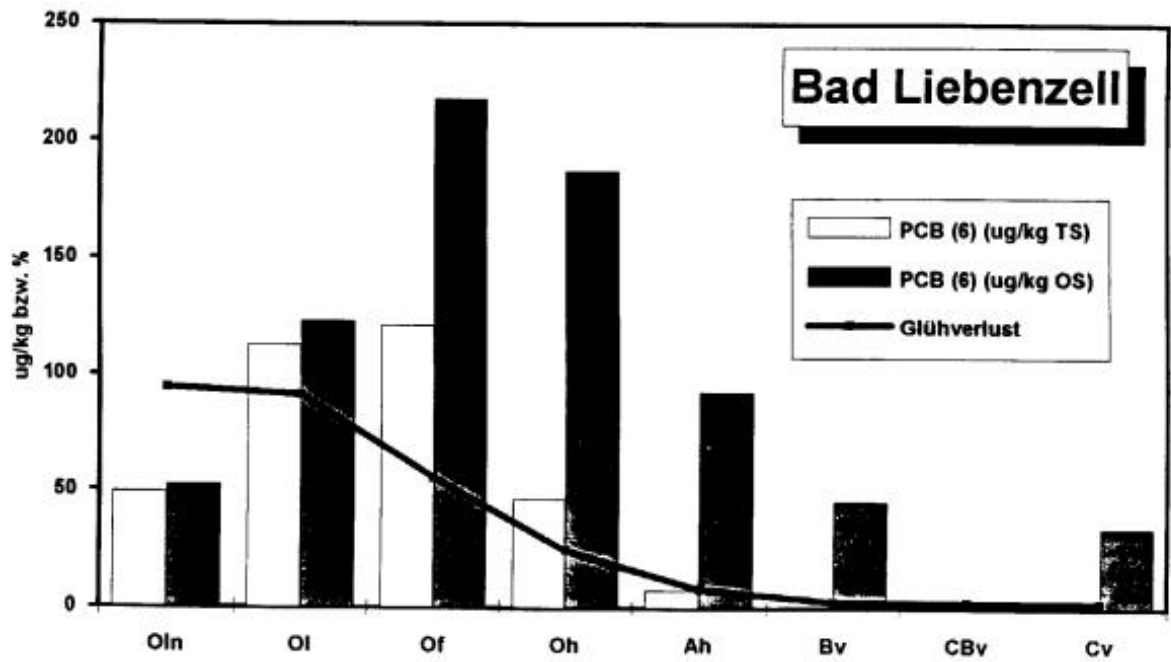


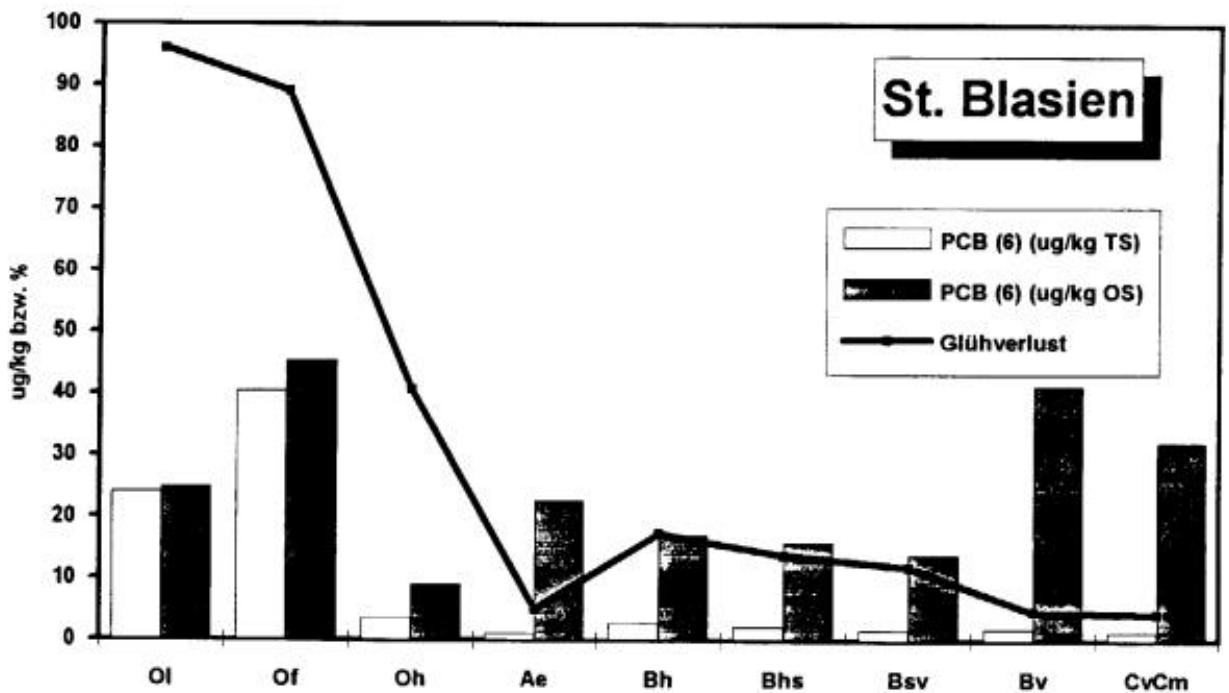
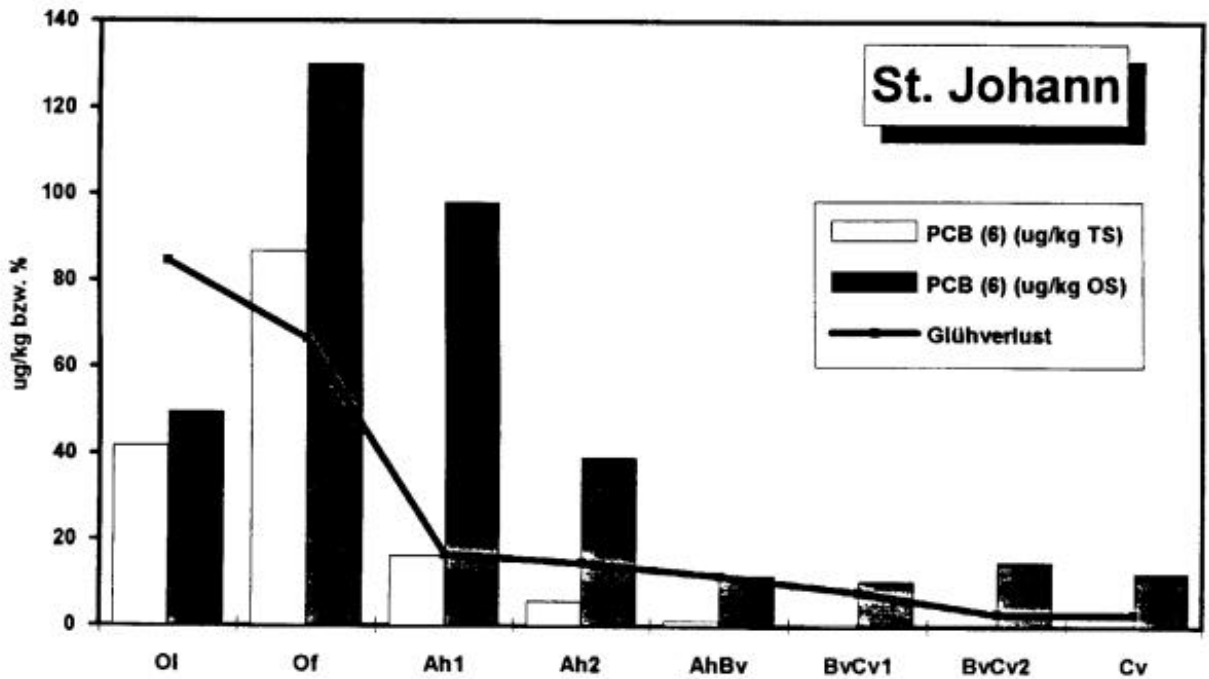
Die bereits von mehreren Autoren gemachte Feststellung, daß der stark organisch geprägte Oberboden der Waldstandorte hohe Gehalte an PCB enthält, konnte bestätigt werden. Während Acker- oder Wiesenböden, die nur die 'normale' Hintergrundbelastung zeigen, PCB(6)-Konzentrationen* zwischen 2 und 5 µg/kg TS aufweisen, wurden von uns in der Streuauflage maximale Konzentrationen zwischen 30 und 163 µg/kg TS gefunden.

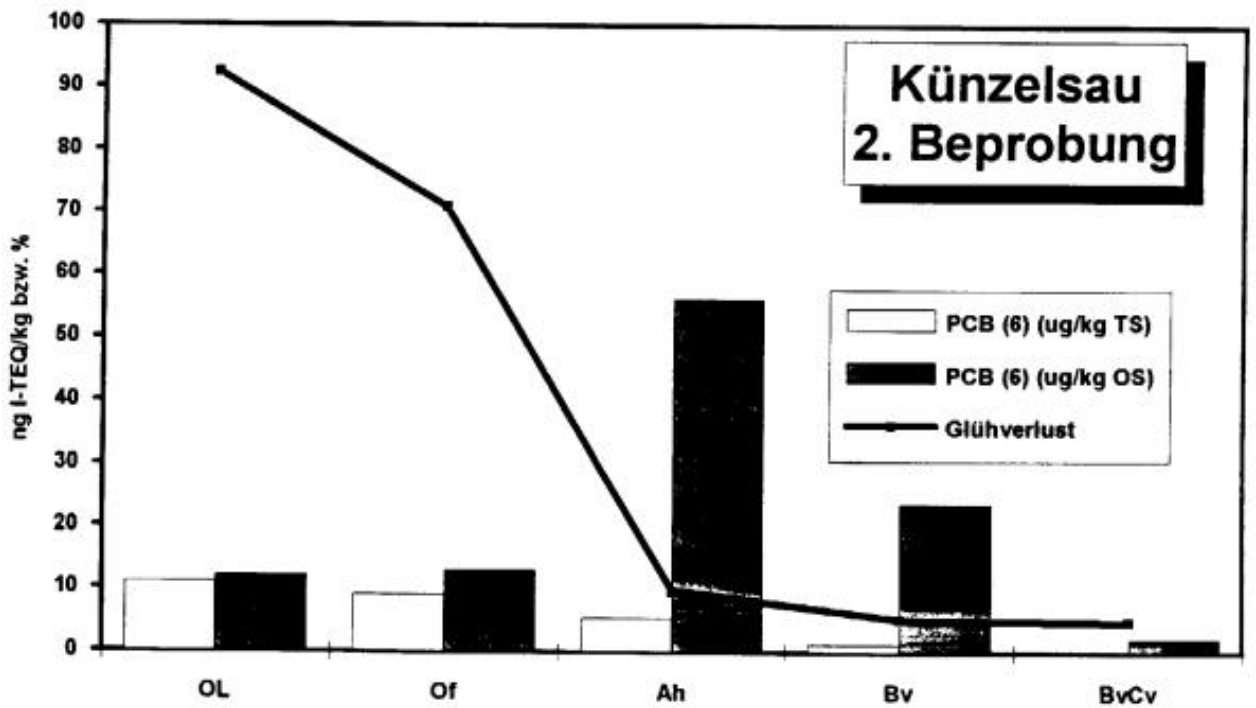
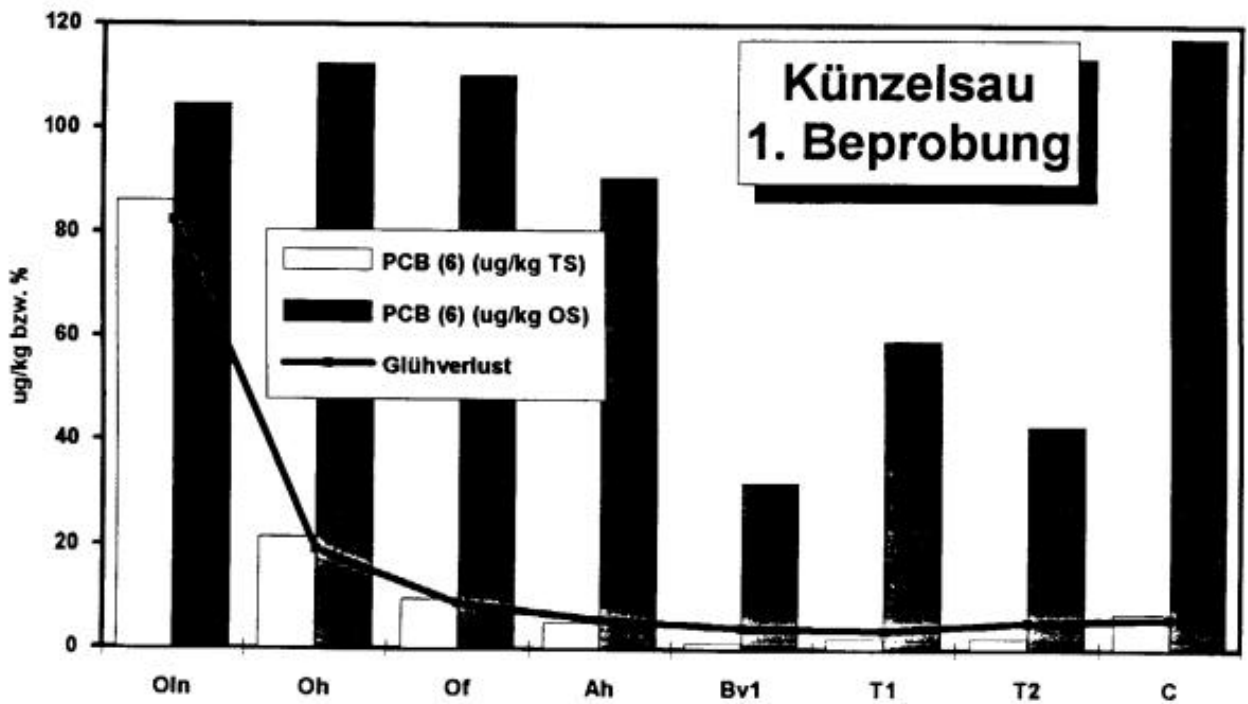
Da wir davon ausgehen, daß sowohl PCB als auch PCDD/F extrem stark an verfügbare organische Matrix gebunden sind, wurden für alle Horizonte auch die PCB-Konzentrationen, bezogen auf die tatsächlich im Horizont enthaltene organische Substanz, berechnet. Hierbei ergaben sich (bei Betrachtung der Oberböden einschließlich der Ah-Horizonte) maximale Konzentrationen zwischen 45 und 248 µg/kg OS.

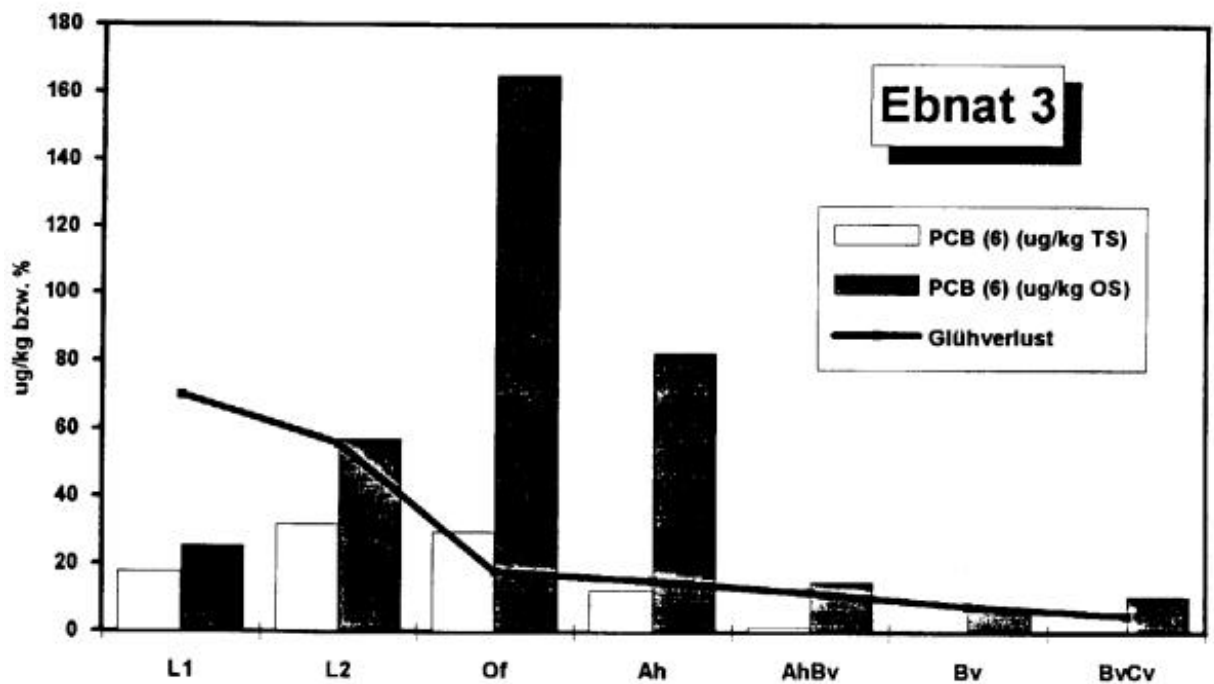
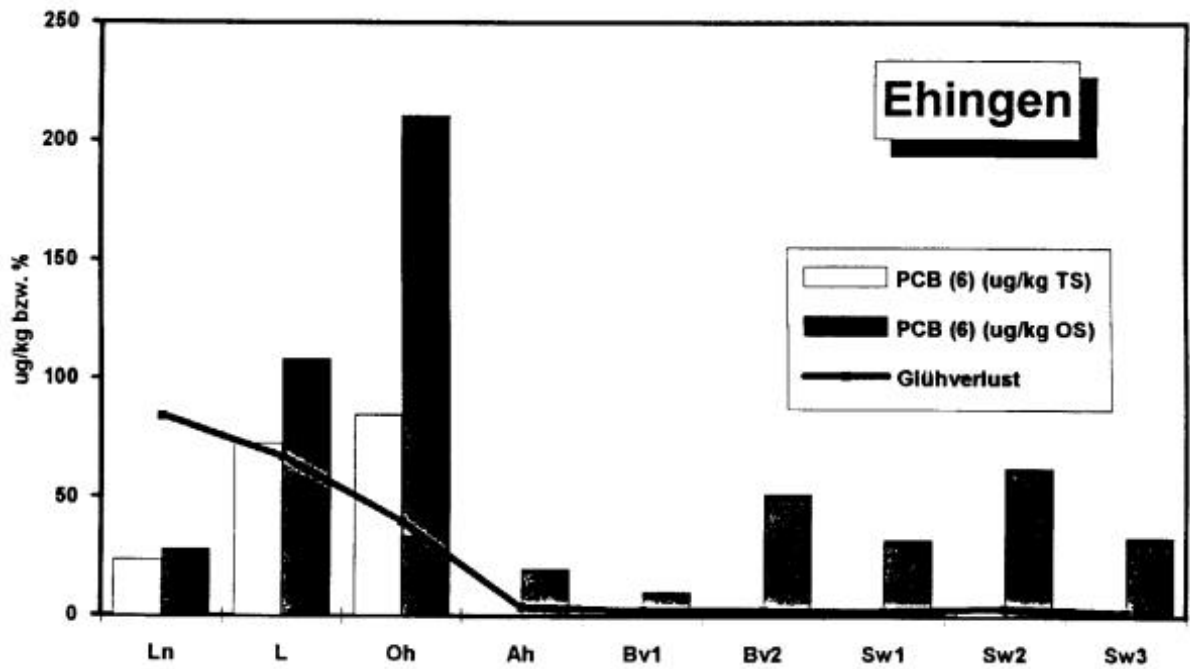
Im folgenden ist graphisch der Konzentrationsverlauf von Glühverlust und PCB bezogen auf Trockensubstanz und organische Substanz wiedergegeben. Es ist zu berücksichtigen, daß die Skala der Horizonte natürlich nicht maßstabsgetreu ist. Es erfolgt so eine Überbetonung der zahlreichen Auflagehorizonte.

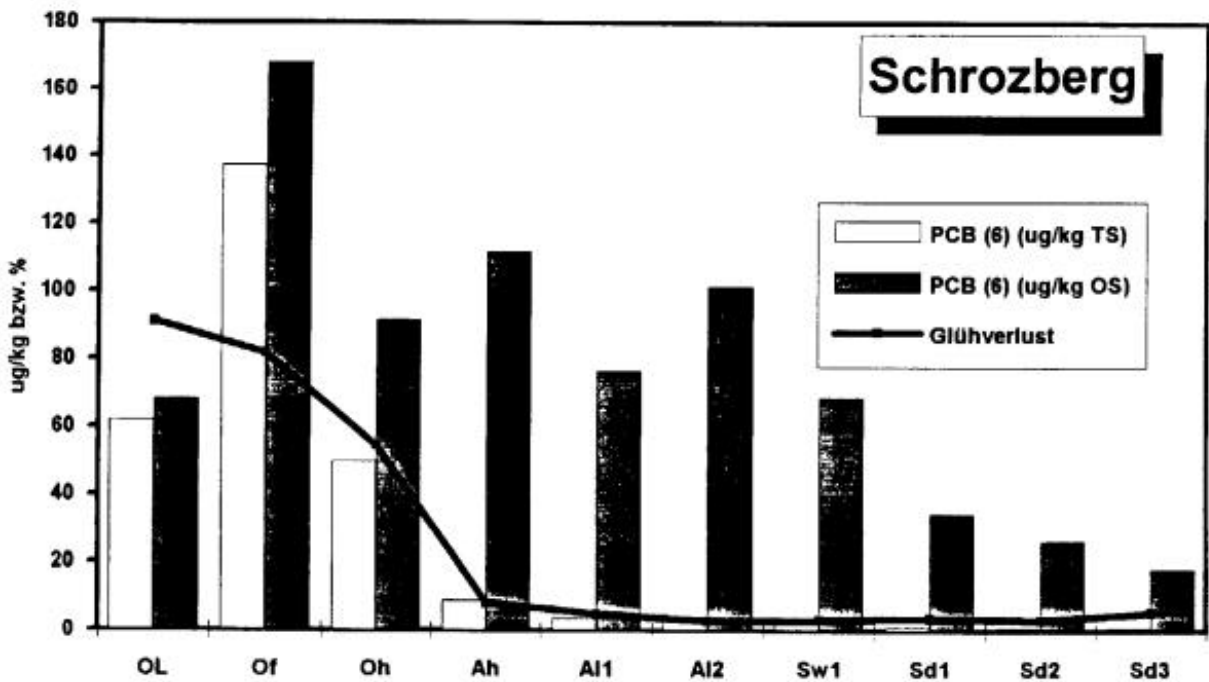
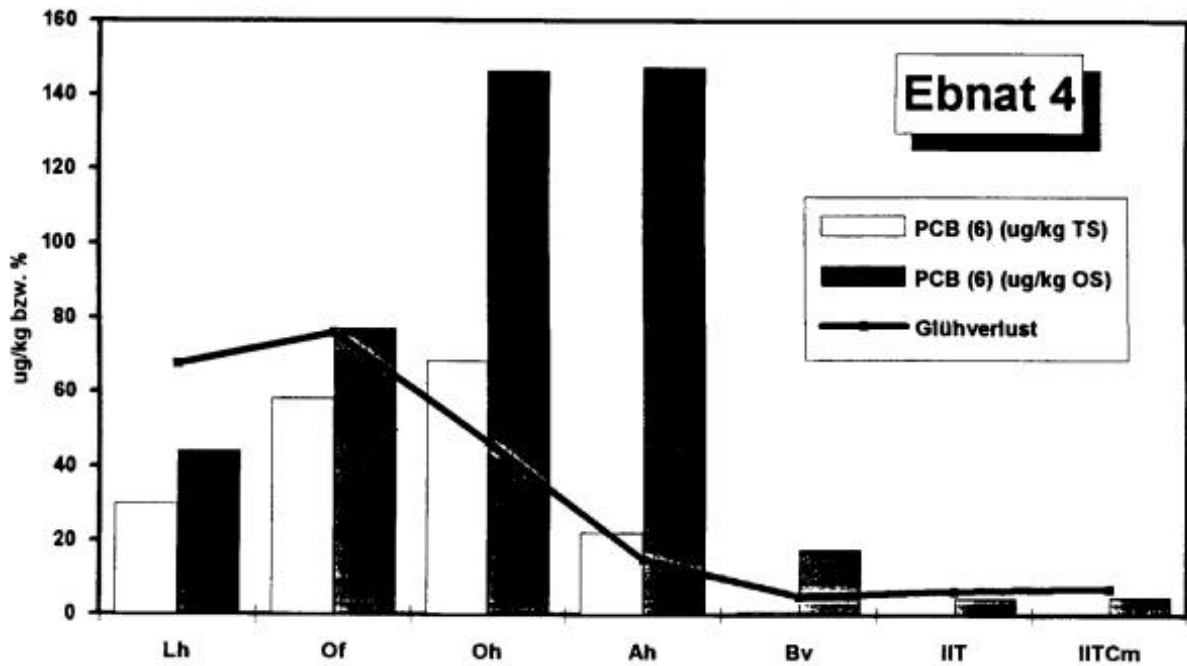


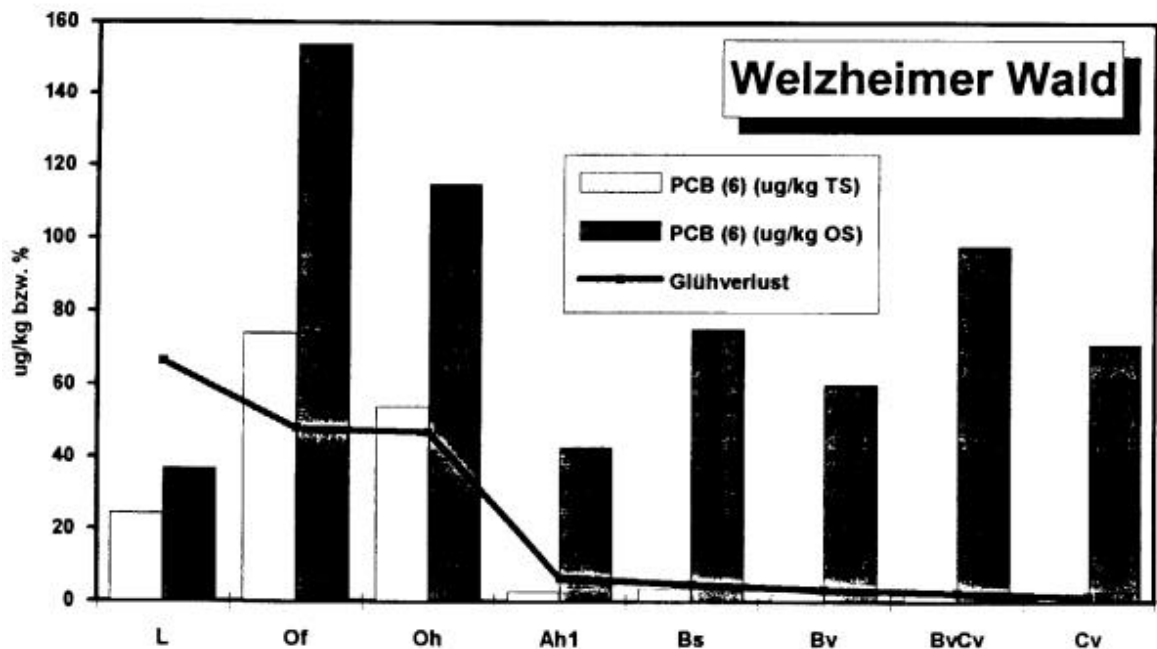
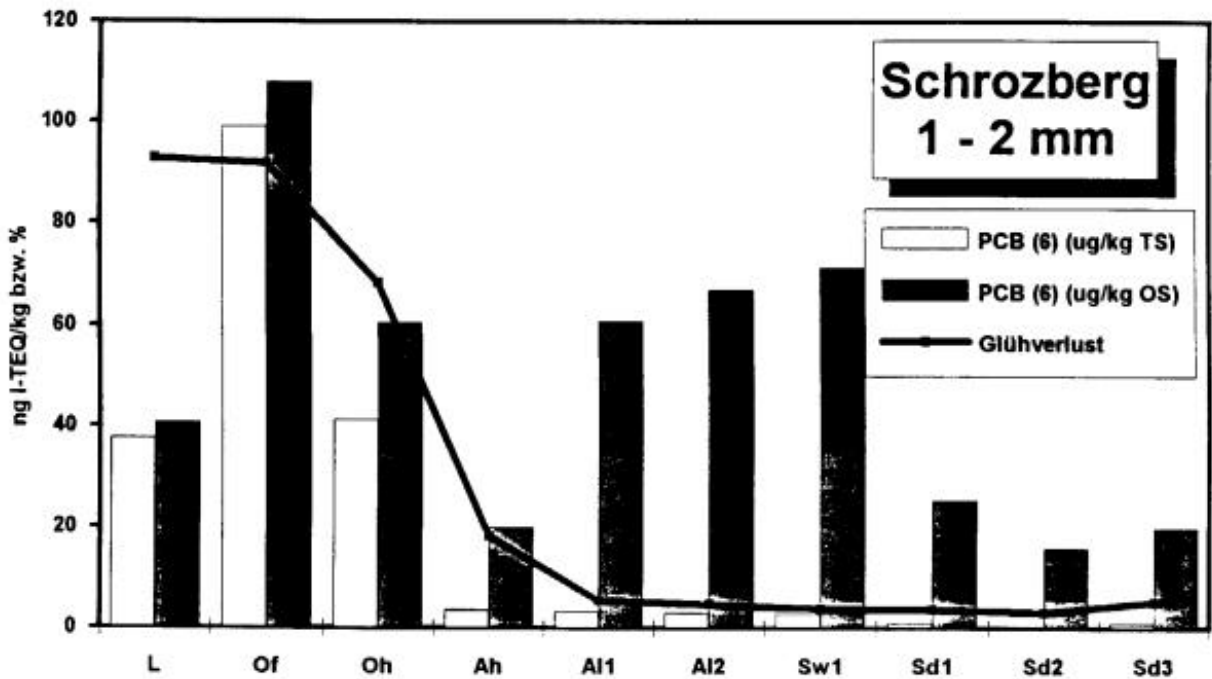


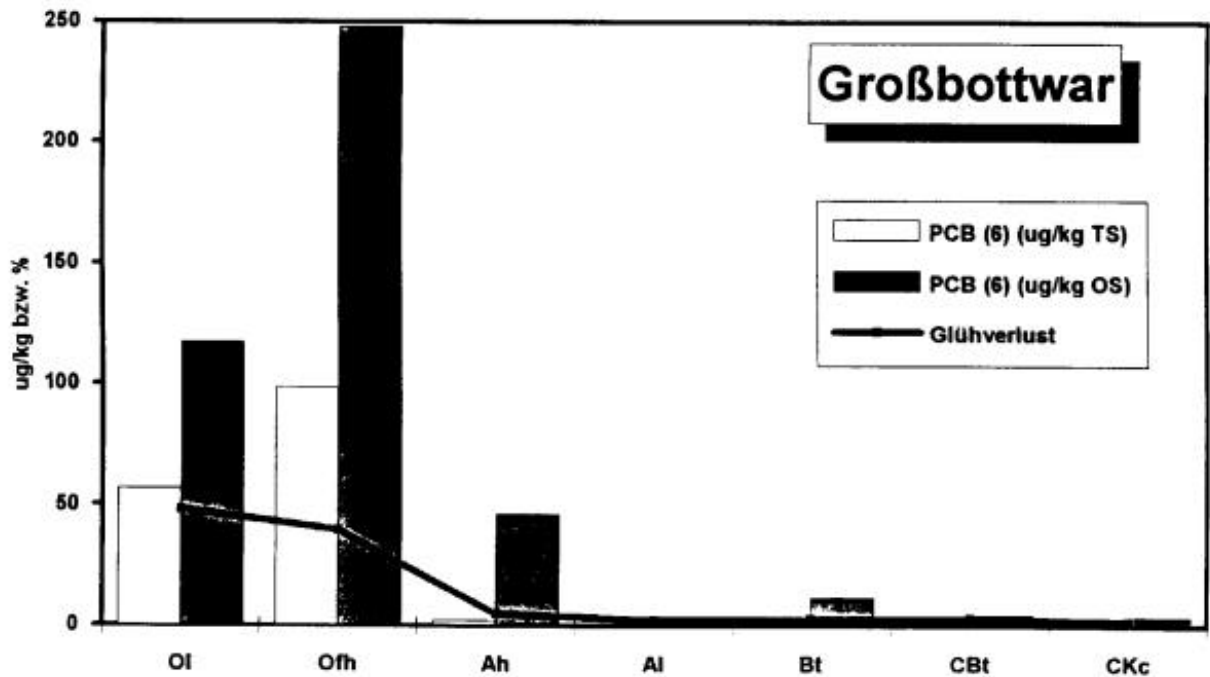












In den Profilen der Standorte

- Mannheim Karlstern,
- Bretten,
- Bad Liebenzell,
- Baden-Baden,
- St. Johann,
- St. Blasien,
- Schrozberg,
- Welzheimer Wald und
- Großbottwar

steigt die PCB-Konzentration ausgehend von der frischen Streuauflage zum Horizont Of (Moderlage) hin an, um über Oh bis zum Ah-Horizont wieder abzunehmen.

Am Standort wurde bei beiden Beprobungen (allerdings in unterschiedlichem Umfang) der jeweils höchste Wert in der Streuauflage OI gefunden. Die anderen Standorte zeigen kleinere Abweichungen von der vorherrschenden Abfolge, indem das Maximum entweder dicht über oder unter dem Of-Horizont liegt.

Im Mineralboden fallen die ermittelten Werte extrem rasch ab. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Medianwerte von Auflage und Mineralboden. So liegt der Mittelwert für die Horizonte der organischen Auflage bei 45,9 µg PCB(6)/kg TS, der Medianwert bei 34,6 µg PCB(6)/kg TS.

Der Mittelwert für die Mineralböden hingegen liegt bei 1,7 µg/kg PCB(6)/kg TS, der Medianwert bei 1,5µg PCB(6)/kg TS.

Interessant sind die auf den Gehalt an organischer Substanz umgerechneten Ergebnisse. Allerdings muß hier berücksichtigt werden, daß in den tieferen Horizonten das Problem auftritt, daß bei dieser Umrechnung eine extrem kleine Restkonzentration an PCB in der Größenordnung von einem µg/kg TS auf einen kleinen Glühverlust bezogen wird. Da beide Werte in diesem Meßbereich mit sehr hohen Fehlern behaftet sind (bei den PCB liegen sie bereits dicht am Blindwert) kann der nach Division entstandene Fehler sehr hoch sein. Unter Berücksichtigung dieser (wichtigen) Rahmenbedingung können folgende Punkte aus den Graphiken abgelesen werden:

Das Maximum der PCB-Konzentrationen verschiebt sich für fast alle Standorte zumindest tendenziell nach etwas tieferen Schichten. So wird z.B. für Mannheim- Karlstern und Bretten statt dem Horizont Of nach der Umrechnung auf organische Substanz Oh der am stärksten belastete Horizont, bei den Beprobungen Künzelsau II und Ebnat 4 ist es gar der Ah-Horizont.

Das Ergebnis der ersten Beprobung Künzelsau mit relativ hoher PCB-Konzentrationen im C-Horizont (ca. 65 cm Tiefe) sowohl bezogen auf Trockensubstanz als auch insbesondere bezogen auf organische Substanz ließ sich bei der Nachbeprobung (Künzelsau 2. Beprobung) nicht nachvollziehen.

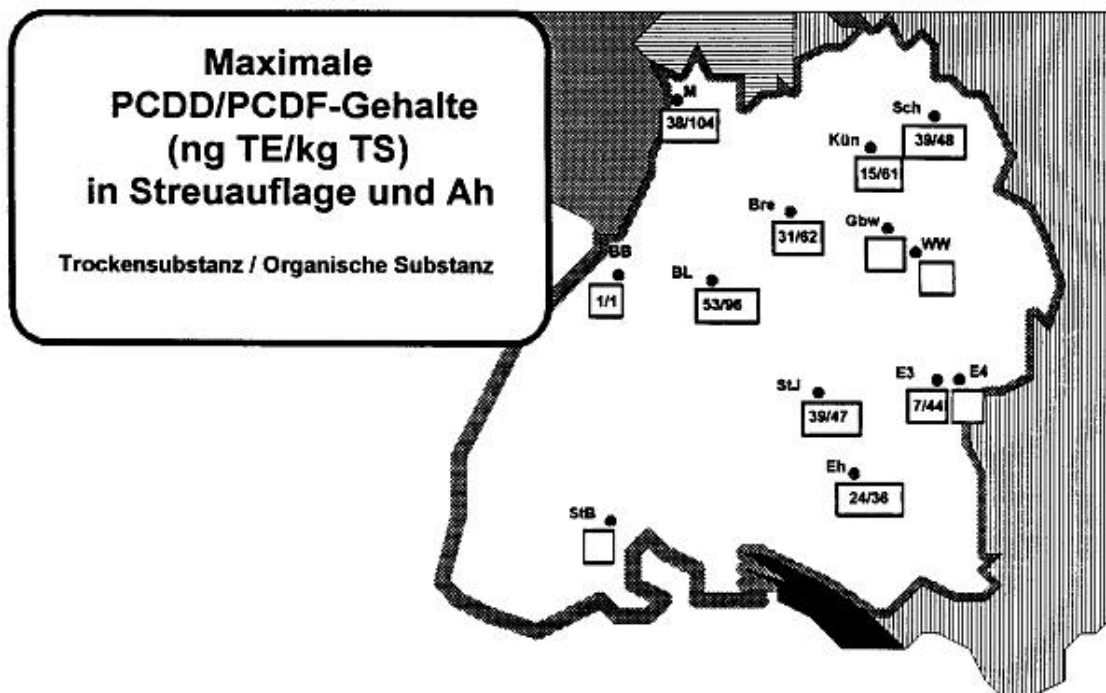
Eine Ausnahme bildet der Standort Baden-Baden. Hier hat sich über sämtliche Horizonte die auf organische Substanz umgerechnete PCB-Konzentration auf ca. 80-90 µg/kg TS eingespielt. Ob dies einen realen Hintergrund hat, der ggfs. auf die besondere Situation des Stauwasserhorizonts (Sr_w) zurückzuführen ist, bleibt offen. Festzuhalten ist allerdings, daß auch hier die auf Trockensubstanz bezogene Konzentration extrem niedrig liegt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Standort Schrozberg, der ebenfalls einen Stauwasserhorizont besitzt.

Die ermittelten PCB-Konzentrationen liegen grundsätzlich wesentlich unter denen, die als Archivmaterial zur Verfügung gestellt worden waren.

Es ist in allen Fällen ein deutlicher Konzentrationsgang festzustellen mit Maximum im Oberboden und extrem geringen Restkonzentrationen in der Größenordnung des Blindwertes im Mineralboden.

Die Verteilungsmuster (siehe Tabellen und Graphiken im Anhang, nur in Originalarbeit) zeigen, daß das „Clophen A 60“ Muster dominierend ist. Bei sehr niedrigen Konzentrationen (in der Größenordnung des Blindwerts) scheint sich die Verteilung der 6 erfaßten Kongenere zugunsten niederchlorierter PCB zu verschieben.

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane

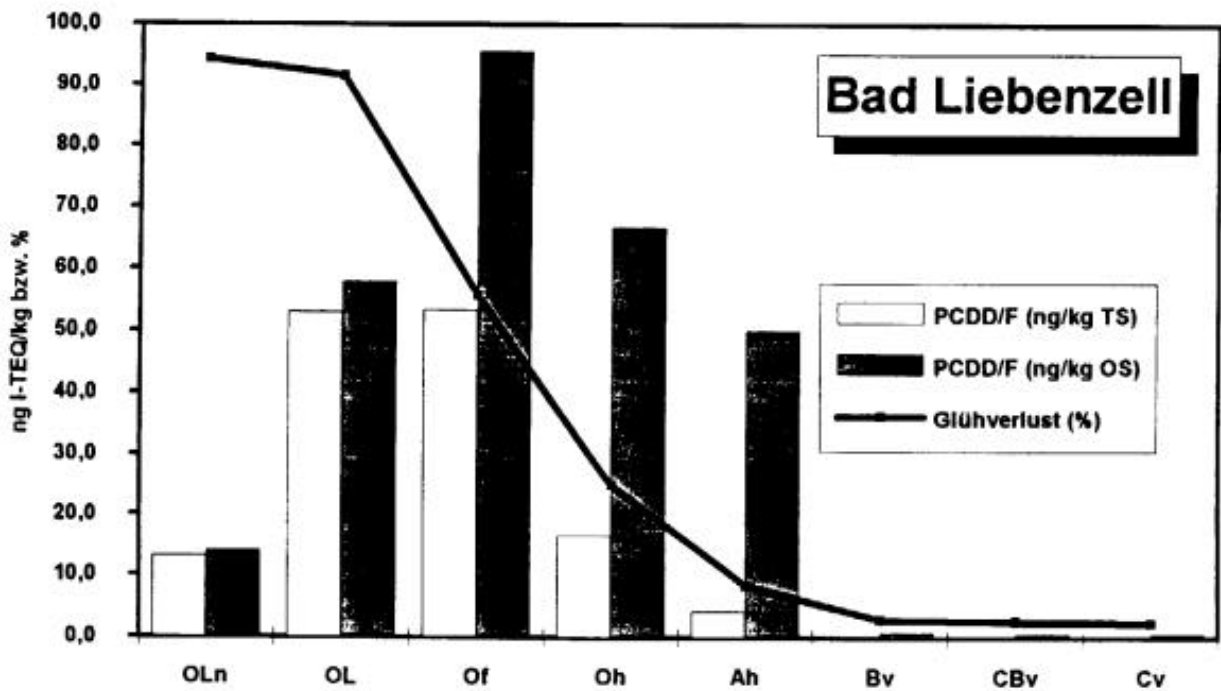
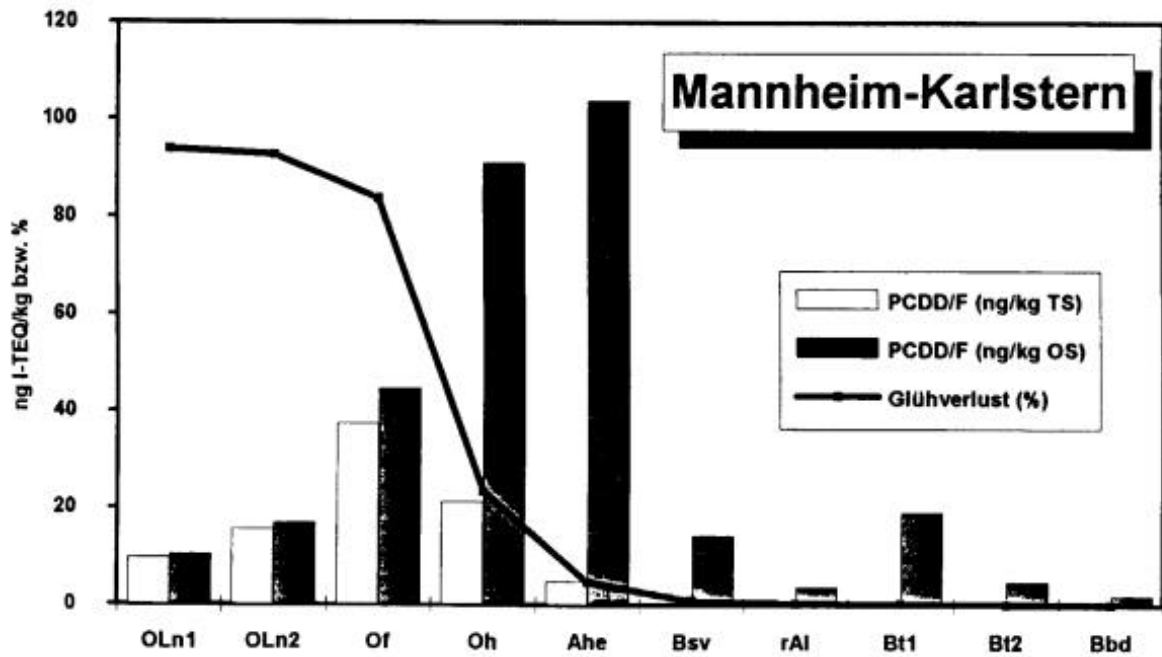


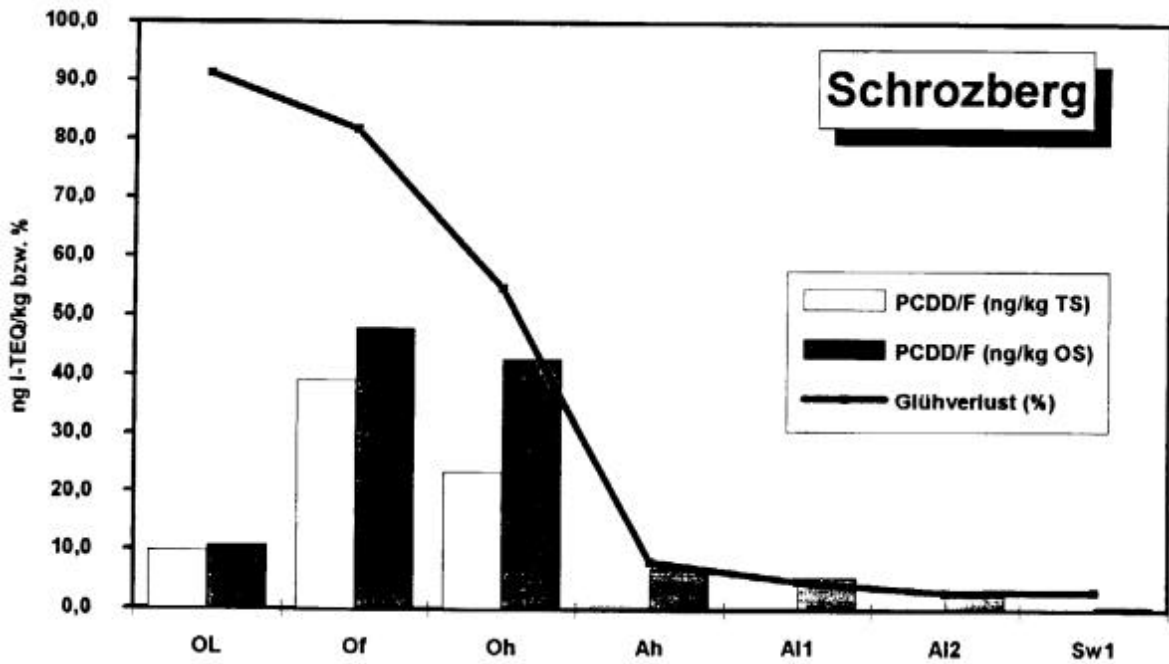
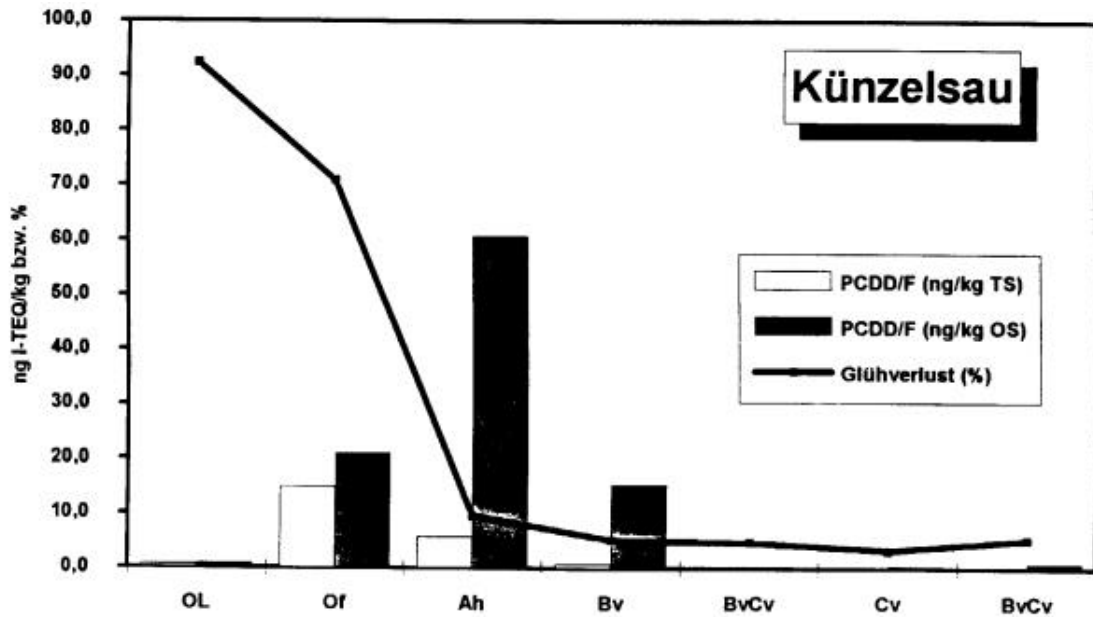
Die in den oberen Waldhorizonten gefundenen PCDD/F-Konzentrationen liegen zum Teil extrem hoch. Während Acker- und Wiesenböden nur die 'normale' Hintergrundbelastung an PCDD/F-Konzentrationen zwischen 0,5 und 1,0 ng I-TEq/kg TS aufweisen, wurden in der Streuauflage maximale Konzentrationen bis 53 ng/kg gefunden. Bezogen auf organische Substanz wurden Konzentrationen bis etwa 100 ng I-TEq/kg OS gefunden.

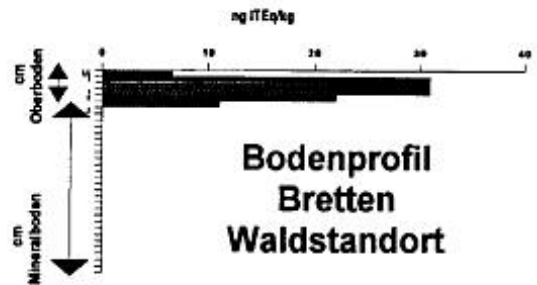
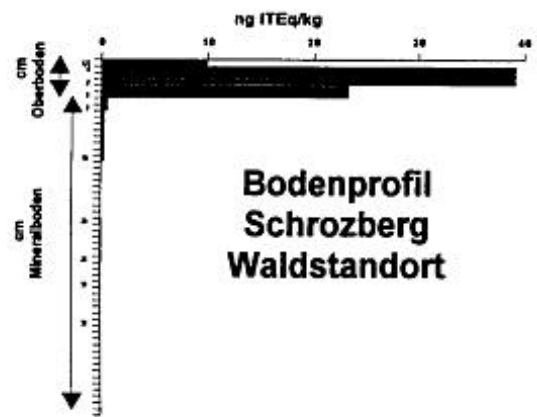
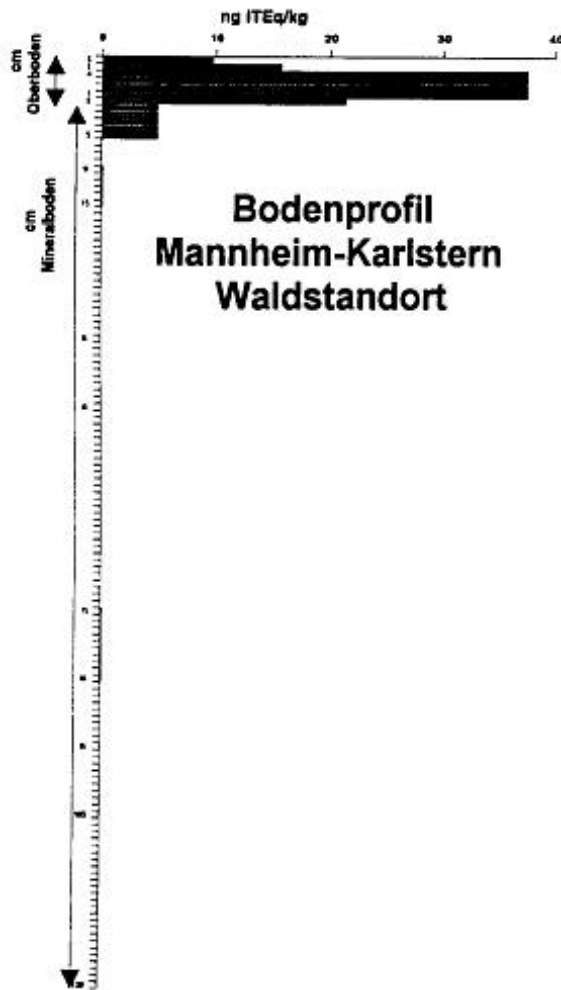
Auch in den folgenden Abbildungen ist zu berücksichtigen, daß die Skala der Horizonte nicht maßstabsgetreu ist. Es erfolgt so ebenfalls wie bei der Darstellung der PCB vorher eine Überbetonung der zahlreicheren Auflagehorizonte. Auf der letzten Abbildung dieser Seite sind daher stellvertretend für andere Standorte und auch stellvertretend für die PCB-Ergebnisse für die Standorte

- Mannheim-Karlstern
- Schrozberg und
- Bretten

maßstabsgerechte Profile wiedergeben, aus welchen die Anreicherung organischer Schadstoffe in den Auflagehorizonten sehr deutlich ablesbar wird.



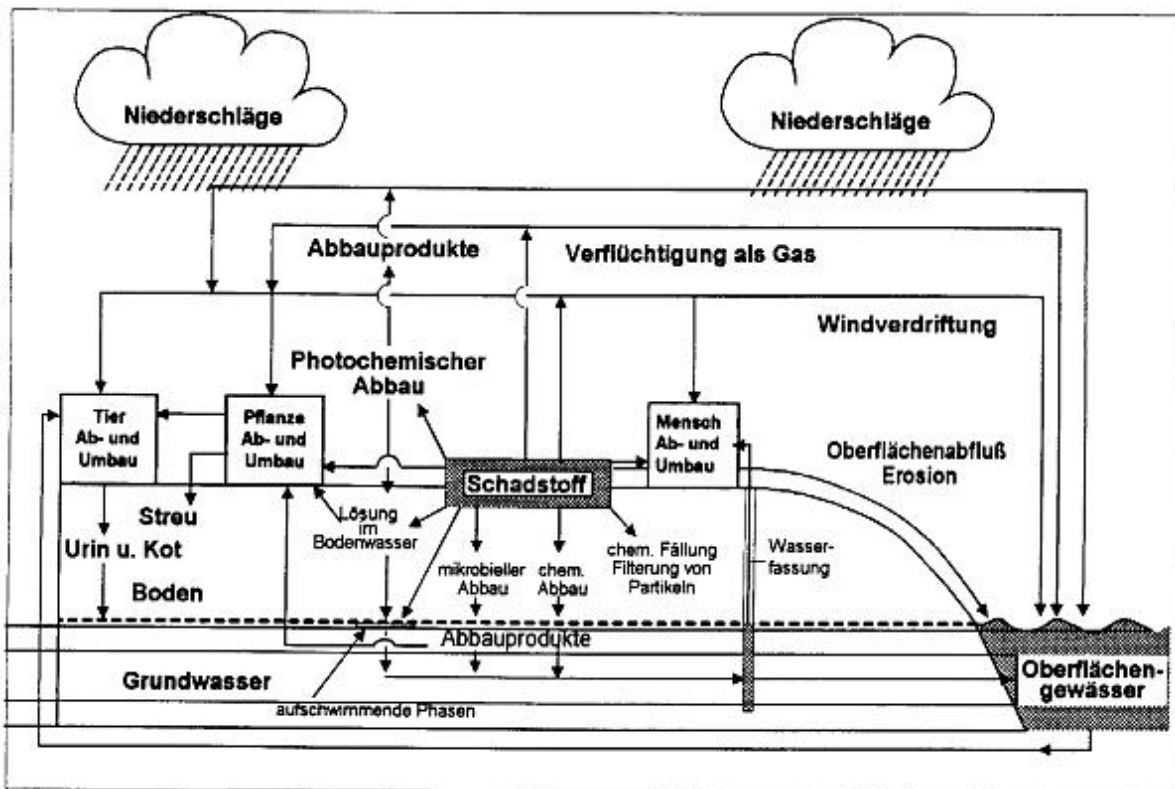




Wie bereits bei den PCB ist auch bei den PCDD/F der Of-Horizont (Moderlage) der am stärksten belastete und auch hier verschiebt sich das Belastungsbild deutlich, wenn statt auf Trockensubstanz (nach Umrechnung) auf organische Substanz bezogen wird. Für die Standorte Mannheim Karlstern und Künzelsau verschiebt sich das Konzentrationsmaximum bis zum Ah-Horizont.

Bewertung der Ergebnisse

Ziel der Untersuchungen war die Bewertung von vertikalen Transportphänomenen organischer Schadstoffe in Waldböden in Richtung Grundwasserhorizont.



Schema der Transport- und Transformationsvorgänge für Chemikalien

Dabei kommen als Transportphänomene in Frage (siehe auch obenstehende Abbildung)

- die Wanderung in gelöster Form
- die Wanderung an Partikel adsorbiert
- die Wanderung in der Gasphase

Während die beiden ersten Transportphänomene hauptsächlich in Richtung der Schwerkraft wirken (also in Richtung Grundwasser), erfolgt der Austrag in der Gasphase in erster Linie in Richtung Umgebungsluft.

Zur Beurteilung des vermutlichen Anteils einzelner Transportphänomene ist es sinnvoll, die Stoffdaten der betroffenen Verbindungsklassen einer genaueren Betrachtung zu unterziehen.

In den folgenden Tabellen sind für PCB und PCDD/F unterschiedlichen Chlorierungsgrads sowohl die Löslichkeit bzw. Löslichkeitsbereiche aufgelistet, um den Übergang in die Wasserphase abschätzen zu können (zumindest im Vergleich), als auch die Dampfdrücke, um den Übergang in die Gasphase abschätzen zu können, und schließlich die K_{oc} -Koeffizienten zur Abschätzung der Sorptionsstärke an eine organische Matrix.

Löslichkeit, Sorptionskoeffizienz und Dampfdruck von PCB

	Cl/mol	Löslichkeit µg/Liter	K_{oc}	Dampfdruck Pa, 25 °C
Monochlorbiphenyle	1	1.300-1.700	3.000-8.000	$2,2 \cdot 10^3$ - $9,2 \cdot 10^2$
Bichlorbiphenyle	2	56-790	7.000-43.000	$3,7 \cdot 10^2$ - $7,5 \cdot 10^1$
Trichlorbiphenyle	3	15-640	41.000-44.000	$1,1 \cdot 10^2$ - $1,3 \cdot 10^1$
Tetrachlorbiphenyle	4	19-170	30.000-72.000	$1,8 \cdot 10^1$ - $4,4 \cdot 10^0$
Pentachlorbiphenyle	5	4,5-12	77.000-95.000	$5,3 \cdot 10^0$ - $8,8 \cdot 10^{-1}$
Hexachlorbiphenyle	6	0,44-0,91	1.200.000	$1,9 \cdot 10^0$ *- $2,0 \cdot 10^{-1}$
Heptachlorbiphenyle	7	0,47	?	$5,3 \cdot 10^{-1}$ - $4,8 \cdot 10^{-2}$
Octachlorbiphenyle	8	0,18-0,27	?	$7,82 \cdot 10^{-2}$ - $9,0 \cdot 10^{-3}$
Nonachlorbiphenyle	9	0,11	?	$3,2 \cdot 10^{-2}$ - $1,1 \cdot 10^{-2}$
Decachlorbiphenyle	10	0,016	?	$5,6 \cdot 10^{-3}$

Molmasse, Chlorgehalt und Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient von PCB

	Cl/mol	mittlere Molmasse (g/mol)	Chlorgehalt %	Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser log P
Monochlorbiphenyle	1	188,7	18,79	4,2 - 4,9
Bichlorbiphenyle	2	223,1	31,77	4,6 - 5,5
Trichlorbiphenyle	3	257,5	41,30	5,5
Tetrachlorbiphenyle	4	292,0	48,56	5,2 - 5,8
Pentachlorbiphenyle	5	326,4	54,30	5,8 - 6,0
Hexachlorbiphenyle	6	360,9	58,93	6,7
Heptachlorbiphenyle	7	395,3	62,77	?
Octachlorbiphenyle	8	429,8	65,98	?
Nonachlorbiphenyle	9	464,2	68,73	?
Decachlorbiphenyle	10	498,7	71,18	?

Berechnete Schmelz- und Siedepunkte einiger PCDD/F¹

	mittlere Molmasse (g/Mol)	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
2,3,7,8-TCDD	322	305	446
1,2,3,7,7,8-PeCDD	356,5	240	464
1,2,3,4,7,8-HxCDD	391	273	487
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	425,5	264	507
OCDD	460	330	510
2,3,7,8-TCDF	306	227	438
OCDF	444	258	537

Berechneter Dampfdruck einiger PCDD/F (Pa)

	25°C	50°C	100°C	125°C
2,3,7,8-TCDD	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
1,2,3,7,7,8-PeCDD	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
OCDD	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
2,3,7,8-TCDF	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$
OCDF	$5 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Berechnete Sättigungskonzentration einiger PCDD/F

	25°C (ng/m³)	50°C (µg/m³)	100°C (mg/m³)	125°C (mg/m³)
2,3,7,8-TCDD	85,14	2,83	1,28	15,61
1,2,3,7,7,8-PeCDD	9,11	0,59	0,47	7,23
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,88	0,07	0,08	1,38
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,14	0,02	0,03	0,54
OCDD	0,02	0,003	0,005	0,10
2,3,7,8-TCDF	269,71	10,74	4,05	51,25
OCDF	0,10	0,01	0,02	0,37

¹ Rordorf, B.F., Chemosphere 18 (1989) 783

Weitere für die Verteilung wichtige Kenngrößen für PCDD/F (zum Teil berechnet)

	Löslichkeit in Wasser ca. 20°C	Henry-Koeffizient H=c (Luft/Wasser) 25°C	K _{oc}	Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser log P _{ow}
2,3,7,8-TCDD	483*10 ⁻⁹ g/l	0,0015	30.000.000	6,76
OCDD	0,36*10 ⁻⁹ g/l	0,144	12.000.000	8,20
2,3,7,8-TCDF	416*10 ⁻⁹ g/l	0,0043	158.000	6,31
OCDF	1,4*10 ⁻⁹ g/l	-	5.600.000	8,54

Die sehr hohen Werte für den **Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten** (log P_{ow}) und die geringe **Wasserlöslichkeit** der PCDD/F und der PCB sind Ausdruck der stark ausgeprägten lipophilen Eigenschaften. Auch hier sind jedoch die Unterschiede zwischen nieder- und hochchlorierten Verbindungen beachtlich. In der Regel liegen mehrere Zehnerpotenzen zwischen den Werten der vierfach und der achtfach bzw. zehnfach chlorierten Verbindungen.

Die PCDD/F sind extrem schwerflüchtige Verbindungen, wie an den hohen Schmelz- und Siedepunkten, sowie den sehr niedrigen Dampfdrücken zu erkennen ist. Die Flüchtigkeit der PCB ist wesentlich höher.

Der **Dampfdruck** hängt vom Chlorierungsgrad ab und liegt bei 25°C für PCDD/F zwischen ca. 10⁻⁶ bis 10⁻¹¹ Pa (Tetra bis Octa). Für die PCDD/F bedeutet das, daß die niederchlorierten Komponenten in großem Umfang in der Gasphase, die hochchlorierten weitgehend in festem Zustand vorliegen sollten. Der Dampfdruck der PCB liegt je nach Chlorierungsgrad von 2,2*10³ Pa (Monochlor-B) bis 5,6*10⁻³ Pa (Decachlor-B) um mehrere Zehnerpotenzen über dem der PCDD/F.

Für alle Übergänge von Chemikalien zwischen Boden und wässriger Phase ist der **Adsorptionskoeffizient (K_{oc})** von ausschlaggebender Bedeutung. Dieser Koeffizient liegt für PCDD/F, soweit er bereits experimentell an einzelnen Matrices bestimmt werden konnte, sehr hoch, was auf eine sehr starke Ausprägung der Affinität der Dioxine und Furane zu organischen Kohlenstoffverbindungen hinweist (für 2,3,7,8-TCDF liegt erst ein berechneter Wert vor; ein vergleichbarer Rechenwert für 2,3,7,8-TCDD liegt allerdings weit unter dem experimentell bestimmten Wert).

Die entsprechenden Werte für PCB liegen (soweit bekannt) zwar etwas niedriger, allerdings sind für die höherchlorierten (häufig in Umweltmatrices auftretenden) PCB keine Werte bekannt. Sie dürften in gleicher Größenordnung liegen wie für PCDD/F vergleichbaren Chlorierungsgrads.

Abiotischer und biotischer Abbau, sowie die selektive Aufnahme einzelner Kongenere durch die Biosphäre, können grundsätzlich die absolute Konzentration von PCDD/F und PCB in einzelnen Horizonten verändern und auch zu einer Änderung der jeweiligen Verteilungsmuster beitragen. Allerdings sind bis heute noch keine Abbauvorgänge abiotischer bzw. biotischer Art bekannt, die zu meßbaren Umsetzungen von PCDD/F oder PCB geführt hätten, sieht man von *in vitro*-Versuchen ab.

Biotische Synthese könnte schon eher als Grund für das Auftauchen von PCDD/F in einzelnen Bodenhorizonten unterstellt werden. So legen es Untersuchungen von *Öberg and Rappe*^{2, 3} an *in vitro*-Versuchen und an Klärschlamm nahe, daß aus Chlorphenolen HpCDD und OCDD entstehen kann, die das Muster verändern. Eigene Untersuchungen an Biokomposten bestätigen diese Vermutung⁴.

Sollte dieser Mechanismus in der Natur eine größere Rolle spielen, dann könnten z. B. chlorierte Phenole (relativ gut wasserlöslich, relativ kleiner K_{oc}) in tiefere Schichten verfrachtet und dort langsam metabolisiert werden. Da Erkenntnisse, auf denen derartige Überlegungen beruhen, erst kurz zurückliegen, konnten sie im Laufe dieser Untersuchungen nicht überprüft werden.

Zur **Verteilung der PCDD/F zwischen Wasser, Sediment und Biota** in Seen ergab eine neue Studie⁵, daß im Wasser die PCDD/F fast vollständig an Partikel oder an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) assoziiert werden. Die Anteile an frei gelösten Kongeneren liegen zwischen 15% für das TCDD und 1% im Falle des OCDD. In Wasser aus porösen Sedimenten waren 20% bis 25% der PCDF frei gelöst, während der Rest mit DOC assoziiert vorlag. Der größte Teil des partikelgebundenen TCDF im Wasser ist an Partikel mit einem Durchmesser von 0,22-1,0µm assoziiert, während nur ein geringer Anteil der TCDF an Partikel >20µm gebunden ist. Obwohl die $\log P_{ow}$ -Werte um einen Faktor 100 verschieden sind, ist die Bioverfügbarkeit von TCDD nur wenig höher als die von OCDD.

Zielmedien für die PCDD/PCDF sind überwiegend Böden und Sedimente. In Übereinstimmung mit ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften sind diese Stoffklassen in Böden und Sedimenten immobil⁶. Sie werden fest an Böden und Sedimente gebunden und weisen eine sehr begrenzte vertikale Mobilität in Böden auf⁷.

Die Mobilität von PCB in unterschiedlichen Bodentypen wurde von Griffin dünn-schichtchromatographisch untersucht. Er erhielt folgendes Ergebnismuster (ausgedrückt in Rf-Werten; hier bedeutet "0,0" keine Beweglichkeit im Laufmittel und "1,0" gleiche Wanderungsgeschwindigkeit wie das Laufmittel):

² Öberg, L.G., Rappe, C., *Chemosphere* **25** (1992) 49

³ Öberg, L.G.; Anderson, R., Rappe, C., *Organohalogen Compounds* **9** (1992) 351

⁴ Krauß, Th., Krauß, P., Hagenmaier, H., *Chemosphere* (eingereicht)

⁵ Muri, D.C.G., Lawrence, S., Holoka, M., Fairchild, W.L., Segestro, M., Webster, G.R.B., Servos, M.R., *Dioxin '91 Abstracts*, 44 (1991)

⁶ Freeman R.A., Schroy, J.W., *Chemosphere* **14** (1985) 873

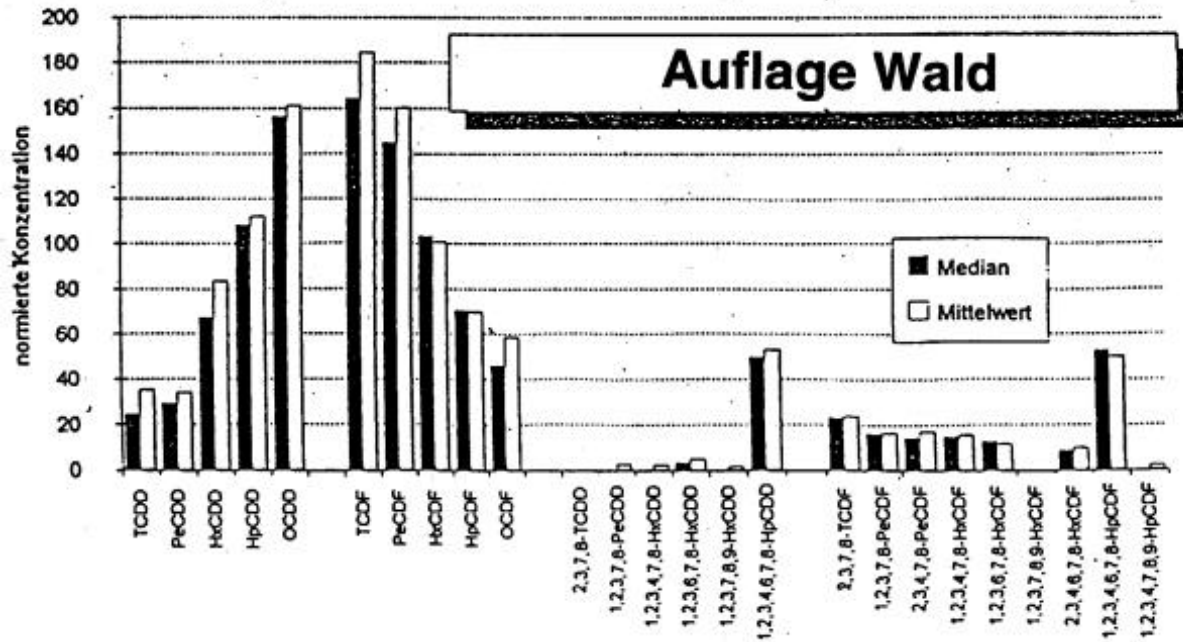
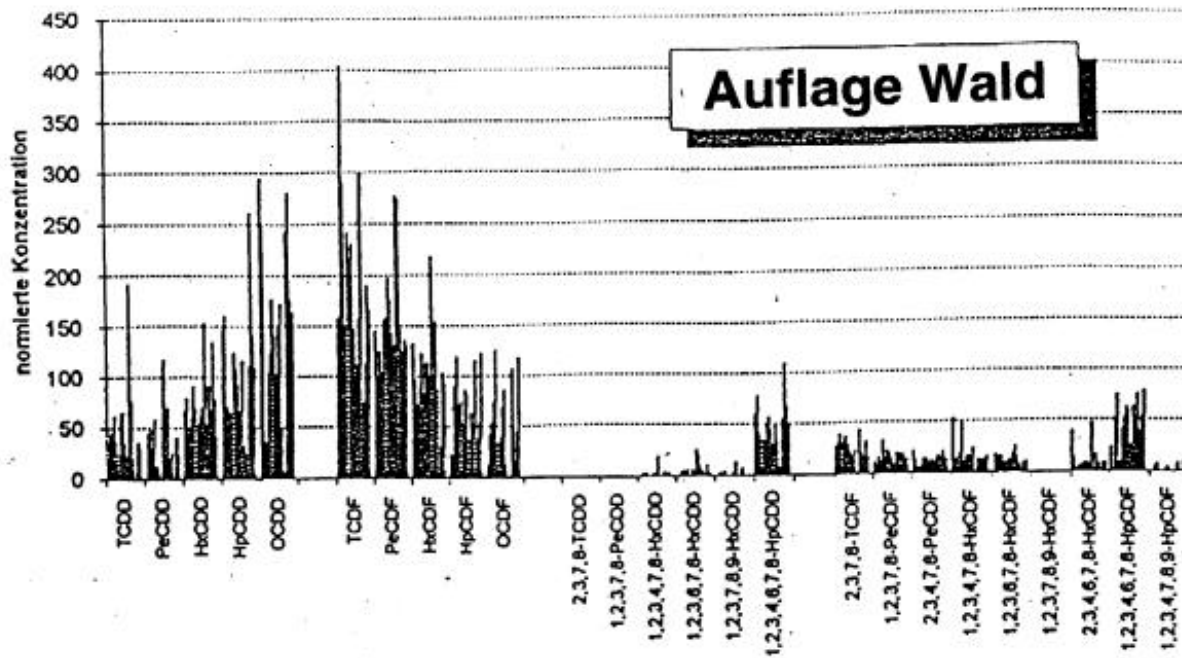
⁷ Hagenmaier, H., She, J.W., *Dioxin '91 Abstracts* (1991) 329

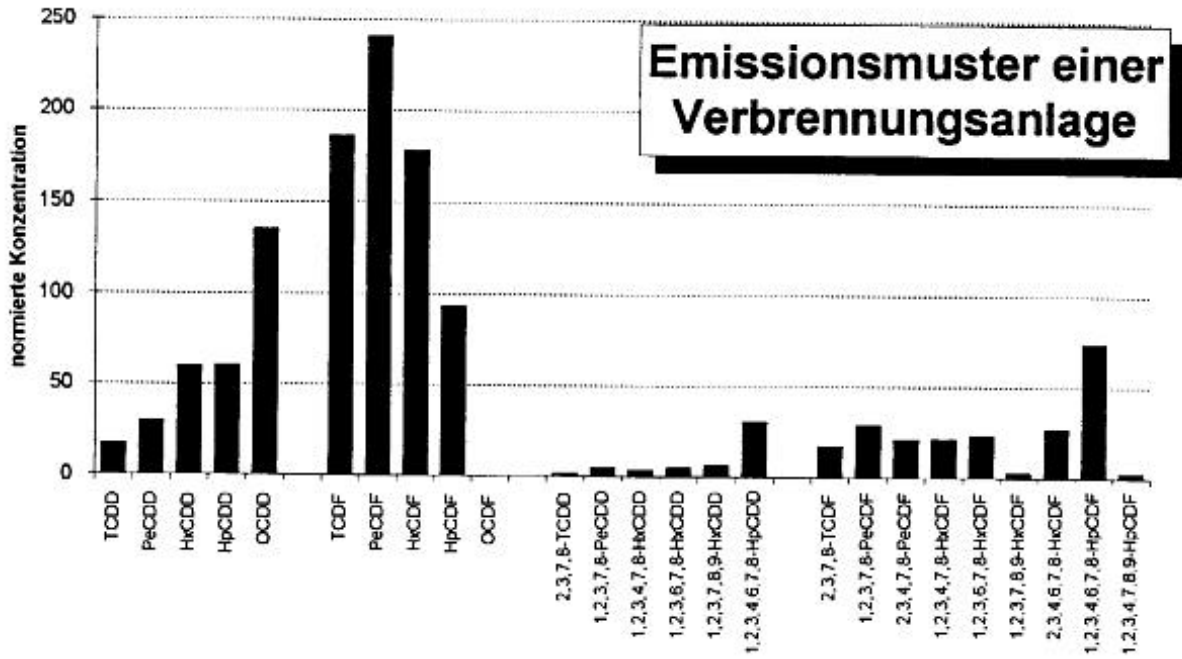
Mobilität von Aroclor 1242 und 1254 in unterschiedlichen Bodenmaterialien mit dem Laufmittel Wasser gemessen mit Boden-Dünnschicht-Chromatographie

	Aroclor 1242	Aroclor 1254
schluffig, toniger Lehm	0,02	0,02
lehmiger Sand	0,03	0,03
schluffiger Lehm	0,02	0,02
Lehm	0,02	0,02
schluffiger Lehm	0,03	0,02
Aktivkohle	0,03	0,03
schluffiger Lehm	0,03	0,03
schluffiger Lehm	0,02	0,02
kieseliger Sand	0,03	0,03

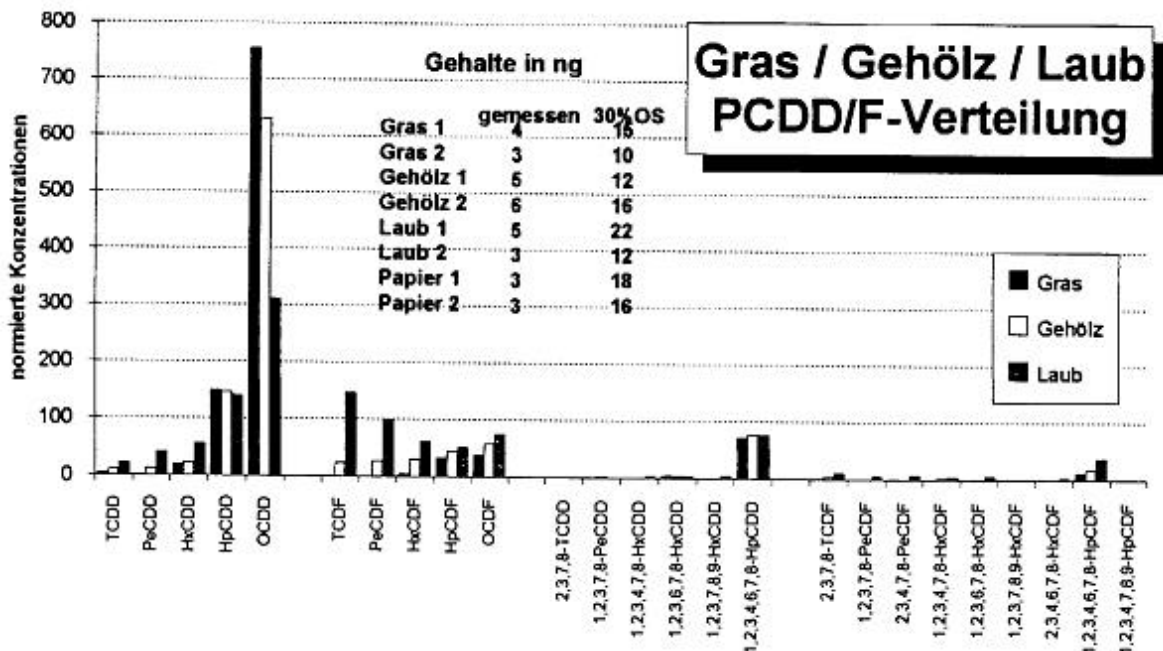
Diese Werte zeigen, daß selbst ohne Berücksichtigung von organischem Material im Boden bereits der Tonanteil ausreicht, um die extrem hohe Retention von PCB hervorzurufen.

Die PCDD/F in der Auflage der untersuchten Waldstandorte weisen ein deutliches "Verbrennungsmuster" auf. Der Vergleich aller Auflage-Analysen (Abbildung S.43 oben) bzw. von Median und Mittelwert dieser Analysen (Abbildung S.43 unten) mit einem typischen Emissionsmuster einer Verbrennungsanlage (Abbildung S.44 oben) zeigt dies deutlich. Es handelt sich jeweils um "normalisierte" Ergebnisse, um die Vergleichbarkeit der Homologen- und Isomerenmuster herzustellen. Die Normierung erfolgte auf die Summe aus PCDD und PCDF.

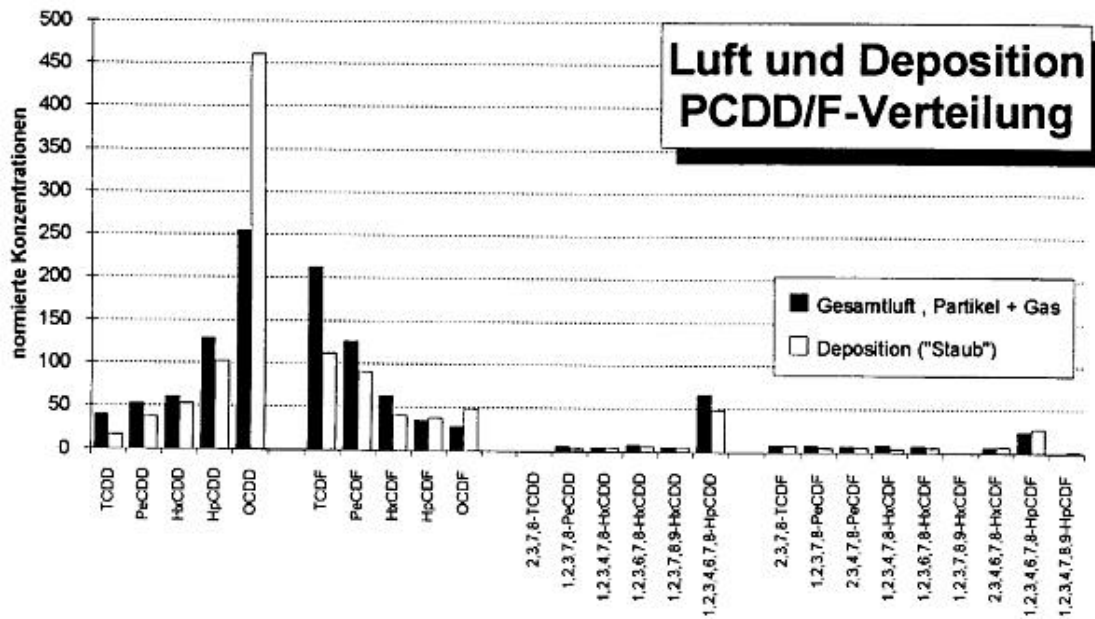




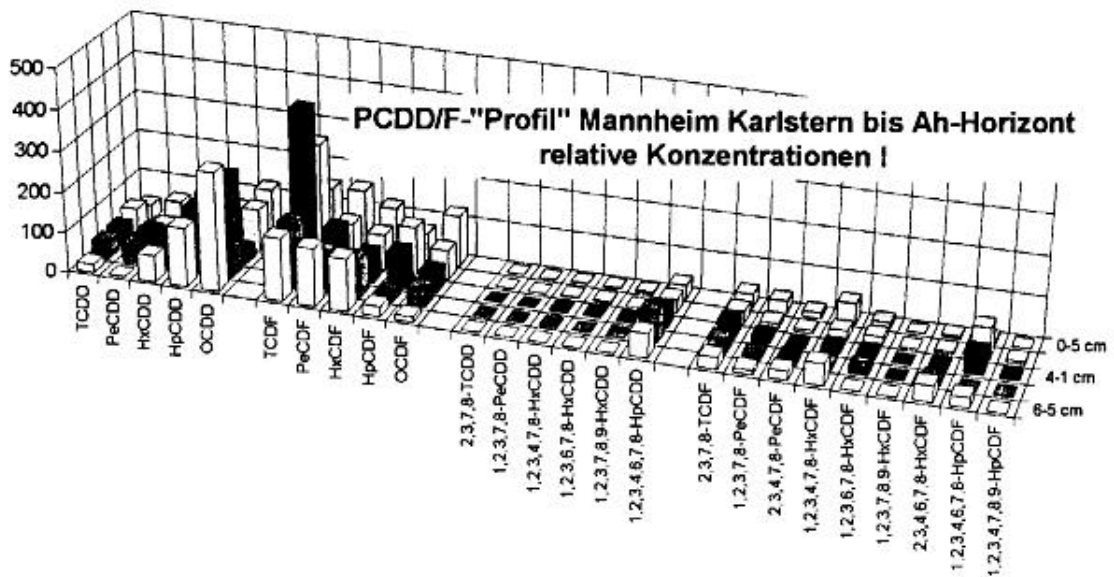
Diese Musterähnlichkeit ist auf den "auskämmend" wirkenden Effekt des Blattund Nadelwerks zurückzuführen. Während z.B. Ackerböden nur ca. 1 ng I-TEq/kg aufweisen, liegt der Mittelwert für die organischen Auflagehorizonte in Wäldern bei 35 ng I-TEq/kg. Dies läßt sich im Trend auch beim Vergleich von Gras / Gehölz / Laub ablesen (folgende Abbildung).



Aus der Abbildung "Gras/Gehölz/Laub" läßt sich im Vergleich mit der Abbildung "Luft/Deposition" gleichfalls ablesen, daß der Eintrag auf Gras vermutlich überwiegend über die Sekundärquelle **Staubpartikel** erfolgt, der Eintrag auf Blätter jedoch durch **Staubpartikel + Gasphase** (hoher TCDD- und TCDF-Anteil bei Laub-proben). Für endgültige Beurteilungen ist jedoch die Zahl der bisherigen Untersuchungen noch bei weitem zu gering und die regionale Spannweite zu eng.



Der Transport von PCDD/F in den Auflagehorizonten verläuft ohne merkliche Entzerrung der Kongenerverteilung. In allen Auflagehorizonten herrscht das Verbrennungsmuster vor, geprägt durch hohe TCDF-Konzentrationen gefolgt von PeCDF, HxCDF, HpCDF und OCDF in abfallender Reihe. Die Summe der TCDF ist dabei in etwa gleich hoch, wie die der OCDD (siehe Abbildung unten, dargestellt sind die Konzentrationen in den Auflagehorizonten L1 6-5 cm, L2 5-4 cm, Of 4-1 cm, Oh 1-0 cm und Ahe 0-5 cm).



Die (im Vergleich zu OCDD und OCDF) wesentlich höhere Wasserlöslichkeit und gleichzeitig niedrigere Affinität zu organischem Kohlenstoff (K_{oc}) würde eigentlich nahelegen, daß tieferliegende Horizonte (also Horizonte des Mineralbodens) verstärkt niederchlorierte Homologe aufweisen. Dies kann jedoch nicht verifiziert werden. In den Horizonten unterhalb des Ah-Horizonts weisen die Analysen ganz im Gegenteil ein (mehr oder weniger typisch ausgeprägtes) PCP-Muster auf; gleichzeitig liegen aber die Absolutmengen dicht an der Nachweisgrenze bzw. in unmittelbarer Nähe des Blindwerts; es handelt sich daher beim PCP-Muster eher um ein Artefakt.

Zusammenfassung

Analysen der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LfU) Augustenberg an Bodenprofilen des Bodenmeßnetzes gaben Anlaß zur Befürchtung, daß PCBs bereits in tieferen Bodenschichten eingedrungen sind. So wurde an einigen Standorten in tieferen Schichten PCB nachgewiesen, in Auflage und Oberboden nicht. Des weiteren ergab sich eine nicht plausible Kongenerenverteilung.

Das Land Baden-Württemberg hat deshalb dem Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen 1989 den Auftrag erteilt, die Fragestellung einer möglichen Gefährdung des Grundwassers durch PCB sowie Dioxine und Furane im Boden aufzuarbeiten unter Berücksichtigung folgender Punkte:

- Überprüfung der derzeit der LfU vorliegenden Daten betreffs der PCB-Analysen von Bodenprofilen
- Überprüfung der Daten an ausgewählten Standorten durch Zweitbeprobung und Analyse
- Überprüfung der Verlagerung von PCB an ausgewählten Standorten
- Durchführung von PCDD/F-Analysen an ausgewählten Proben nach Rücksprache mit der LfU

Die Überprüfung der Daten an ausgewählten Standorten durch Zweitbeprobung und Analyse aus PCB ergab, daß

- die Werte wesentlich niedriger liegen als bei der Erstbeprobung
- hohe Konzentrationen nur in der Streuauflage gefunden wurden
- sich im Mineralboden die Konzentrationen sehr rasch der Nachweisgrenze nähern
- bei relativ hoher Konzentrationen das Clophen A 60-Muster dominiert.

Die Untersuchungen auf eine mögliche Verlagerung führten zu folgenden Ergebnissen:

- es kann davon ausgegangen werden, daß kein signifikanter lösungsvermittelter Transport von PCDD/F aus der Auflage/Oberboden in tieferliegende Horizonte des Mineralbodens stattfindet, sondern daß nur partikelgebundener Transport erfolgt, der (je nach Bodenstruktur) in der Regel nur bis zu Einschwemmungen in den Ah-Horizont reicht.
- besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Mediane der PCDD/F- Konzentration der untersuchten Auflagen und Mineralböden sichtbar. Während die Streuauflage und Ah-Horizont einen Median von 13 ng I-TEQ/kg TS aufweisen, liegt der Median der tieferliegenden Mineralböden (B- und C-Horizonte) bei 0,02 ng I-TEQ/kg TS.
- ein mechanischer Transport besonderer Art konnte anhand der Untersuchung einer Wurmröhre nachgewiesen werden. Dort wurde mit 1,6 ng I-TEQ/kg TS eine gegenüber der Umgebung (ca. 0,8 ng I-TEQ/kg TS) geringfügig erhöhte Konzentration nachgewiesen. Auch Hagenmaier konnte bereits (allerdings an Böden mit Belastungen die um einige Zehnerpotenzen höher lagen) Wurmröhren mit erhöhtem PCDD/F-Gehalt nachweisen.
- Diese für PCDD/F getroffenen Feststellungen bezüglich einer möglichen Verlagerung können sinngemäß auch auf PCB übertragen werden.

Indexverzeichnis

D		Dampfdruck.....	38
Dioxine		Löslichkeit	38
Grundwassergefährdung	33	Molmasse.....	38
F		Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient	38
Furane		Sorptionskoeffizienz.....	38
Grundwassergefährdung	33	PCDD/F	
G		Berechnete Sättigungskonzentration	39
Grundwassergefährdung		Berechnete Schmelz- und Siedepunkte.....	39
Dioxine	33	Berechneter Dampfdruck.....	39
Furane.....	33	polychlorierte Biphenyle	
organische Schadstoffe.....	2	Chlorgehalt	38
O		Dampfdruck.....	38
organische Schadstoffe		Löslichkeit	38
Grundwassergefährdung	2	Molmasse.....	38
P		Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient	38
PCB		Sorptionskoeffizienz.....	38
Chlorgehalt	38	T	
		Transformationsvorgänge für Chemikalien.....	37
		Transportvorgänge für Chemikalien	37

Abbildungs-/Tabellenverzeichnis

SCHEMA DER TRANSPORT - UND TRANSFORMATIONSVORGÄNGE FÜR CHEMIKALIEN.....	37
LÖSLICHKEIT , SORPTIONSKOEFFIZIENZ UND DAMPFDRUCK VON PCB.....	38
MOLMASSE, CHLORGEHALT UND OCTANOL/WASSER VERTEILUNGSKOEFFIZIENT VON PCB	38
BERECHNETE SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE EINIGER PCDD/F	39
BERECHNETER DAMPFDRUCK EINIGER PCDD/F (PA)	39
BERECHNETE SÄTTIGUNGSKONZENTRATION EINIGER PCDD/F.....	39
WEITERE FÜR DIE VERTEILUNG WICHTIGE KENNGRÖßEN FÜR PCDD/F (ZUM TEIL BERECHNET)	40
MOBILITÄT VON AROCLOR 1242 UND 1254 IN UNTERSCHIEDLICHEN BODENMATERIALIEN MIT DEM LAUFMITTEL WASSER GEMESSEN MIT BODEN-DÜNNSCICHT-CHROMATOGRAPHIE	42