

# **Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden**

Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren  
- Verbundvorhaben Ergebnisse 1998

Herausgeben von der  
Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg

und dem  
Umweltbundesamt

1. Auflage  
Karlsruhe/Berlin 1999

# Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden

Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren  
- Verbundvorhaben Ergebnisse 1998



Herausgeben von der  
Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg



und dem  
Umweltbundesamt

1. Auflage

Karlsruhe/Berlin 1999

## Impressum

Herausgeber	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Postfach 21 07 52, 76157 Karlsruhe <a href="http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/lfu">http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/lfu</a> Umweltbundesamt, Postach 33 00 22, 14191 Berlin <a href="http://www.umweltbundesamt.de">http://www.umweltbundesamt.de</a>
Redaktion	UMEG Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen, Postfach 10 02 35, 76232 Karlsruhe <a href="http://www.umeg.de">http://www.umeg.de</a>
ISSN	0949-0280 (1999)
Umschlaggestaltung	Stephan May, Grafik-Design, 76227 Karlsruhe
Titelbild	Jutta Ruloff, Diplom-Designerin, 76275 Ettlingen
Druck:	Präzis Druck, 76199 Karlsruhe
Umwelthinweis	gedruckt auf Recyclingpapier aus 100% Altpapier
Bezug über	Verlagsauslieferung der LfU bei JVA Mannheim-Druckerei Herzogenriedstr. 11, 68169 Mannheim Telefax: (0621) 398-370

Nachdruck - auch Auszugsweise - nur mit Zustimmung der Herausgeber unter Quellenangaben und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Kurzfassung und Schlussfolgerungen</b>	<b>A-1</b>
<b>B</b>	<b>Luftbürtige Stoffe mit Relevanz für den Boden</b> <b>Jensen I. &amp; F. Endres</b>	<b>B-5</b>
B0	Zusammenfassung	B-5
B1	Einleitung	B-7
B2	Darstellung der Vorgehensweise	B-9
B3	Ausgangsliste	B-14
B4	Auswahlverfahren	B-17
B5	Verteilungsverhalten in Boden und Luft	B-26
B6	Diskussion	B-31
B7	Literatur	B-33
<b>C</b>	<b>Depositionsmessungen auf organische Spurenstoffe in Kehl mit</b> <b>verschiedenen Sammelverfahren</b> <b>Prüß A., Creutzmacher H., Borho W. &amp; A. Bohmüller</b>	<b>C-35</b>
C0	Zusammenfassung	C-35
C1	Einleitung	C-37
C2	Beschreibung der Messstelle Kehl	C-38
C3	Material und Methoden	C-39
C4	Ergebnisse und Diskussion	C-43
C5	Schlussfolgerungen	C-52
C6	Literatur	C-53
<b>D</b>	<b>Untersuchung der PAK-Gehalte im Niederschlag der Messstationen</b> <b>Westerland, Zingst und Kehl für 1998 im Rahmen der internationalen</b> <b>Berichtspflichten der Bundesrepublik Deutschland für HELCOM und OSPARCOM</b> <b>Harnisch M., Eulitz J., Herz A., Kube P. &amp; T. Minden</b>	<b>D-54</b>
D0	Zusammenfassung	D-54
D1	Aufgabenstellung und Sachstand	D-55
D2	Probenahme und Analyseverfahren	D-56

---

D4	Literatur	D-65
D5	Anhang	D-66
<b>E</b>	<b>Entwicklung von Adsorptionsfiltern zum Monitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe <i>Martin H. &amp; P. Grathwohl</i></b>	<b>E-72</b>
E0	Zusammenfassung	E-72
E1	Einleitung	E-73
E2	Problemstellung und Zielsetzung	E-74
E3	Grundlagen	E-75
E4	Labormethoden	E-77
E5	Arbeitsansatz	E-79
E6	Ausblick	E-89
E7	Literatur	E-90
<b>F</b>	<b>Erprobung von Immunadsorbentien für organische Schadstoffe im Niederschlagswasser <i>Scharnweber T., Knopp D. &amp; R. Nießner</i></b>	<b>F-91</b>
F0	Zusammenfassung	F-91
F1	Einleitung und Aufgabenstellung	F-94
F2	Theoretischer Hintergrund	F-95
F3	Experimenteller Teil	F-97
F4	Ergebnisse und Diskussion	F-101
F5	Literatur	F-111
<b>G</b>	<b>Sammelverfahren für die atmosphärische Deposition persistenter organischer Schadstoffe - Normentwurf</b>	<b>G-112</b>

## A Kurzfassung und Schlussfolgerungen

Die Überwachung der aus der Luft deponierten Schadstoffe ist eine der Grundlagen eines nachhaltigen Boden- und Gewässerschutzes.

Während Depositionsmessungen für anorganische Spurenstoffe wie Cadmium und Blei, Nitrat und Sulfat bereits fester Bestandteil der bundes- und landesweiten Umweltüberwachung sind, muss künftig auch den persistenten organischen Spurenstoffen wie polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und -furanen (PCDD/F), polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), polychlorierten Biphenylen (PCB), Organochlorpestiziden, Phthalaten oder Chloressigsäuren vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt werden, da auch diese Stoffe fortwährend über den Luftpfad auf Böden und teilweise auch in das Grundwasser gelangen. Die praktizierten Sammel- und Nachweisverfahren für diese organischen Spurenstoffe sind jedoch derzeit für eine routinemäßige Anwendung noch zu aufwendig und damit kostenträchtig, für einige Stoffe fehlen diese noch völlig.

Die LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (LfU) und das UMWELTBUNDESAMT (UBA) haben daher in diesem Bereich eine Zusammenarbeit aufgenommen. Die GESELLSCHAFT FÜR UMWELTMESSUNGEN UND UMWELTERHEBUNGEN mbH (UMEG) wurde mit der Organisation eines Fachgespräches und später mit der Koordinierung des Gesamtvorhabens beauftragt. Als weiterer Schritt wurde in Kehl (Ortenaukreis) eine erste gemeinsame, integrierte Umweltmessstelle eingerichtet, wo neben den Einträgen in den Boden auch die Verlagerung von Stoffen im Boden verfolgt werden kann. Weiterhin dient die Messstelle Kehl dazu internationale Berichtspflichten zu erfüllen.

Im Jahr 1998 wurden verschiedene Vorhaben mit dem Ziel aufgenommen, Methoden für die routinemäßige Ermittlung der atmosphärischen, organischen Spurenstoffdepositionen zu prüfen und ggf. neu zu entwickeln. An der praktischen Durchführung beteiligt waren in 1998 neben dem UBA und der UMEG die UNIVERSITÄT TÜBINGEN, die TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN und

das BERATERGEMEINSCHAFT FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER.

Der Einsatz neuer Methoden soll eine technische Grundlage bilden, um auf Jahrzehnte hinweg die in Boden- und Grundwasserbeobachtungsmessstellen gewonnenen Daten zur An- und Abreicherung von Schadstoffen in Böden besser interpretieren zu können und um damit künftig auch Prognosen zu ermöglichen.

Der nun vorliegende Bericht dokumentiert einen Zwischenstand verschiedener, teils noch laufender Vorhaben.

### **Teilvorhaben Fortschreibung der Prioritätenliste von LfU/UBA (Beitrag B, Verfasser JENSEN & ENDRES)**

Im Jahr 1997 wurde von LfU und UBA eine vorläufige Prioritätenliste organischer Schadstoffe bei der Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in die Böden veröffentlicht. Diese Prioritätenliste wurde fortgeschrieben.

27 Stoffe mussten zunächst zurückgestellt werden, da die Datenlage nicht ausreichend war, z.B.: Chlordan, Endrin, Hexabrombiphenyl, Heptachlor, Mirex, Nitrofen, einige PAK (Acenaphthylen, Chrysen, Benzo(b)-fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen, Indeno(1,2,3)pyren), PCB, Quintozen.

Die verbleibenden Stoffe wurden in drei Gruppen gegliedert: Stoffe, die in der Geosphäre vorkommen (Gruppe I), Stoffe, die in der Atmosphäre vorkommen (Gruppe II), Stoffe, zu denen keine Informationen zum Vorkommen in Boden und Luft vorliegen (Gruppe III).

Erste Priorität erhalten folgende Stoffe (Gruppe IA): *Phthalate (DEHP, DBP, DEP), Chloressigsäuren (Trichloressigsäure, Monochloressigsäure), Lindan, beta-HCH, Nitrophenole (2- und 4-Nitrophenol, DNOC), Benzo(a)pyren.*

In Gruppe IB werden folgende Stoffe mit zweiter Priorität zusammengefasst (mittlere Flüchtigkeit aus Boden): *PAK (1- und 2-Methylnaphthalin, Acenaphthen,*

*Anthracen, Fluoren, Perylen, Phenanthren, Benzo(a)-anthracen, Fluoranthren, Pyren), Dioxine/Furane (2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF), DDT, alpha-HCH, Chlorparaffine C<sub>10-13</sub> kurz.*

Als im Rahmen der hier vorgenommenen Bewertung für den Boden- und Gewässerschutz nicht prioritär wurden folgende Stoffe der LfU/UBA-Liste identifiziert: *BTX-Aromaten, Chlorbenzole, Chlorphenole, HCB, LHKW ges., LHKW karzinogen, PCP, Nonylphenol.* Diese Stoffe sind unter anderen Gesichtspunkten, z.B. bei der Altlastensanierung oder der Ausbringung von Klärschlamm durchaus von prioritärer Bedeutung.

#### **Teilvorhaben Nachweis organischer Spurenstoffe an der Referenzmessstelle Kehl mit verschiedenen Sammelverfahren (Beitrag C, Verfasser PRÜEB et al.)**

Im Sommer 1998 wurden an der Referenzmessstelle Kehl erste Depositionsmessungen auf organische Spurenstoffe von der UMEG durchgeführt. Am Standort Kehl waren 15 PAK und  $\gamma$ -HCH (Lindan) in 75 bis 100% der Depositionsproben,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\delta$ -HCH, pp-DDT, Heptachlor und 6 PCB in 30 bis 50 % der Proben nachweisbar ( $> 0,004 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ ). Mit Ausnahme von trans- und cis-Chlordan wurden alle untersuchten 38 Spurenstoffe in der Deposition nachgewiesen. Während die PAK-Depositionen vom Sommer zum Spätjahr hin zunahmen, gingen im selben Zeitraum die Einträge an PCB und Pestiziden zurück.

Bei 14-tägiger Probennahme waren zwischen den Sammelverfahren gekühlt und ungekühlt bzw. mit und ohne Verdunstungsschutz bei keiner Komponente signifikante Unterschiede feststellbar. Die gekühlte Variante zeigte bei PAK und PCB insgesamt geringfügige Mehrbefunde. Die leicht- bis mittelflüchtigen PAK Naphthalin bis Fluoren wiesen jedoch bei der gekühlten Variante erhebliche Mehrbefunde und bei der Variante ohne Verdunstungsschutz (Bergerhoff) erhebliche Minderbefunde auf.

Bei 28-tägiger Probennahme mit einem Trichter-Flasche-Sammler zeigten sich bei PAK und PCB deutliche, signifikante Minderbefunde. Die Verluste können durch Bioabbau und/oder durch die Bindung der Spurenstoffe an gebildete Biomasse, die bei der Extraktion nicht vollständig erfasst wurde, verursacht

worden sein. Die 28-tägige Probennahme ohne Kühlung oder Konservierung durch eine Adsorberkartusche scheidet damit für Routineanwendungen aus.

Bei den Trichter-Flasche- und Topfverfahren ist das Vereinigen von Teilproben zu 4- bis 8-Wochenproben ein sinnvolles Instrument zur Reduzierung des Probenaufkommens.

#### **Teilvorhaben Vergleich der PAK-Gehalte im Niederschlag in Kehl sowie in Westerland und Zingst (Beitrag D, Verfasser HARNISCH et al.)**

In den vorgestellten Messungen werden die aktuellen Messdaten zu PAK-Gehalten im Niederschlag der Messstationen Westerland, Zingst und Kehl für 1998 dargestellt. Die Messungen erfolgen im Rahmen der internationalen Berichtspflichten der Bundesrepublik Deutschland für HELCOM (Konvention zum Schutz der Ostsee) und OSPARCOM (Konvention zum Schutz der Nordsee und des Nordostatlantik). Neben den Depositionsmessungen an der Nord- und der Ostsee werden seit 1998 auch Messungen in Kehl durchgeführt.

Während die PAK-Gehalte im Niederschlag von Kehl unter den PAK-Gehalten von Westerland und Zingst liegen, sind die bei der Trichterspülung erfassten Einträge in Kehl deutlich höher als in Westerland und Zingst.

Bislang liegen für Kehl PAK-Daten von Februar bis Oktober vor. Die nasse Deposition der Summe von 11 PAK ( $> \text{Phenanthren}$ ) liegt im Mittel bei  $0,08 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  und die aus der Trichterspülung ermittelte Deposition bei  $0,13 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  (Summe  $0,20 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ ).

#### **Teilvorhaben Entwicklung von Adsorptionsfiltern (Beitrag E, Verfasser MARTIN & GRATHWOHL)**

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, einen feldtauglichen Adsorptionssammler für die Depositionsmessung zu entwickeln, der mittels geeigneter Adsorbentien eine möglichst hohe Anreicherung von organischen Schadstoffen über einen langen Zeitraum erreicht. Dazu wurden mit Phenanthren und Acenaphthen als Testsubstanz Sorptionsversuche mit unterschiedlichen Adsorberstoffen durchgeführt.

Um das Sorptionsverhalten in einem Mehrstoffsystem zu untersuchen, wurden Sorptionsisothermen mit einer 5-PAK bzw. 7-PAK-Lösung und ausgewählten Adsorbentien aufgenommen sowie die Verteilungskoeffizienten bestimmt. Es zeigte sich, dass die Isothermen annähernd linear verlaufen.

Für das Design der Extraktionskartusche des Depositionssammlers waren neben hohen Verteilungskoeffizienten des Adsorbenten folgende Kriterien für die Auswahl geeigneter Adsorbentien ausschlaggebend:

- Reinheit des Adsorbentmaterials (möglichst keine Hintergrundbelastung).
- Hohe Wiederfindungsraten bei der Extraktion.
- Relativ schnelle Sorptionskinetik und ausreichende Aufenthaltszeit des perkolierenden Wassers (abhängig von der Länge, dem Durchmesser und der Durchlässigkeit der Extraktionskartusche).
- Ungefährliche Handhabbarkeit der Adsorbentien im Labor.
- Geländetauglichkeit (z.B. unempfindlich gegenüber Gefrier- und Auftauprozessen).

Das Adsorbentmaterial IRA-743 erfüllt alle erwähnten Kriterien. Die Versuche zeigten eine gute Reproduzierbarkeit der PAK-Depositionsdaten.

#### **Teilvorhaben Erprobung von Immunadsorbentien (Beitrag F, Verfasser SCHARNWEBER ET AL.)**

Es wurden Labor- und Freilandversuche zur Anwendbarkeit immunologischer Adsorbentien (Immunadsorbentien) für die Anreicherung von PAKs aus Niederschlagsproben durchgeführt.

Die Adsorbentien zeigten bei höheren Temperaturen ein stabiles Retardationsverhalten, wie eine über sechs Wochen andauernde Thermostatisierung des Materials auf 30 °C unter Laborbedingungen ergab. Dies gilt offenbar auch für noch höhere Temperaturen, wie ein 4-wöchiger Einsatz im Hochsommer in einem Bulk-Sammler zeigte (maximale Temperatur im Inneren des Sammlers ca. 40°C). Bedingt durch die Art des Adsorbentien (feuchte Packung), ist ein Einsatz der Adsorbentienkartuschen in der gegenwärtigen Ausführung bei Außentemperaturen unter 0°C ohne Thermostatisierung nicht möglich (Frostbruch). In den bisherigen Versuchen waren Standzeiten von 4 Wochen unpro-

blematisch. In dem im Regenwasser üblicherweise gefundenen pH-Wert-Bereich zwischen 4,5-5,5 ist eine Beeinträchtigung des Adsorbentien auszuschließen.

Für Benzo[a]pyren wurde als Nachweisgrenze 0,002 µg/Probe ermittelt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es möglich ist, atmosphärische organische Schadstoffe im Niederschlag mittels Immunadsorbentien auf Basis bioke-ramischer Träger anzureichern. Sie sind in Bulk-Sammler zu integrieren und können unter Feldbedingungen mit Einschränkungen betrieben werden.

#### **Normungsvorhaben (Beitrag G)**

In einer gemeinsamen Arbeitsgruppe von DIN und VDI wird die Normierung von Sammelverfahren für die atmosphärische Deposition persistenter organischer Spurenstoffe vorbereitet. Im Abschnitt G ist der aktuelle Stand der Normierung dargestellt.

#### **Schlussfolgerungen**

(1) Folgende Stoffgruppen sind von prioritärer Bedeutung bzgl. der boden- und grundwasserschutzrelevanten, atmosphärischen Stoffeinträge (prioritäre Vertreter in Klammern):

- Chloressigsäuren (TCA)
- Nitrophenole (DNOC)
- Organochlorpestizide (Lindan)
- PAK (Benzo[a]pyren)
- PCB
- PCDD/F (2,3,7,8-TCDD)
- Phthalate (DEHP)

Die Prioritätenliste bodenrelevanter organischer Schadstoffe muss bedingt durch andere Verwendungsmuster von Substanzen und neue Erkenntnisse zu Schadstoffen fortgeschrieben werden.

(2) Die Streuung von Depositionsmessdaten im Ultraspurenbereich (ng/Probe) erfordert einerseits eine bestmögliche Standardisierung der Sammelverfahren. Andererseits können Depositionsmessdaten für organische Spurenstoffe erst über die Mittelung langer Zeitreihen oder über die Mittelung von Feldparallelen interpretiert werden.

- 
- (3) Technische Kühlvorrichtungen sind für die bodenrelevante Gesamtdeposition organischer Spurenstoffe verzichtbar. Bei Trichter-Flasche- und Topf-Sammlern sollte das Sammelintervall im Sommer 14 Tage nicht überschreiten.
- (4) Aus praktischen Erwägungen heraus ist für den Routinemessbetrieb ein Trichter-Adsorber-Sammler die beste Methode zur Ermittlung der Deposition. Die folgenden Nachteile müssen dabei über entsprechende Voruntersuchungen quantifiziert und berücksichtigt werden:
- Erfassung der Gasphase (Passivsammlereffekt),
  - Durchbruchgefahr,
  - spezifische Einzeltests für neue Substanzen.
- (5) Das derzeit für den Trichter-Adsorber-Sammler als Adsorbermaterial ausgewählte IRA-743 bewies im Freien seine Feldtauglichkeit. Es weist bei PAK eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf. Bezüglich folgender Aspekte besteht noch weiterer Untersuchungsbedarf
- der Vergleichbarkeit mit Trichter-Flasche- und Topf-Sammlern,
  - der Eignung für weitere Komponenten,
  - der Quantifizierung des Durchbrucheffektes und des „Passivsammlereffektes“.
- (6) Biomoleküle für die Anreicherung von PAK aus dem wässrigen Niederschlag erwiesen sich vor Ort als relativ stabile und selektiv wirkende Adsorber. Die generelle Anwendbarkeit dieser neuartigen Adsorber in einem Trichter-Adsorber-Sammler sollte mit weiteren Zielanalyten geprüft werden. Für den Einsatz in Routinemessnetzen wirkt jedoch einschränkend, dass Biomoleküle nur mit Frostschutzmaßnahmen eingesetzt werden können. Hierfür ist in der Regel ein Stromnetzanschluss erforderlich.
- (7) Für den Routinemesseinsatz fehlt es bei PAK, PCB, Organochlorpestiziden und PCDD/F noch an der Optimierung der Sammelverfahren oder an der Ermittlung statistischer Kenngrößen. Bei Phthalaten, Chloressigsäuren und Nitrophenolen liegen bislang erst sehr wenig Einzelmessungen (nicht in diesem Band) vor.

# B Luftbürtige Stoffe mit Relevanz für den Boden

Jensen I. & F. Endres\*

## B0 Zusammenfassung

Die von LfU und UBA in 1997 veröffentlichte, vorläufige Liste bodenrelevanter Schadstoffe wurde um potentielle Luftschadstoffe und POPs („persistent organic pollutants“) aus verschiedenen Chemikalienlisten fortgeschrieben. Zu diesen Stoffen erfolgte eine umfangreiche Datenrecherche. Folgende Daten wurden berücksichtigt: Vorkommen in Luft und Geosphäre, Verwendungsmuster, Eintragsquellen, Bildungsweisen in der Umwelt, Abbau in der Luft, abiotischer und biologischer Abbau in Wasser und Boden, chemische Reaktivität im Boden, physikalisch-chemische Daten (Henry-Konstante, n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Bodensorptionskoeffizienten, n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient), Verteilung zwischen atmosphärischer Gas- und Partikelphase. 27 Stoffe wurden zunächst zurückgestellt, da die Datenlage nicht ausreichend war, darunter folgende Stoffe der LfU/UBA-Liste: Chlordan, Endrin, Hexabrombiphenyl, Heptachlor, Mirex, Nitrofen, einige PAK (Acenaphthylen, Chrysen, Benzo(b)-fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen, Indeno(1,2,3)pyren), PCB, Quintozen.

Die verbleibenden Stoffe lassen sich in drei Gruppen gliedern: Stoffe, die in der Geosphäre vorkommen (Gruppe I), Stoffe, die in der Atmosphäre vorkommen (Gruppe II), Stoffe, zu denen keine Informationen zum Vorkommen in Boden und Luft vorliegen (Gruppe III).

Die Stoffe der Gruppe I lassen sich aufgrund der Flüchtigkeit in 4 Untergruppen aufteilen.

Erste Priorität erhalten Stoffe, die gering flüchtig aus Boden sind (Gruppe IA).

Nach Ausgliederung von 7 Stoffen aufgrund der genaueren Analyse der Datenlage verbleiben folgende Stoffe in der Liste:

Phthalate (DEHP, DBP, DEP), Chloressigsäuren (Trichloressigsäure, Monochloressigsäure), Lindan, beta-HCH, Nitrophenole (2- und 4-Nitrophenol, DNOC) Benzo(a)pyren.

Für DBP und DEP liegen unzureichende Informationen zum Abbauverhalten im Boden vor, sodass vor Beurteilung der Anreicherung im Boden weitere Recherchen bzw. Untersuchungen erforderlich sind. Zusätzlich zur LfU/UBA-Liste sind daher die Phthalate und weitere Chloressigsäuren relevant.

In Gruppe IB werden Stoffe mit zweiter Priorität zusammengefasst, die eine mittlere Flüchtigkeit aus Boden aufweisen. Die Verflüchtigung aus Boden kann einen wichtigen Austragspfad darstellen. Alle Stoffe weisen jedoch eine hohe Bodensorption auf und werden nicht schnell abgebaut. Daher besteht die Möglichkeit einer Anreicherung im Boden. Zur näheren Betrachtung der Bedeutung der Verflüchtigung aus Boden bedarf es allerdings umfangreicherer Untersuchungen. Nach Ausscheiden von Stoffen durch Analyse der Daten und Expert-judgement verbleiben folgende Stoffe:

PAK (1- und 2-Methylnaphthalin, Acenaphthen, Anthracen, Fluoren, Perylen, Phenanthren, Benzo(a)-anthracen, Fluoranthen, Pyren), Dioxine/Furane (2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF), DDT, alpha-HCH, Chlorparaffine C<sub>10-13</sub> kurz.

Die kurzkettigen Chlorparaffine wurden bisher in der LfU/UBA-Liste nicht genannt.

Die Stoffe mit hoher Volatilität werden in Gruppe IC zusammengefasst. Bis auf drei Ausnahmen wird eine weltweite atmosphärische Verbreitung vermutet, daher ist eine geringe Tendenz zur Deposition an Oberflä-

\* Gesellschaft Deutscher Chemiker; Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA); Kiel/Tübingen  
bua-buero@oe.uni-tuebingen.de

chen zu erwarten. Diese Stoffe werden deshalb als nicht prioritär angesehen.

In dritter Priorität verbleiben:

Aldrin, DDE und OCDD.

Diese Stoffe sind in der LfU/UBA-Liste enthalten. Aldrin wurde allerdings in einem längerfristigen Messprogramm im Niederschlag nicht gefunden.

Folgende Stoffe, deren Datenlagen keine Aussage zur Verflüchtigung aus Boden zulassen (Gruppe ID), wurden nach Ausschluss von Stoffen auf der Basis des Verwendungsmusters bezüglich ihrer Relevanz für den Boden mit strukturchemisch verwandten Stoffen verglichen.

OCDF, DDD, Chlorparaffine  $C_{14-17}$  mittel, Chlorparaffine  $C_{20-30}$  lang

Demnach wären sie konservativ in Gruppe IB einzuordnen. Bis auf die mittel- und langkettigen Chlorparaffine sind diese Stoffe in der LfU/UBA-Liste enthalten.

Das Dicarbonsäuregemisch ist nicht in der LfU/UBA-Liste genannt. Da dieses Stoffgemisch auch natürlich vorkommt, sind umfangreichere Arbeiten zur Analyse und Modellierung der Umweltkonzentrationen und deren Vergleich mit Wirkwerten erforderlich.

Aus den Gruppen II und III können 5 und 7 Stoffe aufgrund des Verwendungsmusters und der Reaktivität zurückgestellt werden. Es verbleiben in Gruppe II Nitrobenzol und Nitrotoluol, in Gruppe III Endosulfan.

Zur Beurteilung der Relevanz dieser Stoffe sind allerdings noch weitere Recherchen erforderlich. Die beiden Nitroaromaten sind in der LfU/UBA-Liste nicht genannt. Eine mögliche Relevanz als Transformationsprodukte von BTX-Aromaten wäre zu prüfen.

Als nicht prioritär wurden folgende Stoffe der LfU/UBA-Liste identifiziert:

BTX-Aromaten, Chlorbenzole, Chlorphenole, HCB, LHKW ges., LHKW karzinogen, PCP, Nonylphenol.

## B1 Einleitung

Organische Schadstoffe werden in die Luft emittiert, in der Atmosphäre über mehr oder weniger große Strecken transportiert und so in der Umwelt verteilt. Während des Transports reagieren viele Substanzen mit Hydroxyl-Radikalen, Ozon oder anderen reaktiven Teilchen der Atmosphäre zu neuen Verbindungen oder werden ganz abgebaut. Die Chemikalien gelangen gasförmig oder mit dem Regen oder aber an Schwebstoffe gebunden auf Pflanzenoberflächen und den Boden. Boden wird hier aufgefasst als Teil der belebten obersten Erdkruste, der nach unten durch lockeres Gestein, nach oben durch die Vegetationsdecke und Atmosphäre begrenzt ist. Durch die Anordnung der festen Bodenbestandteile (Minerale und Humus) entsteht ein Hohlraumssystem, das mit Bodenlösung und Bodenluft gefüllt ist.

Das weitere Schicksal der Schadstoffe hängt, neben den Bodeneigenschaften und klimatischen Bedingungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, in erster Näherung von deren Eigenschaften ab: flüchtige Chemikalien verdampfen wieder in die Atmosphäre, bei einigen Stoffen erfolgt ein Abbau durch Organismen bzw. abiotisch, andere Substanzen wandern, im Sickerwasser gelöst, ins Grundwasser. Unser besonderes Augenmerk im Rahmen dieses Projekts gilt den Stoffen, die möglicherweise für die Belastung des Bodens relevant sind. Das beinhaltet vor allem Substanzen, die überwiegend im Boden verbleiben und sich dort eventuell sogar anreichern.

Die Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) und das Umweltbundesamt (UBA) beabsichtigen, über die bestehenden landes- und bundesweiten Umweltmessnetze hinaus, die für den Boden relevanten Luftschadstoffe künftig regelmäßig zu erfassen. Die Kenntnis der aus der Luft deponierten Schadstoffe ist Grundlage eines nachhaltigen Boden- und Gewässerschutzes.

Als ersten Schritt veranstaltete die LfU am 27. November 1996 in Karlsruhe ein Fachgespräch zu diesem Thema (Organisation und Redaktion: UMEG, Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen GmbH). Ergebnis des Fachgesprächs war, unter an-

derem, eine vorläufige Prioritätenliste organischer, für den Boden relevanter Schadstoffe.

Ziel der vorliegenden Ausarbeitung ist es, zu Stoffen der LfU/UBA-Prioritätenliste Daten zu sammeln, sie zu beurteilen und die Liste fortzuschreiben. Dabei werden die Listenstoffe betrachtet, mit der Absicht, die Substanzen entsprechend der Relevanz für den Boden in eine Reihenfolge zu bringen. Zur Fortschreibung der Liste werden weitere Stoffe mit einbezogen und gegebenenfalls die Aufnahme in die Prioritätenliste vorgeschlagen.

Hintergrund dieser Betrachtung ist die Auswahl der Schadstoffe, die künftig durch chemische Analytik bestimmt werden. In der chemischen Routineanalytik werden Substanzen nicht zufällig gefunden, sondern es muss gezielt danach gesucht werden. Um Ressourcen zu schonen, umfasst die Auswahl nur solche Stoffe, die sicher in der Luft vorkommen und gleichzeitig auch für den Boden relevant sind.

Um zu einer solchen Auswahl zu gelangen, haben wir folgendes Vorgehen gewählt:

die LfU/UBA-Liste wird um weitere Luftschadstoffe ergänzt und die Relevanz aller Substanzen anhand von physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften und Vorkommensdaten überprüft.

Ein luftgetragener, bodenrelevanter Schadstoff hat folgende Eigenschaften:

- die Substanz wird in großer Menge in die Atmosphäre eingetragen (Anwendung bzw. Emissionsmengen und Flüchtigkeit bestimmen den Vorgang), oder in der Atmosphäre gebildet,
- er wird durch Feuchtigkeit, Licht und reaktive Stoffe in der Luft nicht schnell abgebaut (die atmosphärische Halbwertszeit bezüglich all dieser Vorgänge muss hinreichend groß sein),
- durch nasse / trockene Deposition gelangt er auf den Boden bzw. Pflanzenoberflächen und verdampft nicht sogleich wieder (Flüchtigkeit und Bodensorption bzw. Affinität zu unpolaren Oberflächen bestimmen den Vorgang),

- ein biotischer Abbau bzw. Hydrolyse findet nur langsam statt.

Ein leicht wasserlöslicher Stoff ist für den Boden insbesondere dann relevant, wenn die Substanz in Wechselwirkung mit den festen Bodenbestandteilen tritt. Das ist der Fall, wenn das Verteilungsgleichgewicht zwischen Bodenlösung und Boden (Minerale, Humus) nicht völlig auf der Seite der Lösung liegt oder wenn die Substanz in großer Konzentration vorkommt.

Für die Probensammlung ist es wichtig zu wissen, in welcher Form eine Substanz deponiert wird. Je nach physikalisch-chemischen Eigenschaften haften Luftschadstoffe auf Aerosolpartikel oder sind gasförmig in der Luft verteilt. Entsprechend unterschiedlich ist das Depositionsverhalten und damit auch die optimale Art der Probensammlung. Soweit Daten verfügbar sind haben wir deshalb mit Hilfe eines einfachen Modells Angaben zur Verteilung der Listenstoffe zwischen Partikel- und Gasphase gemacht.

## B2 Darstellung der Vorgehensweise

### B2.1 Ausgangsliste

In einer Ausgangsliste werden alle chemischen Substanzen zusammengestellt, die möglicherweise für das Messprogramm der LfU relevant sind. Als Grundlage der Liste dient die *vorläufige Prioritätenliste von LfU/UBA (LfU, 1997)*, fortgeschrieben mit Hilfe von Ausarbeitungen des BUA und Ergebnissen anerkannter nationaler und internationaler Gremien. Die Erstellung der Liste und die Herkunft der Stoffe sind ausführlich in Kap. 3 dargestellt.

Im Einzelnen wurden zur Erstellung der Ausgangsliste folgende Zusammenstellungen und Ausarbeitungen berücksichtigt:

Als Grundlage dient:

- Vorarbeiten zum LfU-Projekt „Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden“, Vorläufige Prioritätenliste, (LfU, 1997)

Die *LfU-Prioritätenliste* wird mit Hilfe folgender Werke fortgeschrieben:

- Zusammenstellungen von Chemikalien die bei Produktion, Verwendung und Anwendung vermutlich in relevanten Mengen in die Atmosphäre gelangen. Also Substanzen, die in Deutschland bzw. Europa in großer Menge produziert oder importiert werden und die wegen der physikalisch-chemischen Eigenschaften oder wegen der speziellen Anwendung in die Luft gelangen. Durch trockene und nasse Deposition wird ein Teil dieser Stoffe in das Umweltkompartiment Boden eingetragen. Für diese Stoffzusammenstellung wurde folgende Literatur verwendet: BUA-Berichte zu 291 Stoffen (BUA-Stoffberichte, 1985-1997), „Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt“ (UBA, 1995 und UBA 1996) sowie einiger IPCS-Berichte (WHO 1995).
- POP-Listen: *Persistent Organic Pollutants* sind langlebige, vom Menschen hergestellte Chemikalien, die in der Umwelt nur sehr langsam abgebaut werden. Sie werden weltweit in der Umwelt nachgewiesen und haben negative gesundheitliche Auswirkungen auf Lebewesen. In diese Rubrik fal-

len nur Stoffe mit niedrigem Dampfdruck. Substanzen, die wegen ihrer Flüchtigkeit überwiegend in der Atmosphäre verbleiben, sind ausgeschlossen. Wegen des globalen Vorkommens der Stoffe beschäftigen sich vor allem internationale Gremien (beispielsweise der UNO oder EU) mit der Thematik. Für unsere Ausarbeitung haben wir POP-Listen von UN/ECE, UNEP, OSPAR, der Nordseekonferenz sowie vorbereitender Arbeitsgruppen in der EU berücksichtigt. (ICCA, 1996, ICCA, 1997, OSPARCOM, 1997, UN ECE, 1997)

- Stoffe deren Vorkommen im Regen und oder im Boden bereits nachgewiesen wurde, die über die Atmosphäre durch trockene und nasse Deposition auf den Boden gelangen. Hier sind insbesondere Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamts (bzw. des inzwischen in das UBA eingegliederte WaBoLu) berücksichtigt. (WaBoLu, 1996)

### B2.2 Datensammlung

Die Relevanz der Stoffe der Ausgangsliste für den Boden wurde anhand einer umfangreichen Datensammlung beurteilt. Als Quelle der Datenrecherche dienten die in der Fußnote angegebenen Werke<sup>1</sup>.

Folgende Daten wurden für die Stoffe der Ausgangsliste erhoben:

#### B2.2.1 Vorkommen

- Vorkommen in der Atmosphäre (Luft, Regen, Nebel, Schnee, Staub)
- Vorkommen in Boden und ähnlichen Medien (Boden, Sicker-, Grundwasser, Sediment)

---

<sup>1</sup> Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Altstoffe durch das Umweltbundesamt 1995, 1996; BUA-Berichte zu 291 Stoffen; Chemikalienhandbuch Beilstein; Europäisches Chemikalienbüro Grunddaten Industriechemikalien; IPCS-Berichte der WHO; Pestizidliste, biologische Bundesanstalt (BBA); Rippen, Handbuch-Umweltchem., IVA, 1990; Chemikalienhandbuch Römpf; VCI-Datensätze Industriechemikalien

Neben diesen Daten wurde dazu das Verwendungsmuster bzw. die Eintragsquelle (z.B. Kfz-Verkehr), atmosphärische Bildung durch Umwandlung von in der Luft vorhandenen Substanzen, Anwendung in der Landwirtschaft (Wirk- und Hilfsstoff in Spritz- und Düngemitteln) u. ä. berücksichtigt.

### B2.2.2 Abbau und chemische Umsetzungen

- Halbwertszeit in der Atmosphäre: Experimentelle Daten zum Abbau in der Atmosphäre wurden bevorzugt zur Bewertung herangezogen. Sofern diese nicht vorlagen wurden Modellrechnungen anhand des Modells nach Atkinson (1987) für den Abbau durch OH-Radikale in der Atmosphäre verwendet.
- Biologischer Abbau im Wasser (aerob und anaerob)
- Biologischer Abbau im Boden (aerob und anaerob): Daten zum biologischen Abbau stammen ausschließlich aus experimentellen Untersuchungen.
- Hydrolyse oder abiotischer Abbau: Die Beurteilung beruht auf experimentellen Daten. Lagten diese nicht vor, wurde auf den strukturchemischen Vergleich und elementare chemische Grundlagen zurückgegriffen, um eine qualitative Aussage zur Hydrolyse bzw. zum abiotischen Abbau zu erhalten. Der abiotische Abbau bzw. die Hydrolyse stellen in der Bodenlösung ebenfalls einen wichtigen Abbauweg dar.
- Chemische Reaktionen mit Bodenbestandteilen: Experimentelle Daten wurden für die Beurteilung bevorzugt verwendet. Aber auch eine Einschätzung beruhend auf chemischer Reaktivität und Vergleich mit ähnlichen Verbindungen kam zum Einsatz (Expert-judgement).

### B2.2.3 Physikalisch-chemische Daten

- **Henry-Konstante** ( $H$ , Verteilungskoeffizient Luft/Wasser) Die Henry-Konstante beschreibt die Verteilung einer Substanz zwischen Luft und Wasser. Ist sie bekannt, lassen sich Prozentangaben für den im Wasser gelösten und als Dampf in der Atmosphäre vorkommenden Anteil errechnen (im Gleichgewichtszustand für gegebene Volumina Luft

und Wasser). Wenn experimentelle Werte nicht vorlagen wurde der Luft / Wasser-Verteilungskoeffizient aus dem Dampfdruck und der Wasserlöslichkeit berechnet.

- **log  $P_{OW}$** : Logarithmus des n-Oktanol / Wasser-Verteilungskoeffizienten  
Der log  $P_{OW}$  beschreibt die Verteilung einer Substanz zwischen n-Oktanol und Wasser. Der relativ leicht zu bestimmende Verteilungskoeffizient ist ein Maß für die Fettlöslichkeit einer Substanz bzw. für die Löslichkeit in weniger polaren Medien. Solche unpolaren Substanzen sind z.B. das Fett in Organismen (Tiere, Pflanzen, insbesondere Blattoberflächen) oder die organische Substanz im Boden. Unpolare Chemikalien haben einen log  $P_{OW}$  von über 3 bis zu 6 oder 7. Je unpolarer eine Substanz, je größer der log  $P_{OW}$ , desto fester haftet sie an unpolaren Bodenbestandteilen. Entsprechende Substanzen werden durch Wasser nur schwer aus dem Boden gelöst. Sofern keine Messwerte vorlagen, wurde auf berechnete log  $P_{OW}$ -Werte zurückgegriffen, wie sie in der oben genannten Literatur zitiert werden.
- **Dampfdruck, Wasserlöslichkeit**: In der Regel wurden für Dampfdruck und Wasserlöslichkeit die bei 20 °C ermittelten Werte verwendet. In der Literatur Rippen, Handbuch der Umweltchemikalien, sind oft über umweltrelevante Temperaturen gemittelte Daten angegeben. Für einzelne Berechnungen wurden diese Daten unkorrigiert verwendet. Der Dampfdruck einer Substanz ist ein Maß für ihre Flüchtigkeit. Substanzen mit hohem Dampfdruck verdampfen schnell, sie sind nicht für den Boden relevant, sondern reichern sich in der Atmosphäre an. Chemische Stoffe mit sehr geringem Dampfdruck (z.B.  $< 10^{-8}$  Pa) sind praktisch nicht flüchtig. Sie gelangen nicht in die Atmosphäre und können also auch nicht mittels Deposition auf den Boden gelangen. Für den Verbleib einer Substanz im Boden spielen neben dem Dampfdruck auch die Wasserlöslichkeit und der log  $P_{OW}$  sowie biotischer und abiotischer Abbau eine Rolle.

### B2.2.4 Daten zum Verteilungsverhalten

- **Bodensorptionskoeffizient ( $K_{oc}$ ):** Die Bodensorption von nicht-reaktiven, nicht-ionischen Substanzen wird durch deren Fettlöslichkeit bzw. Lipophilie bestimmt. Über den  $\log P_{ow}$ , der die Tendenz eines Stoffes zur Löslichkeit in Fett bzw. unpolaren Medien beschreibt, lässt sich der Bodensorptionskoeffizient durch empirische Korrelationen bestimmen (Kenaga und Goring, 1980). Unberücksichtigt bleibt dabei aber die chemische Reaktivität ionischer Stoffe, die Anionen- und Kationenaustauschprozesse eingehen können sowie Umsetzungen reaktiver Stoffe mit organischen Bodenkomponenten. Die organische Substanz des Bodens enthält verschiedene reaktive funktionelle Gruppen (Phenol-, Enol-, Carbonyl- und Carboxylgruppen). Sofern keine experimentellen Daten vorlagen, wurden die Daten nach Kenaga und Goring, 1980, aus der Wasserlöslichkeit bzw. dem  $\log P_{ow}$  berechnet. Beide Ergebnisse wurden bei der anschließenden Einstufung nach Blume und Ahlsdorf (1993) berücksichtigt.
- **Einstufung der Bodensorption** nach Tabelle 1 (Blume und Ahlsdorf 1993)
- **Einstufung der Volatilität aus Boden**, abhängig von der Henry-Konstante, nach Tabelle 2 (Blume und Ahlsdorf 1993)

**Tabelle 1:** Einstufung der Bodensorption

Koc	Einstufung
<1	praktisch keine Sorption
1-100	sehr gering, sehr schwach
100-300	gering, schwach
300-1000	mittel
100-10000	hoch, stark
>10000	sehr hoch, sehr stark

**Tabelle 2:** Einstufung der Volatilität aus Boden

Henry-Konstante	Einstufung
$< 4 \cdot 10^{-6}$	sehr gering
$4 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-4}$	gering
$4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$	mittel
$> 4 \cdot 10^{-2}$	hoch

- **Prozentualer Anteil der Substanz im Boden** nach Modell, Mackay Level I. Die Modellrechnung ergibt die prozentuale Verteilung einer Substanz auf die Umweltkompartimente unter Gleichgewichtsbedingungen. Ohne Berücksichtigung der Reaktivität ergibt das Modell doch einen ersten Anhaltspunkt, für welches Umweltkompartiment eine Substanz relevant ist.

### B2.2.5 Tendenz zur Deposition an Oberflächen

Zur Beurteilung werden folgende Punkte berücksichtigt:

- n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient
- Einstufung der Mobilität nach Wania und Mackay (1996)
- Vorhersage der Tendenz zur Deposition nach Wania und Mackay (1996)

Die Tendenz eines Stoffes zur Deposition an lipophile Oberflächen, d. h. Boden- oder Pflanzenoberflächen, wird der Theorie von Wania und Mackay (1996) folgend vom n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizienten ( $K_{OA}$ ) bestimmt. Es werden Mobilitätsstufen definiert und Aussagen zur Deposition gemacht. Dieser Koeffizient liegt für nur wenige Stoffe als Messwert vor, lässt sich aber aus dem n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{OW}$ , aus historischen Gründen hier in der Regel als  $P_{OW}$  bezeichnet) und dem Luft/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{AW}$  (entsprechend der Henry-Konstante H) rechnerisch ermitteln.

Nach Wania und Mackay (1996) ergibt sich:

- Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase: Zu wissen, ob ein Luftschadstoff gasförmig oder an Partikel gebunden vorliegt, ist Voraussetzung für

**Tabelle 3:** Mobilität und  $\log K_{OA}$

$\log K_{OA}$	Mobilität	Globale Deposition und Akkumulation
> 10	gering	rasche Deposition nahe der Quelle
$10 \leq \log K_{OA} \leq 8$	relativ gering	bevorzugte Deposition und Akkumulation in mittleren Breiten
$8 \leq \log K_{OA} \leq 6$	relativ hoch	bevorzugte Deposition und Akkumulation in polaren Breiten
< 6	hoch	weltweite atmosphärische Verbreitung, keine Deposition

die Auswahl einer geeigneten Methode zur Proben-sammlung.

Mit Hilfe eines einfachen Modells (Junge-Formel) werden für alle Stoffe der Ausgangsliste entsprechende Berechnungen angestellt. (Ausnahme sind einige wenige Stoffe mit Datenlücken.) Für die Stoffe werden Angaben zur prozentualen Verteilung auf Gas- und Partikelphase für zwei verschiedene Verschmutzungsgrade errechnet. Nahezu alle Stoffe lassen sich so einer von zwei Gruppen zuordnen: gasförmig / an Aerosol absorbiert.

Die auf Junge (Klöpffer et al. 1996) zurückgehende Formel verknüpft Dampfdruck, Partikeloberfläche und Bruchteil an absorbierter Substanz:

$$\text{absorbierter Bruchteil} = \frac{(\text{const.} \cdot \theta)}{p + \text{const.} \cdot \theta}$$

$\theta$ : Aerosoloberfläche / Volumen [ $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ]  
 $p$ : Dampfdruck der betrachteten Substanz [Pa]  
 const.: 18 Pa cm

Die Junge-Formel ist mit folgenden Näherungen gültig:

- die Anziehung der Substanzmoleküle im Kristall ist ähnlich groß wie die Anziehung zwischen Molekül und Partikeloberfläche bei der Absorption (gilt für unpolare Substanzen)
- absorbierte und gasförmige Substanz stehen im Gleichgewicht

Vergleiche mit dem Experiment (Klöpffer et al. 1996) zeigen teilweise gute Übereinstimmung, teilweise aber nur Übereinstimmung in der Größenordnung des Anteils absorbierter Substanz.

### B2.3 Ausschlusskriterien

Stoffe, die in der Umwelt leicht abbaubar sind, werden als nicht relevant für den Boden angesehen.

Für einige Stoffe liegen nur wenige Daten für die Beurteilung des Verhaltens in der Umwelt und zu Einträgen in die Umwelt vor. Damit kann deren Relevanz für den Boden nicht beurteilt werden. Da eine umfangreiche Datenrecherche erforderlich wäre, scheiden diese Stoffe zunächst aus (vgl. Kap. D 3, Tabelle 4).

- Abbaubarkeit in der Luft: Stoffe, deren Halbwertszeit in der Luft geringer als 2 Stunden ist, werden als für den Ferntransport nicht relevant angesehen und scheiden daher aus. Diese Grenze wird vom International Council of Chemicals Associations als POP-Kriterium genannt (ICCA 1996 und 1997).
- Biologischer und abiotischer Abbau (Hydrolyse) im Boden: Substanzen, die im Boden durch Mikroorganismen oder als Folge chemischer Umsetzungen rasch abgebaut werden, sind als Bodenschadstoff nicht relevant.

Zur Beurteilung des biologischen Abbaus werden experimentelle Untersuchungen zum biologischen Abbau im Boden herangezogen. Alternativ, wenn dazu keine Informationen vorliegen, wird auf experimentelle Untersuchungen zum Abbau in Wasser zurückgegriffen.

Auch ein Stoff, der in Wasser unter aeroben und anaeroben Bedingungen leicht biologisch abbaubar ist, wird als nicht relevant für den Boden angesehen, da anzunehmen ist, dass dieser auch im Boden leicht abgebaut wird. Die im Boden vorkommenden Mikroorganismen unterscheiden sich zum einen grundsätzlich nicht von denen im aquatischen Medium, zum anderen ist die Mikroorganismendichte im Boden vergleichsweise hoch, sodass, bei ausreichender Befuchtung und Belüftung, mit einem signifikanten Abbau des Stoffes im Boden zu rechnen ist.

Wenn experimentelle Untersuchungen zum Abbau im Boden vorliegen, wurde zur Beurteilung auf die POP-Kriterien zurückgegriffen (ICCA, 1997). Nach den POP-Kriterien der UN/ECE (Economic Commission for Europe, 1997) gilt ein Stoff im Boden als persistent, wenn die Summe aller Abbauewege eine Halbwertszeit von 180 Tagen ergibt. Hier wurde eine konservative Vorgehensweise gewählt und abiotischer Abbau bzw. biologischer Abbau getrennt betrachtet. Dieses strengere Vorgehen als bei den POP-Kriterien wurde wegen folgender Punkte gewählt: dürftige allgemeine Datenlage zum Abbau im Boden, Unsicherheit bezüglich der Übertragbarkeit von Untersuchungen zur Abbaubarkeit im Boden auf Freilandbedingungen und fehlende Kenntnis des jeweiligen Bodenfeuchtere-gimes.

- Flüchtigkeit aus Boden: Ein weiteres Ausschlusskriterium ist die Volatilität aus Boden. In Anbetracht der vielfältigen Faktoren, die die Flüchtigkeit aus Boden beeinflussen, wie Dampfdruck, Flüchtigkeit aus wässriger Lösung, Tendenz zur Sorption an Boden<sup>2</sup> wurden zwei Kriterien herangezogen.

*Henry-Konstante:* für feuchte Böden ist anzunehmen, dass die Flüchtigkeit eines Stoffes aus Boden von dem Luft/Wasser-Verteilungskoeffizienten (Henrykonstante) abhängig ist, sodass dieser als Maß für die Flüchtigkeit aus Boden dienen kann. Die Stoffe der Ausgangslisten lassen sich entsprechend dem Schema von Blume und Ahlsdorf (1993) in 4 Gruppen gliedern (vgl. Kap. 4). Bei dieser Betrachtung bleibt die Bodensorption unberücksichtigt.

Tendenz zur Verteilung zwischen Festphase und Luft

Zum zweiten Kriterium zur Beurteilung der Mobilität eines Stoffes:

Nach Wania und Mackay (1996), die sich intensiv mit der globalen Verteilung von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) befassen, wird der n-Oktanol-/Luft-Verteilungskoeffizient als Maß für die Verteilung eines Stoffes zwischen Luft und terrestrischen Oberflächen wie Boden oder Pflanzenoberflächen betrachtet. Die Oberflächen sind als lipophil anzusehen, unpolare organische Stoffe kondensieren bevorzugt daran. Der n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient ist nur für wenige Stoffe bekannt. Als recht gute Näherung kann dieser durch Division des n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\log P_{ow}$ ) durch den Luft/Wasser-Verteilungskoeffizienten erhalten werden. Man macht dabei nur einen geringen Fehler, der durch die experimentellen Bedingungen entsteht (Wania und Mackay, 1996). Für die Stoffe der Ausgangslisten wurden praktisch nur berechnete  $K_{OA}$ -Werte verwendet.

---

<sup>2</sup> Die Sorption an Boden ist bei nicht-ionogenen Stoffen von der Lipophilie, also der Tendenz zur Löslichkeit in der unpolaren Phase, bestimmt.

### B3 Ausgangsliste

Die Ausgangsliste wurde auf der Grundlage des *LfU-Tagungsbandes „Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden“* erstellt. Zur Fortschreibung dienten eine BUA-Stoffliste<sup>3</sup>, der WaBoLu-Bericht 10/96<sup>4</sup> sowie nationale und internationale Stofflisten zu POPs.

Die genannten POP-Listen (ICCA, 1997 und 1996, BUA, 1997 und OSPARCOM 1997) wiesen eine hohe Übereinstimmung mit der Liste des Tagungsbandes auf. Zusätzlich wurden Stoffe aus dem nationalen Programm von Großbritannien und Vorschlägen des BUA zu weiteren POPs, sowie Stoffen aus dem Nordum Messprogramm, das im Auftrag des Umweltbundesamtes u.a. im Rahmen internationaler Verpflichtungen (PARCOM und HELCOM) Stoffe im Niederschlag erfasst, aufgenommen.

Aus den Stofflisten des WaBoLu wurden lediglich Pflanzenschutzmittel, Nitro- und Methylnitrophenole aufgenommen. Weitere Stoffe werden wegen der unzureichenden Datenlage nicht berücksichtigt (fehlende Angaben zur Stoffbilanz in der Atmosphäre, zum physikalisch-chemischen Verhalten sowie zum biotischen und abiotischen Abbau). Das ist beispielsweise bei den Atrazin-Metaboliten Desisopropylatrazin und Desethylatrazin der Fall. Die nötigen Daten lassen sich, wenn sie überhaupt vorhanden sind, nur durch eine aufwendige Recherche beschaffen. Statt dessen wurde die Ausgangsverbindung Atrazin aufgenommen.

---

<sup>3</sup> Vom BUA erarbeitete Liste von ca. 250 relevanten, in großer Menge industriell produzierten Substanzen, deren Vorkommen in der Atmosphäre erwartet wird.

<sup>4</sup> Im Bericht des WaBoLu werden die im Rahmen einer Untersuchung in Regenwasser-, Grund- und Bodensickerwasserproben gemessenen Stoffe aufgeführt.

**Tabelle 4:** Ausgangsliste: 139 Stoffe (Stoffname und CAS-Nr.)

Liste Tagungsband LfU	Weitere atmosphärische Luftschadstoffe BUA-Zusammenstellung	Weitere Stoffe aus nationalen und internationalen POP- Listen, Daten liegen vor
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	95-94-3	1,1,1-Trichlorethan
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	1746-01-6	1,2,4-Trichlorbenzol
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	51207-31-9	1,2-Benzoldicarbonitril
2,4-Dichlorphenol	120-83-2	1,2-Dibromethan
2-Chlorphenol	96-57-8	1,2-Dichlorethan
2-Nitrophenol	88-75-5	1,2-Dichlorpropan
3-Chlorphenol	108-43-0	1,2-Propylenoxid
4-Chlorphenol	106-48-9	1,3,5-Trichlorbenzol
Acenaphthen	83-32-9	1,3,5-Trimethylbenzol
Acenaphthylen	208-96-8	1,4-Dioxan
Aldrin	309-00-2	1-Methylnaphthalin
alpha-HCH	319-84-6	2-Chlor-4-nitroanilin*
Anthracen	120-12-7	2-Methylnaphthalin
Benzo(a)anthracen	56-55-3	4-Nitrophenol
Benzo(a)pyren	50-32-8	Aceton
Benzo(b)fluoranthren	205-99-2	Acrolein
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	Acrylnitril
Benzo(k)fluoranthren	207-08-9	Ameisensäure
beta-HCH	319-85-7	Anilin
Chlordan	57-74-9	Benzol
Chrysen	218-01-9	Biphenyl
DDE	72-55-9	Brommethan
DDT	50-29-3	Butan
Dibenz(a,h)anthracen	53-70-3	Chlorbenzol
Dieldrin	60-57-1	Chlorethan
Diethylphthalat	84-66-2	Chloroform
Endosulfan	115-29-7	Crotonaldehyd
Endrin	72-20-8	Cyclohexanon
Fluoranthren	206-44-0	Di-2-(ethylhexyl)phthalat
Fluoren	86-73-7	Dibutylphthalat
Heptachlor	76-44-8	Dicarbonsäuregemisch C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>
Hexabrombiphenyl	36355-01-8	Dichlormethan
Indeno(1,2,3)pyren	139-39-5	Diethylether
Lindan	58-89-9	Ethylbenzol
Mirex	2385-85-5	Ethylenoxid
m-Xylol	108-38-3	Glutarsäure
Nitrofen	1836-75-5	Glyoxal
Nonylphenol, techn.	25154-52-3	Hexachlorbenzol
Octachlordibenzofuran	39001-02-0	Hexachlorbutadien
Octachlordibenzo-p-dioxin	3268-87-9	Hexachlorethan
o-Xylol	95-47-6	Isobutan
PCB 101	37680-73-2	m-Dichlorbenzol
PCB 138	35065-28-2	m-Nitrotoluol
PCB 153	74472-44-9	Monochloressigsäure
PCB 180	35065-29-3	N,N-Diethylanilin
PCB 28	7012-37-5	N,N-Dimethylformamid
PCB 52	35693-99-3	Natriummonochloracetat
Pentachlorphenol	87-86-5	N-Ethylanilin
Phenanthren	85-01-8	Nitrobenzol
p-Xylol	106-42-3	o-Dichlorbenzol
Pyren	129-00-0	Propan
Quintozen	82-68-8	Schwefelkohlenstoff
Toluol	108-88-3	Tetrachlorethen
		Tetrachlormethan
		Tetraethylplumban
		Tetrahydronaphthalin
		Trichloressigsäure
		Trichlorethen
		Vinylacetat
		Vinylchlorid
		1,2-Chlornitrobenzol**
		1,3-Chlornitrobenzol**
		1,4-Chlornitrobenzol**
		2,4,5-Trichlorphenoxy- essigsäure**
		3,3'-Dichlorbenzidin
		Bentazon**
		Chlorparaffine C <sub>14-17</sub> mittel
		Chlorparaffine C <sub>20-30</sub> lang
		Fenthion**
		Fluorescinsäure
		Parathion-Methyl**
		Perylen
		Triphenylzinnhydroxid
		88-73-3
		121-73-3
		100-00-5
		93-76-5
		91-94-1
		25057-89-0
		85535-85-9
		(1)
		55-38-9
		144-49-0
		298-00-00
		198-55-0
		76-87-9
		<b>Liste der BUA-Vorschläge zu POP's</b>
		Chlorparaffine C <sub>10-13</sub> kurz
		Diisobutylphthalat
		85535-84-8
		84-69-5
		<b>Nordum Messungen</b>
		DDD
		72-54-8
		<b>WaBoLu-Bericht 10/96</b>
		2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC)
		3-Methyl-4-nitrophenol
		3-Nitrophenol
		4-Methyl-2-nitrophenol
		Dinoseb
		534-52-1
		2581-34-2
		554-84-7
		119-33-5
		88-85-7
		Atrazin
		Dichloressigsäure
		Diuron
		Metoxuron
		Simazin
		1912-24-9
		79-43-6
		330-54-1
		122-34-9
		<b>Ammerkungen:</b>
		1) Alkane, C <sub>18-25</sub> : Chlor: 85535-86-0
		* Dieser Stoff wurde durch Ausarbeitungen des BUA als nicht prioritär für die Atmo- sphäre identifiziert, aber trotzdem mitge- führt
		** geringe Priorität der Englandliste, aber Daten liegen vor

### Stoffe mit Datenlücken

Um die Relevanz von Stoffen für den Boden beurteilen zu können, müssen bestimmte Daten vorliegen. Für 26 Stoffe ist dies nicht der Fall. Von diesen Substanzen werden alle die aus der Ausgangsliste entfernt, für die es keine Hinweise zum Vorkommen gibt. Eine Datenrecherche und spätere Überprüfung bezüglich der Relevanz für den Boden wird empfohlen.

Einige der 26 Stoffe mit Datenlücke wurden in Regenwasserproben, Grund- und Bodensickerwasser gefunden. Sie sind daher für den Boden relevant (WaBoLu, 1996) und verbleiben in der Ausgangsliste.

#### **Tabelle 5a:** 26 Stoffe mit Datenlücke

##### Stoffname

3-Methyl-4-nitrophenol  
 3-Nitrophenol  
 4-Methyl-2-nitrophenol  
 Acenaphthylen  
 Benzo(b)fluoranthen  
 Benzo(g,h,i)perylene  
 Benzo(k)fluoranthen  
 Chlordan  
 Chrysen  
 Dichloressigsäure  
 Dinoseb (4,6-Dinitro-2-(1-methylpropylphenol))  
 Endrin  
 Fluoroessigsäure  
 Heptachlor  
 Hexabrombiphenyl  
 Indeno(1,2,3)pyren  
 Metoxuron  
 Mirex  
 Nitrofen  
 PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180  
 Quintozen

#### **Tabelle 5b:** Stoffe mit Datenlücken, aber im Boden nachgewiesen

##### Stoffname

3-Methyl-4-nitrophenol  
 3-Nitrophenol  
 4-Methyl-2-nitrophenol  
 Dichloressigsäure  
 Dinoseb:  
 4,6-Dinitro-2-(1-methylpropylphenol)  
 Metoxuron

Für diese Stoffe wird eine weitergehende Datenrecherche bevorzugt empfohlen.

## B4 Auswahlverfahren

Ausgehend von der reduzierten Ausgangsliste wurden die Stoffe in Gruppen aufgeteilt:

- Gruppe I: Stoffe, die in der Geosphäre gefunden wurden
- Gruppe II: Stoffe, die in der Atmosphäre gefunden wurden
- Gruppe III: Stoffe, zu denen keine Information zum Vorkommen in Luft und Boden vorliegt.

### **B4.1 Gruppe I: Stoffe, die in der Geosphäre gefunden wurden**

In dieser Gruppe sind insgesamt 93 Stoffe enthalten. Ausgeschlossen wurden Stoffe, die entweder biologisch leicht abbaubar sind, oder deren Halbwertszeit für den biologischen und abiotischen Abbau im Boden nicht dem POP-Kriterium entsprechen (Halbwertszeit < 180 Tage).

Damit verbleiben 83 Stoffe in der Liste. Diese Stoffe werden, in Anlehnung an die Volatilitäts-Kriterien von Blume und Ahlsdorf (1993), in 4 Gruppen eingeteilt. Die vierte Gruppe enthält Stoffe mit Datenlücken zur Verflüchtigung aus Boden.

- Gruppe IA: Stoffe mit sehr geringer bis geringer Volatilität aus Boden (20 Stoffe)
- Gruppe IB: Stoffe mit mittlerer Volatilität aus Boden (23 Stoffe)
- Gruppe IC: Stoffe mit hoher Volatilität aus Boden (31 Stoffe)
- Gruppe ID: Stoffe mit Datenlücken bezüglich der Volatilität aus Boden (9 Stoffe)

### **B4.1.1 Gruppe IA**

**Tabelle 6:** Gruppe IA, in der Geosphäre nachgewiesen sehr gering bis gering volatil

#### **Stoffname**

1,4-Dioxan  
 2,4-Dichlorphenol  
 2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC)  
 2-Nitrophenol  
 3,3-Dichlorbenzidin  
 3-Chlorphenol  
 4-Chlorphenol  
 4-Nitrophenol  
 Atrazin  
 Benzo(a)pyren  
 beta-HCH  
 Di- 2-(ethylhexyl) phthalat  
 Dibenz(a,h)anthracen  
 Dibutylphthalat  
 Diethylphthalat  
 Lindan  
 Monochloressigsäure  
 Nonylphenol, techn.  
 Pentachlorphenol  
 Trichloressigsäure

**Tabelle 6b:** aus IA ausgeschlossen

#### **Stoffname**

1,4-Dioxan  
 2,4-Dichlorphenol  
 3,3-Dichlorbenzidin  
 3-Chlorphenol  
 4-Nitrophenol  
 Nonylphenol, techn.  
 Pentachlorphenol

## Begründung für den Ausschluss der Substanzen

### 1,4-Dioxan

Dioxan ist wegen der niedrigen Henry-Konstante, die die Flüchtigkeit aus der Bodenlösung beschreibt, als sehr gering volatil anzusehen. Es ist dabei aber, entsprechend dem n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizienten, hoch mobil.

Nach Wania und Mackay (1996) unterliegt dieser Stoff einer weltweiten atmosphärischen Verbreitung. Unterstützt wird diese Annahme durch die Literaturdaten zum Vorkommen, die vorwiegend im Grundwasser, teilweise im Bereich von Deponien, gemessen wurden. Die Modellrechnung zum Verteilungsverhalten nach Mackay Level I sagt für das Kompartiment Boden einen Anteil von 0,1% vorher.

### 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol und 2,4-Dichlorphenol

Für 3- und 4-Chlorphenol liegen keine Daten zum Vorkommen in der Luft vor. Umwelteinträge entstehen überwiegend durch Chlorbleiche und Chlorung, die in der Bundesrepublik nicht mehr eingesetzt werden. Einträge dieser Stoffe erfolgen daher, wenn überhaupt, zunächst in die Hydrosphäre. Wegen der physikalisch-chemischen Eigenschaften sind diese Stoffe wenig flüchtig aus wässriger Lösung, daher ist ein Übergang in die Luft wenig wahrscheinlich.

Nach dem n-Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizienten sind die drei Chlorphenole hoch mobil, eine bevorzugte Deposition wird für polare Breiten vorhergesagt.

Für 2,4-Dichlorphenol gibt es nur sehr wenige Informationen zum Vorkommen in der Luft.

2,4-Dichlorphenol ist vermutlich im Boden vorhanden, da es Metabolit von Pflanzenschutzmitteln wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure ist.

Da 4-Chlorphenol und 2,4-Dichlorphenol Abbauprodukte von Pflanzenschutzwirkstoffen sind, könnte ein eventueller atmosphärischer Transport dieser Pflanzenschutzmittel (z. B. bei der Ausbringung) zur Bildung der oben genannten Chlorphenole im Boden führen. Dies ist vermutlich eher von lokaler Bedeutung bei der Anwendung der Stoffe. Daher werden die drei Chlorphenole vorerst zurückgestellt.

## PCP

Pentachlorphenol wird in der Bundesrepublik nicht mehr hergestellt, kann aber durch Produkte, die mit PCP behandelt wurden wieder importiert werden. Wegen der physikalisch-chemischen Eigenschaften, die entsprechend der Henry-Konstante eine geringe Flüchtigkeit vorhersagen, erscheint ein Ferntransport von PCP selbst als wenig wahrscheinlich. PCP ist allerdings Abbauprodukt von Hexachlorbenzol und Lindan und könnte durch atmosphärischen Transport dieser Stoffe und deren Abbau in den Boden gelangen. Da Hexachlorbenzol und Lindan in der Bundesrepublik nicht mehr angewendet werden, erscheint PCP nicht als für den Lufttransport prioritär. Entsprechend dem n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizienten wird eine rasche Deposition nahe der Quelle vorhergesagt.

### 3,3 -Dichlorbenzidin

Dieser Stoff wird in der Bundesrepublik nicht mehr produziert und war ein typisches Zwischenprodukt vor allem für Farbpigmente. Die Halbwertszeit in der Atmosphäre wird mit etwa 2 Stunden abgeschätzt, Messwerte liegen nicht vor. Nach Wania und Mackay wird eine rasche Deposition nahe der Quelle vorhergesagt. Daher wird 3,3'-Dichlorbenzidin gestrichen.

### Nonylphenol

Nonylphenol dient zum überwiegenden Teil als Vorstufe zu Tensiden (APEO-Tenside).

Aus diesen Tensiden entsteht Nonylphenol durch aeroben Abbau in Kläranlagen und Gewässern erneuert. Es besteht allerdings eine Selbstverpflichtung der Industrie, APEO-Tenside nicht mehr in Wasch- und Reinigungsmitteln für den privaten Gebrauch zu verwenden.

Einträge erfolgen daher direkt in die Hydrosphäre. Allenfalls bei Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, die als Zusatzstoff Nonylphenol enthalten, ist ein örtlich begrenzter Transport in der Luft denkbar. Grundlage für diese Bewertung ist der BUA-Bericht 13 (1988). Über das aktuelle Verwendungsmuster liegen keine Informationen vor.

Damit verbleiben 13 Stoffe in engerer Auswahl, die sich in 6 Gruppen gliedern lassen

**Tabelle 7:** Klassifizierung der Stoffe mit sehr geringer bis geringer Volatilität aus Boden

Phthalate	Chloressigsäuren	Lindan und Metabolite	Nitrophenole	PAK	Pflanzenschutzmittel
DEHP (Q)	Trichloressigsäure	(P) Lindan	(P) 2-Nitrophenol	(A) Benzo(a)-pyren	(Q) Atrazin und Metabolite (Q)
DEP (P)	Monochloressigsäure	(k. A.) ss-HCH	(M) 4-Nitrophenol	(M) Dibenz(a,h)anthracen	(k.A.)
DBP (M)			DNOC	(M)	

Erläuterung der Kürzel in Klammern:

A: keine Deposition, weltweite atmosphärische Verbreitung

P: bevorzugte Deposition in polaren Breiten

M: bevorzugte Deposition in mittleren Breiten

Q: rasche Deposition nahe der Quelle

k. A.: keine Angaben

Es ist fraglich, ob die hier aufgeführten *Pflanzenschutzmittel* (Atrazin und Metabolite) in ein regelmäßiges Depositionsmessprogramm aufgenommen werden sollten. Die Stoffe werden (WaBoLu, 1996) nicht regelmäßig, sondern eher selten nachgewiesen. Der Nachweis erfolgt eher im Bestands- als im Freilandregen (Bestandsregen enthält vermehrt Substanzen, die sich durch trockene Deposition auf den Pflanzen gesammelt haben).

In längerfristigen Messprogrammen (Nordum, LfU, 1997) wurde *Dibenz(a,h)anthracen* in keiner Probe nachgewiesen, obwohl Daten zum Vorkommen in Luft und Niederschlag vorliegen (Rippen). Daher sollte *Benzo(a)pyren* von den beiden PAK die höhere Priorität erhalten.

Für *DEP* liegen keine Informationen zum biologischen Abbau vor, die experimentellen Aussagen zu Dibutylphthalat sind keine Test auf leichte Abbaubarkeit. Da das homologe Diisobutylphthalat leicht biologisch abbaubar ist, sollte näher geprüft werden, ob diese Stoffe für den Boden prioritär sind (Auswertung einer Literaturrecherche).

#### B4.1.2 Gruppe IB

Durch „Expert-judgements“ lassen sich 5 Stoffe ausschließen. Damit verbleiben 18 Stoffe, gegliedert in 5 Gruppen.

#### Begründung für den Ausschluss der Substanzen

##### *N,N*-Diethylanilin

*N,N*-Diethylanilin ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Farbstoffen. Für diesen Stoff liegen keine Daten zum Vorkommen in Luft und Boden vor. Die Modellrechnung für die Verteilung des Stoffes auf die Kompartimente ergibt für den Boden keinen Anteil. Nach Wania und Mackay wird eine weltweite atmo-

**Tabelle 8:** Gruppe IB: Stoffe mit mittlerer Volatilität aus Boden

Stoffname	Stoffname
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	Crotonaldehyd
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	DDT
2-Chlorphenol	Dieldrin
2-Methylnaphthalin	Diethylether
Acenaphthen	Fluoranthren
Acrolein	Fluoren
Acrylnitril	<i>N,N</i> -Diethylanilin
alpha-HCH	<i>N</i> -Ethylanilin
Anthracen	Perylen
Benzo(a)anthracen	Phenanthren
Chlorparaffine C <sub>10-13</sub> , kurz	Pyren

sphärische Verbreitung vorhergesagt. Daher wird dieser Stoff als nicht relevant für den Boden angesehen.

### ***N-Ethylanilin***

N-Ethylanilin ist ein industrielles Zwischenprodukt. Es liegen keine Daten zum Vorkommen von N-Ethylanilin in der Luft und im Boden vor. Lediglich in Gewässern und Sedimenten wurde N-Ethylanilin gefunden. Hohe Mobilität und weltweite Verbreitung wird vorhergesagt.

### **2-Chlorphenol**

Für 2-Chlorphenol liegen keine Daten zum Vorkommen in der Luft vor. Umwelteinträge entstehen überwiegend durch Chlorbleiche und Chlorung von Trinkwasser, die in der Bundesrepublik nicht mehr zum Einsatz kommen. Einträge dieser Stoffe erfolgen daher zunächst in die Hydrosphäre. Wegen der physikalisch-chemischen Eigenschaften ist dieser Stoff wenig flüchtig aus wässriger Lösung. Daher ist ein Übergang in die Luft wenig wahrscheinlich.

Nach dem n-Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizienten ist 2-Chlorphenol hoch mobil und keine Deposition, sondern weltweite atmosphärische Verbreitung wird vorhergesagt

### ***Diethylether***

In der Literatur wird Diethylether im Grundwasser im Bereich von Altlasten gefunden. Die Modellrechnung für die Verteilung des Stoffes auf die Kompartimente mit einem prozentualen Anteil in Boden von 0,7 % und der n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient lassen keine relevante Deposition vermuten.

### ***Acrylnitril***

Obwohl Acrylnitril in der Luft gefunden wurde, und in sehr hohen Mengen produziert wird (bis zu 10000 t/a) gibt es im BUA-Bericht nur eine Angabe zum Vorkommen im Boden an einem industriellen Standort im Bereich der Nachweisgrenze. Die Mackay Level I-Modellrechnung liefert für das Umweltkompartiment Boden einen prozentualen Anteil von 0,1 %. Weiterhin ist in Anlehnung an Wania und Mackay (1996) mit keiner Deposition, sondern Verteilung in der Atmosphäre zu rechnen. Dort wird Acrylnitril mit einer Halbwertszeit von 3,5 bis 5 Stunden durch OH-Radikale abgebaut.

**Tabelle 9:** Klassifizierung der 18 verbleibenden Stoffe mittlerer Volatilität aus Boden

PAK	Dioxine / Furane	aliphatische Aldehyde	Pestizide	Chlorparaffine
1-Methylnaphthalin	(A) 2,3,7,8-TCDD	(M) Acrolein	(A) DDT	(M) kurzkettige, C <sub>10-13</sub> (Q)
2-Methylnaphthalin	(A) 2,3,7,8-TCDF	(M) Crotonaldehyd	(A) Dieldrin	(A)
Acenaphthen	(P)		α-HCH	(k.A.)
Anthracen	(P)			
Fluoren	(P)			
Perylen	(P)			
Phenanthren	(P)			
Benzo(a)anthracen	(M)			
Fluoranthen	(M)			
Pyren	(M)			

Erläuterung der Kürzel in Klammern:

A: keine Deposition, weltweite atmosphärische Verbreitung

P: bevorzugte Deposition in polaren Breiten

M: bevorzugte Deposition in mittleren Breiten

Q: rasche Deposition nahe der Quelle

k. A: keine Angaben

Im Nordum-Messprogramm (LfU, 1997) wurde *Dieldrin* in keiner Probe nachgewiesen.

Zusammengenommen mit der Vorhersage einer weltweiten atmosphärischen Verbreitung, ist *Dieldrin* als nicht prioritär anzusehen.

Dagegen waren *Phenanthren*, *Fluoranthen* und *Pyren* die Hauptkomponenten der Nassdeposition. Diese Stoffe sind als *prioritär* anzusehen.

Es gibt Hinweise darauf, dass *Crotonaldehyd* und *Acrolein* mit der organischen Substanz im Boden chemische Reaktionen eingehen (BUA-Bericht Nr. 98, 1992 und 157, 1994). Die Chemosorption von *Acrolein* ist irreversibel. Daher ist nicht zu erwarten, dass sich diese Stoffe im Boden nachweisen lassen. Vermutlich werden sie in die organische Substanz eingebaut.

**B4.1.3 Gruppe IC**

Alle Stoffe dieser Gruppe wurden auch in Luft nachgewiesen. Davon sind 12 leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe, 6 chlorierte Aromaten, 3 BTX-Aromaten, aromatische 2-Ringverbindungen und 3 Flüssiggasbestandteile. Schwefelkohlenstoff wird in der folgenden Tabelle nicht aufgeführt, da es auch natürlich im Boden gebildet wird und hoch volatil ist.

Auch Chloroform wird im Boden gebildet und nachgewiesen. Es ist fraglich, ob man seine Bildung im Boden als natürlich Quelle ansehen kann, da es vermutlich ein Metabolit von Trichloressigsäure und damit nicht natürlichen Ursprungs ist.

Bis auf 3 Ausnahmen wird für alle Stoffe nach Wania und Mackay (1996) eine weltweite atmosphärische Verbreitung vorhergesagt. Diese kommen daher überwiegend in der Atmosphäre vor, sind also im Boden nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen vorhanden (vgl. WaBoLu, 1996). Daher werden diese Stoffe ausgeschieden. Bodenrelevant sind jedoch die atmosphärischen Abbauprodukte, wie halogenierte Essigsäuren und Nitro/ Methylnitrophenole.

**Tabelle 10:** Stoffe mit hoher Volatilität aus Boden

Stoffname	Stoffname
1,1,1-Trichlorethan	Hexachlorbutadien
1,2,4-Trichlorbenzol	Hexachlorethan
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	Isobutan
1,2-Dibromethan	m-Dichlorbenzol
1,2-Dichlorethan	Octachlordibenzo-p-dioxin
1,2-Dichlorpropan	o-Dichlorbenzol
1,3,5-Trichlorbenzol	o-Xylol
Aldrin	Propan
Biphenyl	Schwefelkohlenstoff
Butan	Tetrachlorethen
Chlorethan	Tetrachlormethan
Chloroform	Tetrahydronaphthalin
DDE	Toluol
Dichlormethan	Trichlorethen
Ethylbenzol	Vinylchlorid
Hexachlorbenzol	

Die 3 verbleibenden Stoffe sind typische POPs: Aldrin, DDE und Octachlordibenzodioxin. Wobei für die ersten beiden Stoffe bevorzugte Deposition in polaren

**Tabelle 11:** Klassifizierung der 27 verbleibenden Stoffe hoher Volatilität aus Boden

halogenierte Kohlenwasserstoffe	chlorierte Aromaten	aromatische 2-Ringverbindungen	BTX-Aromaten	Flüssiggas-Bestandteile
1,1,1-Trichlorethan	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	Biphenyl	Ethylbenzol	Butan
1,2-Dibromethan	1,2,4-Trichlorbenzol	Tetrahydronaphthalin	Toluol	Isobutan
1,2-Dichlorethan	1,3,5-Trichlorbenzol		Xylol	Propan
1,2-Dichlorpropan	1,2-Dichlorbenzol			
Chlorethan	1,3-Dichlorbenzol			
Chloroform	Hexachlorbenzol			
Dichlormethan				
Hexachlorbutadien				
Hexachlorethan				
Tetrachlorethen				
Tetrachlormethan				
Trichlorethen				
Vinylchlorid				

Breiten, für den dritten Stoff in mittleren Breiten vorhergesagt wird. Aldrin wurde allerdings im Nordum-Messprogramm nicht gefunden.

#### B4.1.4 Gruppe ID

**Tabelle 12:** Stoffe mit Datenlücken zur Volatilität

##### Stoffname

DDD

Dicarbonsäuregemisch C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>

Diuron

Octachlordibenzofuran

Simazin

##### Stoffe, für die keine Daten zum

##### Vorkommen in Luft vorliegen

2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure

Chlorparaffine C<sub>14-17</sub> mittel

Chlorparaffine C<sub>20-30</sub> lang

Triphenylzinnhydroxid

Davon entfallen folgende Stoffe aufgrund des „Expert-judgement“:

Triphenylzinnhydroxid, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure.

#### Begründung für den Ausschluss der Substanzen

##### Triphenylzinnhydroxid

Triphenylzinnhydroxid wird als Fungizid in der Landwirtschaft verwendet. Die Produktionsmenge beträgt für die Bundesrepublik weniger als 1000 t/a (Rippen 1990).

Über aktuelle Anwendungsmengen und ob dieser Stoff zur Zeit zugelassen ist, liegen keine Informationen vor. Pflanzenschutzmittel werden nach WaBoLu, 1996 eher selten und wenn, dann als Konzentrationsspitzen nachgewiesen.

Wegen seiner Struktur wird kein weiter Transport über die Atmosphäre erwartet.

#### 2,4,5-T

Dieser Stoff wird in der Bundesrepublik nicht mehr angewendet. Da eine rasche Deposition nahe der Quelle vorhergesagt wird, ist dieser Stoff wahrscheinlich nicht relevant für den Lufttransport.

#### Anmerkungen zu weiteren Stoffen aus Tabelle 13:

##### OCDF und DDD

Bei diesen Stoffen handelt es sich um typische POPs. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften den bereits diskutierten, strukturell verwandten Stoffen DDT, DDE, 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF und OCDD. Alle diese Substanzen sind mittel- bis hochvolatil aus dem Boden. Bevorzugte Deposition wird nach Wania und Mackay für mittlere Breiten vorhergesagt. Ausnahme ist DDE mit einer vorhergesagten Deposition für polare Breiten.

Die Bodensorption ist sehr stark.

##### Chlorparaffine C<sub>14-17</sub> mittel und Chlorparaffine C<sub>20-30</sub> lang

Kurzkettige Chlorparaffine sind in Gruppe IA als prioritär identifiziert worden. Die mittel- und langkettigen Homologen sind noch weniger flüchtig. Chlorparaffine werden in vergleichsweise hohen Mengen eingesetzt (der Verbrauch für das Jahr 1991 wird in der Bundesrepublik mit 15000 t/a angegeben). Sie werden ohne chemische Umsetzung beispielsweise als Weichmacher, Bindemittel und Additiv für Dichtmassen verwendet. Aus entsprechenden Produkten können Chlorparaffine freigesetzt werden (BUA-Bericht Nr. 93, 1992).

##### Dicarbonsäuregemisch

Das Gemisch kommt in vergleichsweise sehr hohen Mengen in die Umwelt, ist aber auch ein natürliches Stoffwechselprodukt. Der Kfz-Verkehr ist Ursache hoher Einträge in die Atmosphäre. Um eine genauere Analyse der Relevanz für den Boden durchzuführen, wäre eine umfangreichere Recherche und anschließende Modellierung der Einträge in den Boden erforderlich.

### **Simazin und Diuron**

Auch hier ist zu bedenken ist, ob diese aufgeführten Pflanzenschutzmittel im LfU-Vorhaben gemessen werden sollten. Sie werden (WaBoLu, 1996) nicht regelmäßig, sondern eher selten nachgewiesen und zwar mehr im Bestands- als im Freilandregen (Bestandsregen enthält vermehrt Substanzen, die sich durch trockene Deposition auf den Pflanzen gesammelt haben).

### **B4.2 Gruppe II**

Gruppe II beinhaltet Stoffe, die in der Atmosphäre gefunden wurden bzw. deren Vorkommen in der Atmosphäre wahrscheinlich ist, für die aber keine Daten zum Vorkommen im Boden vorliegen.

**Tabelle 13:** Stoffe, die wahrscheinlich in der Atmosphäre vorkommen

#### **Stoffname**

1,2-Propylenoxid  
1,3,5-Trimethylbenzol  
Chlorbenzol  
Ethylenoxid  
m-Nitrotoluol  
Nitrobenzol  
Tetraethylplumban

1,2-Propylenoxid, Ethylenoxid und Tetraethylplumban können aufgrund des Expert judgements ausgeschlossen werden.

### **Begründung für den Ausschluss der Substanzen**

#### **1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid**

Die beiden Substanzen sind wegen ihrer Halbwertszeit von 12,9 bzw. 12-14 Tagen bezüglich Hydrolyse und abiotischem Abbau durch Nucleophile nicht lange in der Bodenlösung beständig. Gegebenenfalls sind auch Umsetzungen insbesondere mit der organischen Substanz des Bodens denkbar, die zu Ester oder Etherbindungen führen sollten. Da die Volatilität aus Boden nach Blume und Ahlsdorf (1993) als hoch eingestuft wird und der n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient keine Deposition vorhersagt, werden 1,2-

Propylenoxid und Ethylenoxid als nicht relevant angesehen

#### **Tetraethylplumban (TEL)**

Dieser Stoff selbst stellt vermutlich keinen relevanten Luftschadstoff für den Boden dar.

Tetraethylplumban wird relativ rasch über polare Zwischenstufen zum zweiwertigen Blei abgebaut, das sich allerdings im Boden im A-Horizont anreichert. TEL als Kraftstoffzusatz ist in der Bundesrepublik nicht mehr im Umlauf. Die Angaben zur atmosphärischen Halbwertszeit sind widersprüchlich und lassen wenig Aussagen über einen Ferntransport in der Atmosphäre zu.

#### **Anmerkungen zu den verbleibenden Stoffen:**

##### **Chlorbenzol und 1,3,5-Trimethylbenzol**

Beide Substanzen sind hoch-volatil, eine weltweite atmosphärische Verbreitung wird vermutet. Diese Stoffe entsprechen den in Tabelle 11 unter Gruppe IC genannten chlorierten Aromaten und sind vermutlich nicht prioritär.

##### **Nitrobenzol und m-Nitrotoluol**

Es fehlen Angaben darüber, ob die Substanzen möglicherweise Metaboliten von BTX-Stoffen sind und in der Atmosphäre Relevanz besitzen. Dazu wäre eine umfangreichere Recherche erforderlich.

Lediglich Nitrobenzol und Nitrotoluol sind von den Stoffen der Gruppe II relevant.

### B4.3 Gruppe III

**Tabelle 14:** Stoffe mit Datenlücken zum Vorkommen in der Luft und im Boden

#### Stoffname

2-Chlor-4-nitroanilin\*

Bentazon

Fenthion

Parathion-Methyl

1,2-Chlornitrobenzol

1,3-Chlornitrobenzol

1,4-Chlornitrobenzol

Endosulfan

\* Dieser Stoff wurde durch Ausarbeitungen des BUA als nicht prioritär für die Atmosphäre identifiziert, aber trotzdem mitgeführt

#### Anmerkungen zu den Stoffen:

##### 1,2-, 1,3- und 1,4-Chlornitrobenzol

Diese Stoffe sind in der Bundesrepublik als Luftschadstoffe nicht relevant, da sie ausschließlich als Zwischenprodukte an einem Standort in der Bundesrepublik hergestellt werden und vergleichsweise geringe Einträge in die Hydrosphäre erfolgen, wo eine Festlegung im Sediment vermutet wird.

##### **Fenthion, Parathion-Methyl und Bentazon**

Diese Pestizide sind zwar in der Bundesrepublik zugelassen und in der POP-Liste aus Großbritannien genannt, zur Beurteilung der Relevanz eines luftbürtigen Eintrags in den Boden wären Angaben zu den Anwendungsmengen, physikalisch-chemischen Eigenschaften und Abbaudaten und damit eine umfangreichere Recherche erforderlich.

##### **Endosulfan**

Endosulfan ist ein typischer Vertreter der POPs. Entsprechend dem n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizienten ist eine weltweite atmosphärische Verbreitung zu erwarten. Ob Messungen in der Bundesrepublik in Luft, Niederschlag und Boden zu Umweltkonzentrationen vorliegen, ist nicht bekannt. Zur Ermittlung weiterer Daten ist eine Literaturrecherche erforderlich.

##### **2-Chlor-4-nitroanilin**

Ist kein Luftschadstoff und besitzt daher keine Relevanz für die Untersuchung. Dieser Stoff wurde trotzdem in den Listen mitgeführt. Nach Wania und Mackay (1996) wäre für diesen Stoff eine rasche Deposition an der Quelle zu erwarten, nach Blume und Ahlsdorf (1993) wäre dieser Stoff sehr gering volatil.

Zusammenfassend ergibt sich, dass von den Stoffen aus dieser Gruppe allenfalls die Pflanzenschutzmittel eine gewisse Relevanz besitzen, die Flüchtigkeit dieser Stoffe (Fenthion, Parathion-Methyl, Bentazon und Endosulfan) aus dem Boden ist sehr gering, die Bodensorption ist mittel bis sehr stark. Eine weitere Aussage zur Priorität dieser Stoffe ist wegen der weitgehenden Datenlücken nicht möglich. Dies würde eine umfangreichere Recherche erfordern.

## B5 Verteilungsverhalten in Boden und Luft

### B5.1 Verteilungsverhalten zwischen Boden und Bodenlösung

Für eine große Zahl von Stoffen wurde die Tendenz zur Bodensorption nach Blume und Ahlsdorf (1993) abgeschätzt, um die Verteilung zwischen Bodenlösung und Festphase zu charakterisieren. Stoffe, die stark sorbiert werden, haften an der Bodenoberfläche und werden, soweit schwer abbaubar, im Boden angereichert. Stoffe, die wenig sorbieren, können mit dem Sickerwasser zum Grundwasser transportiert werden.

Auch für die Analytik im Boden ist es wichtig zu wissen ob ein Stoff im Boden gelöst oder gebunden vorliegt bzw. in welchem Ausmaß ein Stoff an den Bodenfestkörper gebunden ist. Bei starker Bindung beispielsweise müssten spezielle Aufschlussverfahren zur Anwendung kommen.

Wenn keine experimentellen Daten zur Bodensorption vorlagen, wurde, wie in Kap. 2.2 dargestellt, die Wasserlöslichkeit und der n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient herangezogen, um die Bodensorption abzuschätzen (Kenaga und Goring, 1980).

**Tabelle 15a:** Bodensorption luftbürtiger Stoffe, Gruppe IA-IB (nach Blume und Ahlsdorf 1993)

<b>Gruppe IA: in der Geosphäre nachgewiesen, geringe Volatilität aus Boden</b>	
<b>Phthalate</b>	
Di-2-( ethylhexyl)phthalat	sehr stark
Diethylphthalat	mittel bis hoch
Dibutylphthalat	sehr stark
<b>Chloressigsäuren</b>	
Trichloressigsäure	gering
Monochloressigsäure	sehr gering
<b>Lindan und Metabolite</b>	
Lindan	mittel bis sehr stark
beta-HCH	stark
<b>PAK</b>	
Benzo(a)pyren	sehr stark
Dibenz(a,h)anthracen	sehr stark
<b>Nitrophenole</b>	
2-Nitrophenol	gering bis mittel
2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC)	mittel, Bezug auf Belebtschlamm
<b>Pflanzenschutzmittel</b>	
Atrazin	sehr gering bis mittel, stark
<b>Gruppe IB: in der Geosphäre nachgewiesen, mittlere Volatilität</b>	
<b>PAK</b>	
1-Methylnaphthalin	mittel bis stark
2-Methylnaphthalin	stark bis sehr stark
Acenaphthen	stark
Fluoren	stark
Phenanthren	stark bis sehr stark
Anthracen	sehr stark
Fluoranthen	sehr stark
Pyren	sehr stark
Benzo(a)anthracen	sehr stark
Perylen	sehr stark
<b>Gruppe IB: in der Geosphäre nachgewiesen, mittlere Volatilität aus Boden</b>	
<b>Dioxine/Furane</b>	
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	sehr stark
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	sehr stark
<b>Pestizide</b>	
DDT	sehr stark
Dieldrin	stark bis sehr stark
alpha-HCH	stark
<b>Chlorparaffine</b>	
Chlorparaffine C10-13, kurz	vermutlich sehr stark

**Tabelle 15b:** Bodensorption luftbürtiger Stoffe, Gruppe IC (nach Blume und Ahlsdorf 1993)**Gruppe 1C: in der Geosphäre nachgewiesen hohe Volatilität aus Boden****halogenierte Kohlenwasserstoffe**

Chloroform	sehr gering
Dichlormethan	sehr gering
Vinylchlorid	sehr gering bis gering
Tetrachlormethan	gering bis mittel
Chlorethan	sehr gering
1,2-Dibromethan (Einschlussverbind.)	sehr gering bis gering
Trichlorethen	sehr gering bis gering
Tetrachlorethen	gering
1,2-Dichlorpropan	sehr gering - mittel, sehr hoch
1,1,1-Trichlorethan	sehr gering bis gering
1,2-Dichlorethan	sehr gering
Hexachlorethan	mittel bis sehr stark
Hexachlorbutadien	stark bis sehr stark

**Gruppe 1C: in der Geosphäre nachgewiesen, hohe Volatilität aus Boden****chlorierte Aromaten**

1,3-Dichlorbenzol	gering bis mittel, Sediment: sehr stark
1,3,5-Trichlorbenzol	widersprüchliche Ergebnisse durch QSAR
1,2,4-Trichlorbenzol	stark bis sehr stark
1,2-Dichlorbenzol	stark
Hexachlorbenzol	stark bis sehr stark
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	stark bis sehr stark

**aromatische 2-Ring-Verbindungen**

Biphenyl	stark bis sehr stark
Tetrahydronaphthalin	widersprüchliche Ergebnisse durch QSAR

**BTX-Aromaten**

Ethylbenzol	gering
Toluol	sehr gering bis mittel
o-Xylol	sehr gering bis gering

**Flüsiggasbestandteile**

Butan	mittel
Propan	mittel
Isobutan	mittel

**POPs**

Aldrin	sehr stark
DDE	sehr stark
Octachlordibenzo-p-dioxin	sehr stark

**Tabelle 15c:** Bodensorption luftbürtiger Stoffe, Gruppe ID-III (nach Blume und Ahlsdorf 1993)**Gruppe ID: Stoffe mit Datenlücken zur Volatilität aus Boden**

Dicarbonsäuregemisch C4-C6	sehr gering
Octachlordibenzofuran	sehr stark
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure**	saurer Bereich mittel, basischer Bereich sehr gering
Chlorparaffine C14-17 mittel	mittel bis sehr stark
Chlorparaffine C20-30 lang	vermutlich sehr stark
Diuron	mittel
Simazin	mittel

**Gruppe II: Stoffe, die wahrscheinlich in der Atmosphäre vorkommen**

1,3,5-Trimethylbenzol	mittel bis sehr stark
Chlorbenzol	gering bis mittel
Nitrobenzol	sehr gering bis mittel
m-Nitrotoluol	gering bis mittel

**Gruppe III: Stoffe mit Datenlücken zum Vorkommen in Boden und Luft**

2-Chlor-4-nitroanilin	gering bis mittel
Fenthion**	sehr stark
Parathion-Methyl**	stark
Bentazon**	gering bis stark
1,2-Chlornitrobenzol**	gering bis mittel
1,3-Chlornitrobenzol**	gering bis mittel
1,4-Chlornitrobenzol**	gering bis mittel
Endosulfan	stark bis sehr stark

Die Stoffe der **Gruppe IA** sind in der Geosphäre nachgewiesen worden und besitzen eine geringe Flüchtigkeit aus Boden. Die Bodensorption ist jedoch bei den Stoffen der Gruppe unterschiedlich. Entsprechend der Bodensorption werden Phthalate, Lindan und Metabolite, sowie die polykondensierten Aromaten stark im Boden zurückgehalten, während die Chloressigsäuren hoch mobil sind. Die Nitrophenole befinden sich im mittleren Bereich. Diese Substanzen sind in relativ hohen Konzentrationen im Niederschlag enthalten. Der Abbau der Stoffe im Boden erfolgt nicht schnell.

Alle Stoffe der **Gruppe IB** wurden ebenfalls in der Geosphäre gefunden und besitzen eine starke Bodensorption. Damit werden sie im Oberboden festgehalten, allerdings sind sie stärker flüchtig als die in Gruppe IA aufgeführten Stoffe.

Die Stoffe aus **Gruppe IC** sind als hoch-volatil aus Boden anzusehen. Bis auf die höher halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Aromaten, sowie Biphenyl weisen diese Stoffe eine geringe Bodensorption auf und können, wenn sie in ausreichender Menge in den Boden gelangen und die Verflüchtigung aus unterschiedlichen Gründen nicht zum Tragen kommt, mit dem Sickerwasser bis hin zum Grundwasser transportiert werden. Die als POPs identifizierten Stoffe Aldrin, DDE und Octachlordibenzodioxin weisen eine starke Tendenz zur Bodensorption auf.

**Gruppe ID** enthält Stoffe, für die keine Daten zur Verflüchtigung aus dem Boden vorliegen, Octachlordibenzofuran und die Chlorparaffine werden stark an der Bodenoberfläche zurückgehalten.

Die Stoffe der **Gruppe II** kommen entsprechend dem Auswahlverfahren in der Atmosphäre vor, es wurden aber keine Belege für einen Nachweis im Boden gefunden.

Die Bodensorption deutet darauf hin, dass diese Stoffe sowohl in der Bodenlösung als auch adsorbiert an den Boden vorliegen können.

Von den Stoffen der **Gruppe III** (Stoffe mit Datenlücken zum Vorkommen in Luft und Boden) erscheint lediglich Endosulfan, das stark bis sehr stark an Boden sorbiert wird, als persistenter organischer Schadstoff (POP) relevant zu sein (vergleiche Kapitel B4).

### **B5.2 Verteilung zwischen atmosphärischer Gas- und Partikelphase**

Die Atmosphäre ist keine homogene Gasphase. Die troposphärischen Schwebstoffe haben, nach einer Faustregel, in mäßig verschmutzter Luft etwa dieselbe Oberfläche wie die Grundfläche der Luftsäule von der Erdoberfläche bis zur Tropopause, in der sie enthalten sind.

Luftschadstoffe verteilen sich entsprechend ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften auf Gas- und Partikelphase. Für jede der beiden Phasen gibt es geeignete Methoden der Probenammlung. Es sollte deshalb für die zu bestimmenden Stoffe bekannt sein, ob sie eher gasförmig oder partikulär gebunden vorliegen.

Aussagen über die Verteilung mittel- bis schwerflüchtiger Luftschadstoffe zwischen Gasphase und der Oberfläche von atmosphärischen Partikeln sind mit Hilfe der sogenannten Junge-Formel möglich (siehe Kapitel B2.2.5). Als einzige stoffspezifische Eigenschaft geht in diese Berechnung der Dampfdruck ein. Die Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen ist besser als nach den vereinfachenden Modellannahmen zu erwarten wäre.

In Tabelle 16 sind die Substanzen mit bekanntem Dampfdruck aufgeführt, die merklich auf Aerosolpartikel absorbieren.

**Tabelle 16:** Aerosolgebundener Anteil [%] luftbürtiger Stoffe nach Junge für stark und mittel verschmutzte Luft, Gruppierung nach Kap. 4

Substanz	Dampfdruck	adsorb. Anteil ländl.	/ städt.
<b>aus Gruppe IA: in Geosphäre nachgewiesen, geringe Volatilität aus Boden</b>			
Di-2-(ethylhexyl) phthalat	$< 10 \times 10^{-04}$	$> 1,8$	$> 15$
Dibutylphthalat	0,97	0,002	0,02
beta-HCH	0,000043	30	81
Lindan	0,0029	0,62	5,8
Benzo(a)pyren	$0,7 \times 10^{-6}$	96	99,6
Dibenz(a,h)anthracen	$13 \times 10^{-9}$	99,9	99,9
Pentachlorphenol**	0,005	0,36	3,5
Diethylphthalat	0,243	0,007	0,1
3,3'-Dichlorbenzidin	0,00006	23	75
Atrazin	$0,04 \times 10^{-3}$	31	82
2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC) **	0,0087	0,21	2,0
<b>aus Gruppe IB: in Geosphäre nachgewiesen, mittlere Volatilität aus Boden</b>			
DDT	$25 \times 10^{-6}$	42	88
Diieldrin	0,00036	4,8	33
alpha-HCH	0,0053	0,34	3,3
Acenaphthen	0,31	0,006	0,1
Fluoren	0,096	0,019	0,2
Phenanthren	0,014	0,13	1,3
Fluoranthren	0,0007	2,5	20
Pyren	$8,20 \times 10^{-4}$	2,1	18
Benzo(a)anthracen	$25 \times 10^{-6}$	42	88
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	$1,50 \times 10^{-7}$	99,2	99,9
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	$1,23 \times 10^{-4}$	13	59
Perylen	$10 \times 10^{-6}$	64	94,7
<b>aus Gruppe IC: in Geosphäre nachgewiesen, hohe Volatilität aus Boden</b>			
Hexachlorbenzol	0,00141	1,26	11
Aldrin	0,0031	0,58	5,5
DDE	0,00099	1,8	15,4
Octachlordibenzo-p-dioxin	$8,7 \times 10^{-6}$	67	95,4

Substanz	Dampfdruck	adsorb. Anteil ländl.	/ städt.
<b>aus Gruppe ID: in Geosphäre nachgewiesen, Datenlücken zur Volatilität aus Boden</b>			
Glutarsäure**	0,017	0,11	1,0
Octachlordibenzofuran	$5 \times 10^{-10}$	99,9	99,9
<b>aus Gruppe ID: in Geosphäre nachgewiesen, Datenlücken zur Volatilität aus Boden, keine Angaben zum Vorkommen in Luft</b>			
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure**	$0,7 \times 10^{-6}$	96	99,6
Chlorparaffine C14-17	$2,3 \times 10^{-3}$	0,79	7,3
Chlorparaffine C20-30	0,0267	0,067	0,7
Simazin	$0,81 \times 10^{-6}$	96	99,5
Diuron	$0,23 \times 10^{-6}$	98,7	99,8
<b>aus Gruppe III: Vorkommen in der Atmosphäre nicht wahrscheinlich,</b>			
2-Chlor-4-nitroanilin	0,00046	3,8	28
Fenthion	0,00037	4,6	33
Parathion-Methyl	0,0013	1,37	12
Bentazon	0,00046	3,8	28
1,3-Chlornitrobenzol	1,2	0,001	0,01
Endosulfan	0,001	1,8	15
<b>nicht relevant wegen leichter Abbaubarkeit</b>			
Diisobutylphthalat	0,011	0,16	1,6

\*\* polare Substanzen, auf die das Verfahren nur mit Vorbehalt anwendbar ist

Folgende Stoffe werden (abgeschätzter Dampfdruck über Strukturvergleich) vermutlich ebenfalls an Aerosole absorbiert:

DDD / höhere PCBs / höhere PAKs

In der Tabelle sind Verbindungen aufgeführt, für die der Dampfdruck bekannt ist und die zu einem merklichen Anteil an Aerosole absorbiert sind. Für folgende Verbindungen wurden keine Angaben zum Dampfdruck gefunden:

Hexabrombiphenyl, Heptachlor, Mirex, Nitrofen, Acenaphthylen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Indeno-(1,2,3)pyren, PCBs, Quintozen, Fluoressigsäure, Chlorparaffine C10-13, kurz, DDD, 3-Methyl-4-nitrophenol, 4-Methyl-2-nitrophenol, 3-Nitrophenol, Dinoseb, Metoxuron

Der partikulär gebundene Anteil einer Substanz mit einem Dampfdruck in der entsprechenden Größenordnung hängt vom Verschmutzungsgrad der Atmosphäre ab. Je größer die Gesamtoberfläche von Staub- und Schmutzteilchen in der Luft, desto größer ist der Anteil der Substanz, der an diese Oberfläche gebunden ist und desto geringer ist der gasförmige Anteil. Nur Stoffe mit einem Dampfdruck unterhalb von etwa  $10^{-3}$  Pa (abhängig vom Verschmutzungsgrad der Atmosphäre) sind merklich auf Aerosolpartikel absorbiert.

Die Herkunft bzw. der Verschmutzungsgrad der untersuchten Luft beeinflusst die Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase. Organische Substanzen in Luft aus Ballungsräumen (erhöhte Menge an Aerosolen) sind zu einem größeren Anteil an Aerosole gebunden als dies bei Luft aus ländlichen Gebieten der Fall ist.

Der absorbierte Bruchteil ist in der Tabelle für zwei Aerosoldichten wiedergegeben:

Verschmutzt („polluted“, „urban“)	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
Mittlerer ländlich („rural“)	Verschmutzungsgrad, $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

Zum Vergleich, in den „Technical Guidance Documents“ (Altstoffbearbeitung im Rahmen der EU) wird folgende Aerosoloberfläche pro Volumen (Verschmutzungsgrad) verwendet:

$$5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

## B6 Diskussion

Die vorläufige Liste von LfU/UBA aus dem Tagungsband „Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden“ (LfU, 1997) wurde um Stoffe aus verschiedenen Chemikalienlisten<sup>5</sup> fortgeschrieben und einem Auswahlverfahren unterworfen. Danach werden Stoffe ausgeschlossen, die in der Atmosphäre schnell abgebaut werden oder biologisch bzw. abiotisch gut abbaubar sind. Auch Stoffe mit gravierenden Datenlücken wurden zunächst ausgeschlossen. Zur Beurteilung dieser Stoffe ist eine weitere Datenrecherche erforderlich. (Vgl. Tabelle 6).

Auf der Grundlage von Literaturdaten zum Vorkommen in der Umwelt wurden diese Stoffe in drei Gruppen eingeteilt: Stoffe, die in der Geosphäre gefunden wurden (**Gruppe I**), Stoffe, die wahrscheinlich in der Atmosphäre vorkommen (**Gruppe II**) und Stoffe, zu denen keine Daten zum Vorkommen im Boden und in der Luft vorliegen (**Gruppe III**). In **Gruppe II** können 3 Stoffe aufgrund ihrer Reaktivität zurückgestellt werden, 2 Stoffe sind hoch-volatil aus Boden und eine weltweite atmosphärische Verbreitung wird vorhergesagt. Es verbleiben zwei Stoffe, die möglicherweise als BTX-Transformationsprodukte in der Atmosphäre eine Rolle spielen könnten: Nitrobenzol, Nitrotoluol

Zur näheren Beurteilung dieser Stoffe wäre eine weitergehende Recherche erforderlich. Von den Substanzen in **Gruppe III** können 4 Stoffe aufgrund ihres Verwendungsmusters als Luftschadstoffe ausgeschlossen werden. Drei weitere Stoffe, Pflanzenschutzmittel, werden in nationalen POP-Listen genannt. Weitere Daten zur Beurteilung der Relevanz dieser Stoffe liegen nicht vor, wie beispielsweise Anwendungsmengen, Abbaudaten, physikalisch-chemische Eigenschaften. Eine weitere Bearbeitung dieser Stoffe kann daher nicht erfolgen.

Es wird jedoch vermutet, dass Pflanzenschutzmittel nur von lokaler Bedeutung sind und nur im Anwendungsfall in der Luft, in Regen- und Sickerwasser gefunden werden (vgl. WaBoLu, 1996).

Zum verbleibenden Stoff Endosulfan, einem typischen Vertreter der POPs, liegen uns keine Umweltdaten aus der Bundesrepublik vor. Eine Datenrecherche wäre erforderlich, um die Relevanz dieses Stoffes zu beurteilen.

In **Gruppe I** sind alle Stoffe enthalten, die in der Geosphäre vorkommen. Da aus der Luft eingetragene Schadstoffe nur dann Relevanz für den Boden besitzen, wenn diese nicht sogleich wieder verdampfen, wurden die verbleibenden Stoffe zum einen in Gruppen unterschiedlicher Flüchtigkeit aus Boden gegliedert, andererseits wurde auf der Grundlage des n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizienten deren Tendenz zur Deposition auf lipophilen Oberflächen abgeschätzt. Der n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient wird als Kriterium für den globalen Ferntransport persistenter Stoffe angesehen.

Auch in diesem Bearbeitungsschritt ergaben sich deutliche Datenlücken. Entsprechende Stoffe wurden in **Gruppe ID** zusammengefasst. Zwei Stoffe konnten entsprechend ihres Verwendungsmusters ausgeschlossen werden. Die Stoffe OCDF, DDD, Chlorparaffine C<sub>14-17</sub> mittel und Chlorparaffine C<sub>20-30</sub> lang sind ähnlich wie strukturchemisch verwandte Stoffe zu beurteilen. Zwei Stoffe sind Pflanzenschutzmittel. Für sie gilt das gleiche wie für die Gruppe III-Stoffe. Sie werden nicht regelmäßig nachgewiesen, sondern lediglich in Konzentrationsspitzen gemessen (vgl. WaBoLu, 1996). Es verbleibt das Dicarbonsäuregemisch, das durch Verbrennungsprozesse und durch den Kfz-Verkehr in großen Mengen in die Umwelt gelangt. Die Relevanz dieses Stoffgemisches für den Boden lässt sich erst nach einer umfangreichen Recherche und Modellierung der Umwelteinträge und Umweltkonzentrationen ermitteln. Als prioritär für den Boden sind die Stoffe der **Gruppe IA** anzusehen. Diese Stoffe sind aus Boden sehr gering bis gering volatil, sodass die eingetragenen Stoffe sich nicht sofort wieder verflüchtigen. Wegen des Verwendungsmusters und nach näherer Analyse der Datenlage werden 7 Stoffe ausgeschlossen. Es verbleiben 13 Stoffe, aus 6 Gruppen: Phthalate, Chloressigsäuren, Nitrophenole, PAK, Lindan

<sup>5</sup> Potentielle und nachgewiesene Luftschadstoffe, POPs, im Niederschlag bzw. Boden nachgewiesene Stoffe.

und Metabolite, sowie Atrazin und Metabolite. Die Chloressigsäuren sind nach den vorliegenden Daten überwiegend in der Bodenlösung vorhanden, die Nitrophenole werden im Boden mäßig sorbiert, sodass sie sowohl für die Bodenlösung als auch für den Boden selbst Relevanz besitzen. Die übrigen Stoffe werden im Boden stark zurückgehalten und können sich anreichern. Da Dibenz(a)anthracen in einem längerfristigen Messprogrammen (Nordum) nicht nachgewiesen wurde, erhält Benzo(a)pyren die höhere Priorität. Die Phthalate DEP und DBP besitzen einen vermutlich nicht zu vernachlässigenden biologischen Abbau, der allerdings in den vorliegenden Daten nicht belegt ist. Daher wird empfohlen, zunächst eine Recherche dazu durchzuführen, um die mögliche Anreicherung im Boden abzuklären.

Bezüglich Atrazin und seiner Metabolite sei angemerkt, dass diese in Messprogrammen nicht regelmäßig, sondern eher selten nachgewiesen wurden (Wa-BoLu, 1996).

Somit sind aus dieser Gruppe folgende Stoffe als relevant anzusehen:

DEHP, Trichloressigsäure, Monochloressigsäure, Lindan, beta-HCH, 2- und 4-Nitrophenol, DNOC, Benzo(a)pyren.

In **Gruppe IB** sind Stoffe enthalten, die stärker flüchtig aus Boden sind. Durch genauere Analyse der vorliegenden Daten lassen sich mittels Expert-judgement 5 Stoffe ausscheiden.

Damit verbleiben 5 Stoffgruppen: PAK, Dioxine/-Furane, aliphatische Aldehyde, Pestizide und Chlorparaffine. Da die aliphatischen Aldehyde, die durch Verbrennungsprozesse in die Luft eingetragen werden, vermutlich irreversibel im Boden chemisorbiert und dort in die organische Substanz inkorporiert werden, sind sie für den Boden nicht mehr relevant und vermutlich kaum nachweisbar.

Ein längerfristiges Messprogramm (Nordum) gibt Hinweise, dass Dieldrin nicht prioritär ist. In diesem Messprogramm wurden für die PAK-Fraktion Phenanthren, Fluoranthen und Pyren als Hauptkomponenten der Nassdeposition gefunden. Alle Stoffe der Gruppe IB besitzen eine starke Bodensorption und es besteht die Möglichkeit der Anreicherung im Oberboden.

Daher sind alle diese Stoffe auch für den Boden relevant. Die Verflüchtigung der Stoffe der Gruppe IB aus Boden ist jedoch stärker als die der Gruppe IA und kann möglicherweise einen Austragspfad aus dem Boden darstellen. Zur weiteren Analyse der Flüchtigkeit aus Boden wäre eine weitergehende Recherche erforderlich. Inwiefern überhaupt Untersuchungen zu einzelnen Stoffen vorliegen, ist nicht bekannt. Lediglich für die Tendenz der Deposition an unpolaren Oberflächen lässt sich für die PAK eine Abstufung vornehmen: Benzo(a)anthracen, Fluoranthen, Pyren > Anthracen, Fluoranthen, Perylen, Phenanthren, > 1- und 2-Methylnaphthalin.

Um eine genauere Differenzierung zu erhalten, müsste für alle Stoffe der Gruppe IB eine tiefergehende Analyse der Stofffrachten, die in den Boden gelangen, durchgeführt und die toxische Wirkung der Substanzen in die Prioritätensetzung mit einbezogen werden.

Damit verbleiben folgende Stoffe: 1- und 2-Methylnaphthalin, Acenaphthen, Anthracen, Fluoren, Perylen, Phenanthren, Benzo(a)anthracen, Fluoranthen, Pyren, 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF, DDT, alpha-HCH, Chlorparaffine C<sub>10-13</sub> kurz.

Hier einzuordnen sind auch die Stoffe OCDF, DDD, Chlorparaffine C<sub>14-17</sub> mittel und Chlorparaffine C<sub>20-30</sub> aus Gruppe ID.

Stoffe mit hoher Volatilität werden in **Gruppe IC** zusammengefasst. Es lassen sich 5 Stoffgruppen identifizieren. Halogenierte Kohlenwasserstoffe, chlorierte Aromaten, aromatischen 2-Ring-Verbindungen, BTX-Aromaten und Flüssiggasbestandteile werden wegen ihrer starken Flüchtigkeit und der geringen Tendenz zur Deposition an lipophilen Oberflächen als nicht prioritär angesehen. Bis auf die höher halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Aromaten, sowie Biphenyl weisen diese Stoffe eine geringe Bodensorption auf und können, wenn sie in den Boden gelangen, mit dem Sickerwasser bis hin zum Grundwasser transportiert werden. Die als POPs identifizierten Stoffe Aldrin, DDE und Octachlordibenzodioxin weisen eine starke Tendenz zur Bodensorption auf und sind vermutlich prioritär. Aldrin wurde im Nordum-Messprogramm allerdings nicht gefunden.

## B7 Literatur

- Atkinson, R.: A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH-radicals with organic compounds. *Int. H. Kinet.* 19 (1987), 799-828.
- Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Auflage, viertes Ergänzungswerk, Springer-Verlag, Berlin
- Blume, H.-P. und Ahlsdorf, B.: Prediction of pesticide behavior in soil by means of simple field tests. *Ecotox. and Environ. Safety*, 26 (1993), 131 - 332.
- BUA-Stoffberichte, Nr. 1-187, Hrsg. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft deutscher Chemiker, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1985-1997
- BUA-Büro Tübingen, Vorschläge für zusätzliche POPs, 77. BUA-Plenum, Dezember 1997
- ICCA, Position on Persistent Organic Pollutants (POPs), Brussels, Belgium, 1996
- ICCA, International Council of Chemicals Associations, Stellungnahme zum Thema POP-Kriterien, -Procedere der UNEP Chemicals, 1997
- Europäisches Chemikalienbüro, Stoffdatensätze zu Industriechemikalien, laufend aktualisierte interne Mitteilungen
- IVA (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten, Hrsg.: Industrieverband Agrar e.V., BLV Verlagsgesellschaft mbH, München.
- Kenaga, E.E. und Goring, C. A. I. (1980): Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and - concentration of chemicals in biota. In: Eaton, J.G., Parrish, P.R. und Hendricks, A. C. (eds.). *Aquatic Toxicology*. ASTM Special Technical Publication 707, pp 78 - 115 (1980).
- Klöpffer, W. Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien: physikalisch-chemische Grundlagen, ecomed, 1996
- LfU (1997): Bewertung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden – Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren – Fachgespräch am 27.November 1996 in Karlsruhe. Hrsg.: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe (1997).
- OSPARCOM-Liste, mit Stoffen folgender Listen: 1. Priority List of Substances, Third North Sea Conference; 2. Reference Lists of Hazardous Substances Third and Fourth North Sea Conference; 3. Pesticides referred to in § 27 Esbjerg Declaration; 4. Substances identified as of concern by OSPAR in the period 1991-1996; 5. Provisional List of Substances for Priority Action (UNEP POP-Programme); 6. Potential Endocrine Disruptors, Study reservations of Finland and the UK, Part A and B; Mitteilung Prof. Schlottmann, BMU, Oktober 1997
- Pestizidliste der Biologischen Bundesanstalt, Braunschweig, interne Mitteilung Stand 1996
- Rippen, Handbuch Umwelt-Chemikalien.Stoffdaten-Prüfverfahren-Vorschriften, 37. Ergänzungslieferung, Stand Juli 1996. Losebl. Ausg., Hrsg.: G. Rippen. ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech.
- Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, (1989-92).
- Schleyer, R., Fillibeck, J., Hammer, J. und Raffius, B (1996): Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Deposition anthropogener organischer Stoffe aus der Atmosphäre. *WaBoLu-Hefte*10/96, S. 321
- UBA, 1995, Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Schadstoffe durch das Umweltbundesamt (1995)
- UBA, 1996, Bewertung der Umweltgefährlichkeit ausgewählter Schadstoffe durch das Umweltbundesamt (1996)

UN ECE, Background document for the workshop on critical limits and effect based approaches for heavy metals and persistent organic pollutants, Workshop Bad Harzburg, 3.-7. November 1997

VCI, Verein der chemischen Industrie, Grunddatensätze zu Industriechemikalien mit einer Produktion über 1000 t/a, Veröffentlichung, zu einigen Stoffen laufend aktualisiert durch interne Mitteilungen der Herstellerfirmen

Wania, F. und Mackay, D. (1996): Tracking the Distribution of persistent organic pollutants. Control strategies for these contaminants will require a better understanding of how they move around the globe. *Environ. Sci. Technol.* 30, pp 390-396.

WHO, World Health Organization, Environmental Health Criteria, IPCS International Programme on Chemical Safety, Berichte bis Nr. 175, -1995

# C Depositionsmessungen auf organische Spurenstoffe in Kehl mit verschiedenen Sammelverfahren

Prüß A.<sup>\*</sup>, Creutznacher H., Borho W. & A. Bohmüller

## C0 Zusammenfassung

Im Auftrag des UMWELTBUNDESAMTES und der LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG wurden von Juni bis November 1998 an der Referenzmessstelle Kehl Depositionsmessungen auf organische Spurenstoffe durchgeführt. Der Standort Kehl spiegelt die häufig am Rande von Siedlungsgebieten anzutreffenden Immissionsverhältnisse wider.

In LfU/UBA [1997] wurde eine vorläufige Prioritätenliste für bodenschutzrelevante atmosphärische Spurenstoffe vorgelegt. Ziel der Messungen in 1998 war, 38 ausgewählte Spurenstoffe in der Deposition nachzuweisen. Damit sollte die Eignung des Standorts Kehl als Referenzstandort für neue Nachweis- und Sammelverfahren überprüft werden. Darüberhinaus sollten Hinweise für die relative Eignung von Sammelverfahren gewonnen werden.

Am Standort Kehl waren im Sommer 1998 15 PAK und  $\gamma$ -HCH (Lindan) in 75 bis 100% der Depositionsproben und  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\gamma$ -HCH, pp-DDT, Heptachlor und 6 PCB in 30 bis 50 % der Proben nachweisbar. Mit Ausnahme von trans- und cis-Chlordan wurden alle ausgewählten 38 Spurenstoffe in der Deposition nachgewiesen. Während die PAK-Depositionen vom Sommer zum Spätjahr hin zunahmen, gingen die Einträge an PCB und Pestiziden zurück. Die ermittelten PAK-Depositionen sind mit Messungen an der LUA-Essen und die PCB-Depositionen mit mittleren Einträgen in Nordrhein-Westfälischen Großstädten vergleichbar.

Mit dem Nachweis der Spurenstoffe wurde die Eignung des Standorts Kehl als Referenzstandort für

Nachweis- und Sammelverfahren für die Deposition bestätigt.

An der Messstelle wurden drei Sammlervarianten mit 14-tägiger Probennahme („S3“ Sammler mit 4 °C-Kühlung, „F14“ Trichter-Flasche-Sammler mit Verdunstungsschutz, und „B“ Bergerhoffsammler) parallel eingesetzt. Zusätzlich wurde eine Trichter-Flasche-Variante mit 28-tägiger Probennahme betrieben. Parallel wurden Trichter-Kartusche-Sammler durch GRATHWOHL & MARTIN (in diesem Band) und SCHARNWEBER, KNOPP & NIESSNER (in diesem Band) versuchsweise eingesetzt.

Bei 14-tägiger Probennahme waren zwischen den Sammelverfahren gekühlt und ungekühlt bzw. mit und ohne Verdunstungsschutz bei keiner Komponente signifikante Unterschiede feststellbar. Die gekühlte Variante zeigte bei PAK und PCB geringfügige Mehrbefunde. Die PAK-12-Summe lag gekühlt bei durchschnittlich  $1,33 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  und ungekühlt bei  $1,11 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ , bei der PCB-Summe bei  $0,047 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  gekühlt und  $0,042 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  ungekühlt.

Die leicht- bis mittelflüchtigen PAK Naphthalin bis Fluoren (PAK-4-Summe) zeigten jedoch gegenüber dem Trichter-Flasche-Sammler bei der gekühlten Variante erhebliche Mehrbefunde und bei der Variante ohne Verdunstungsschutz (Bergerhoff) erhebliche Minderbefunde.

Bei 28-tägiger Probennahme mit einem Trichter-Flasche-Sammler zeigten sich bei PAK und PCB deutliche, signifikante Minderbefunde gegenüber allen 14-tägigen Varianten. Die Verluste können durch Bioabbau und/oder durch die Bindung der Spurenstoffe an gebildete Biomasse, die bei der Extraktion nicht vollständig erfasst wurde, verursacht worden sein. Die 28-tägige Probennahme ohne Kühlung oder Konser-

<sup>\*</sup> UMEG Gesellschaft für Umweltmessungen und Umwelterhebungen mbH, Karlsruhe  
pruess@umeg.de

vierung durch eine Adsorberkartusche scheidet damit für Routineanwendungen aus.

Nahezu alle Spurenstoffe wurden zu über 80% an Feststoffpartikel  $> 20 \mu\text{m}$  gebunden eingetragen. Ausnahmen sind Lindan mit 21% und die 4 flüchtigen PAK Naphthalin bis Fluoren mit 50-60% in der Feststoffphase.

Sowohl die Einträge an Lindan als auch die Einträge an den 4 flüchtigen PAK Naphthalin bis Fluoren waren im Begerhoff geringer als im Trichter-Flasche-Sammler. Dies deutet darauf hin, dass für einzelne Komponenten ein Verdunstungsschutz bei der Probenahme sinnvoll ist.

Probenverunreinigungen mit Vogelkot beeinflussten die Depositionsdaten bei 41 der 43 untersuchten Komponenten nicht, bei Anthracen und p,p-DDE konnte dies nicht ausgeschlossen werden.

Die Streuung der Messdaten über alle 14-tägigen Sammelverfahren lag im Versuchszeitraum bei 63% für die Summenparameter PAK, PCB und Pestizide. Die Streuung der Messdaten nahm zum kühleren Spätjahr hin ab.

Im Hinblick auf die Fragestellung „Anreicherung im Boden“ scheint nach den vorliegenden Ergebnissen eine technische Kühlvorrichtung bei 14-tägiger Probenahme für ausgewählte Komponenten wie PAK-12, PCB-7 und Chlorpestizide verzichtbar.

Topfsammler sind eher im Freiland und nicht unter Waldvegetation einsetzbar und nur für nachgewiesenermaßen verdunstungsunempfindliche Parameter anwendbar. Frostbruch ist ein Hauptproblem beim klassischen Bergerhoffverfahren.

Bei den Trichter-Flasche- und Topfverfahren ist das Vereinigen von Teilproben zu 4 bis 8-Wochen-proben ein sinnvolles Instrument zur Reduzierung des Probenaufkommens. Nachteilig ist jedoch, dass in diesem Fall bei der Jahres-Mittelwertbildung weniger Einzelergebnisse herangezogen werden und damit die Varianz der Daten steigt.

Für ein Routinemessnetzbetrieb scheint eine Trichter-Kartusche-Variante die meisten Vorteile aufzuweisen.

## C1 Einleitung

Das UMWELTBUNDESAMT (UBA) und die LANDESANSAULT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (LfU) haben ein Verbundvorhaben für die Entwicklung neuer Sammel- und Nachweisverfahren für die Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in Böden initiiert. Der fachliche Rahmen und die Zielsetzung des Verbundvorhabens wurde in LfU/UBA (1997) veröffentlicht.

Um eine technische Voraussetzung für das geplante Verbundvorhaben zu schaffen, hat die UMEG im Auftrag der LfU eine Boden-Intensiv-Dauerbeobachtungs-messstelle in Kehl eingerichtet; derzeit wird darüber hinaus eine Grundwassermessstelle eingerichtet. Das UBA hat an diesem Standort eine Messstelle des bundesweiten wet-only-Messnetzes eingerichtet (Nassdeposition von Kationen und Schwermetallen sowie POP). Durch die medienübergreifende Überwachung der Luft-, Boden- und Wasserbeschaffenheit ist die Messstelle ein Beitrag zu der vom Sachverständigenrat für Umweltfragen geforderten integrierten Umweltbeobachtung.

### C1.1 Ziel der Voruntersuchungen in 1998

An der Messstelle Kehl sollte zunächst geprüft werden, ob ausgewählte organische Spurenstoff in Depositionsproben nachweisbar sind.

Darüberhinaus sollten im Rahmen von Screeningmessungen verschiedene Sammlervarianten getestet werden. Im Hinblick auf den Messnetzbetrieb stellen sich dabei folgende Fragen.

*Sind Kühl- und Heizvorrichtungen in Depositionssammlern erforderlich ?*

Kühl- und Heizvorrichtungen erfordern einen Anschluss an das Stromnetz, der in Bodenmessnetzen i.d.R. nicht verfügbar ist. Um die Erfordernis zu prüfen, wurde ein Sammler mit Kühl- und Heizvorrichtung gegenüber dem Pilot-Bulksammler mit konstruktivem Schutz vor Überhitzung und Frostsprengung getestet (vgl. Beitrag G). Beide Sammler haben vergleichbare Trichter und Flaschen (DURAN-Ausstattung, 250 mm Trichterdurchmesser). Der UBA-Standardsammler NSA/KD 181 soll im ganzjährig offenen Modus be-

trieben werden, da wet-only-Einrichtungen aus Sicht des Bodenschutzes nicht erforderlich sind.

*Sind 8 parallel aufgestellte Bergerhoffsammler mit je 60 cm<sup>2</sup> Auffangfläche im Vergleich zu einem großen Einzelsammler mit 500 cm<sup>2</sup> Auffangfläche für den Messnetzbetrieb gleich gut geeignet?*

Im Hinblick auf eine ausreichende Probenmenge müssen bei Favorisierung des Bergerhoffverfahrens ca. 8 Gläser parallel betrieben und die Proben vereinigt werden.

*Liefert die 28-tägige Probennahme ähnliche Ergebnisse wie die 14-tägige Probennahme ?*

Depositionsmessnetze für anorganische Parameter werden i.d.R. nur monatlich beprobt. Es soll daher getestet werden, ob Sammler mit 28-tägiger Probennahme im Sommer vergleichbare Ergebnisse mit der 14-tägigen Probennahme liefern.

## C2 Beschreibung der Messstelle Kehl

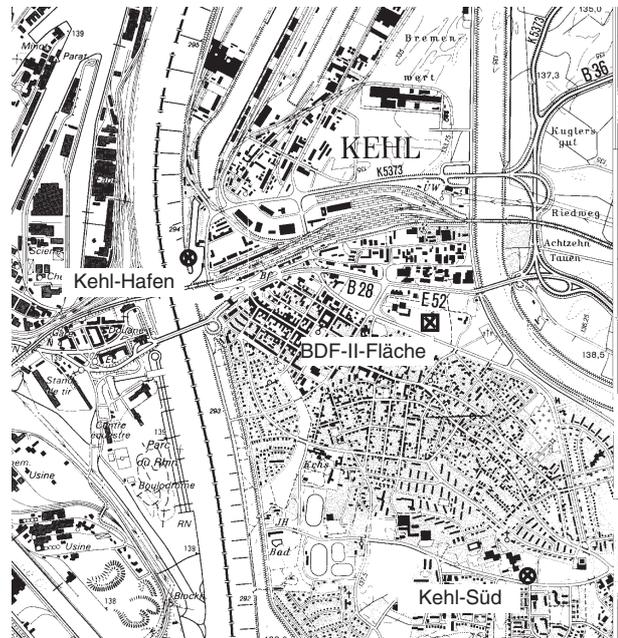
Die als Luft-Boden-Wasser-Referenzmessstelle ausgewählte Fläche liegt in Kehl, ca. 3 km östlich des Rheins bzw. der Grenze zu Frankreich (Karte C2-1). Nach Standortvoruntersuchungen wurde eine ca. 2 ha große Terrasse aus Auensand unter Grünland im Bereich des trockengelegten ehemaligen Kinzigverlaufs als Standort ausgewählt.

Die Erst-Bodenbeprobung wurde im Oktober 1997 durchgeführt. Hierzu wurde eine 20 mal 20 m große Beprobungsfläche eingemessen und dauerhaft markiert. Hier wurden Mischproben in zwei Tiefen für bodenchemische Untersuchungen genommen. Darüberhinaus wurde eine Profilgrube angelegt.

Zur Bestimmung der Stoffflüsse sind 16 Tensiometer zu jeweils vier in den Tiefen 20, 40, 95 und 150 cm zur stündlichen Messung der Saugspannungen im Boden installiert. Des weiteren sind 24 Edelstahl-saugkerzen zu jeweils sechs in den Tiefen 10, 30, 70 und 130 cm zur Gewinnung von Bodenlösung installiert. Die Saugkerzen werden durch tensionsgesteuerten Unterdruck versorgt. Die Bodenwasserprobennahme wird 14-tägig durchgeführt.

Die zur Berechnung des Wasserhaushaltes notwendigen Klimaparameter Niederschlag, Globalstrahlung, Windgeschwindigkeit, Lufttemperatur und -feuchte werden in Form von Halbstundenwerten von den Landes-Luftmessstationen Kehl-Hafen und Kehl-Süd auf die BDF-II-Fläche Kehl übertragen.

Der Standort liegt im Nahbereich zum Stadtzentrum Kehl, jedoch außerhalb des entlang des Rheines liegenden, städtischen Immissionsmaximums. Tabelle C2-1 stellt die Immissionsdaten im Bereich der Referenzmessstelle aus dem Jahr 1991/1992 sowie städtische Höchstwerte zusammen [UM 1993]. Die Immissionssituation spiegelt die häufig am Rande von Siedlungsgebieten anzutreffende Verhältnisse wieder. Die Bodenverhältnisse im Raum Kehl sind in UM [1995] beschrieben.



**Karte C2-1:** Lage der Referenzmessstelle Kehl sowie der Luftmessstationen (westlich Straßburger Rheinhafen)

**Tabelle C2-1:** Blei- und Cadmium-Depositionsmesswerte aus dem Jahre 1991/1992 in Kehl

	Zulässige Frachten nach E BodSchV '97 [g/ha a]	II-Wert im Bereich der Referenzmess- stelle [g/ha a]	II-Höchstwerte entlang des Rheines [g/ha a]
Pb	400	95	204
Cd	6	3,7	6,2

## C3 Material und Methoden

### C3.1 Sammelvarianten

Die Tabelle C3.1-1 gibt die in Kehl im Sommer 1998 installierten Sammelvarianten wieder. Die *wet-only* Sammler mit der Bezeichnung S1 und S2 sind Routinesammler der UBA-Messnetze. Der Sammler-Typ LfU wird im Rahmen des landesweiten Bodenmessnetzes betrieben.

Die Varianten F14, F28 und B wurden im Versuchszeitraum mit je 2 Parallelen betrieben. Die Sammler wurden auf dem Testfeld in einem Raster von ca. 6 mal 3 m ausgerichtet. Der Abstand der Sammler untereinander beträgt gemäß LAWA [1996] wenigstens die 1,5-fache Sammlerhöhe.

### C3.2 Probennahme

Die Messstation wurde alle 14-Tage dienstags, turnusmäßig angefahren. Die Probennahme und die Probenanlieferungen an das Labor erfolgte zu den in Tabelle C3.3-1 angegebenen Terminen. Die Zwischenlagerung der Proben erfolgte bei 4 Grad, abgedunkelt im Kühlschrank.

Bei den Sammlern S3, F14 und F28 erfolgte die Probennahme der Niederschlagsproben durch Austausch

der Kolben (F14, F28) bzw. Flaschen (S3). Bei den je 8 Bergerhoffsammlern wurden die Niederschläge im Gelände in Glaskolben überführt und vereint.

Im 4-Wochen-Rhythmus (S3, F14, B) und 8 Wochen-Rhythmus (F28) wurden die Trichter bzw. Bergerhoff mit je 200 ml Methanol in eine 500 ml Glasflasche gespült, um adsorbierte Anteile der zu untersuchenden Verbindungen am Trichter und der Trichter-Flasche/Adsorber-Verbindung zu erfassen. Nur grobe Verunreinigungen wie Blätter wurden zuvor entfernt.

### C3.3 Analysen

#### Probenfiltration

Die Niederschlagsproben wurden über ein Edelstahlsieb mit einer Maschenweite von 1 mm vorfiltriert. Der Siebrückstand, überwiegend Insektenleichen, wurde verworfen. Anschließend wurden die Wasserproben gewogen und über einen Glasfaserfilter (Typ Schwarzband) filtriert. Die Filtrate und die Filtrerrückstände wurden getrennt voneinander aufbereitet.

Einzelne Wasserproben enthielten Algen und Insekten, die die Poren des Filters teilweise zusetzten. Je nach Wassermenge und organischen Anteilen wurden für

**Tabelle C3.1-1:** Sammlervarianten der Pilotmessstelle Kehl

Variante	Beschreibung	Probennahme/Labor	Untersuch. Parameter 1998
S1	NSA KD <i>wet-only</i> mit Kunststoffausstattung	UMEG/UBA	Anorganika, UBA-Messnetz
S2	NSA KD <i>wet-only</i> mit DURAN-Ausstattung	UMEG/UBA	POP, UBA-internationale Programme
S3	NSA KD <i>wet-only</i> mit DURAN-Ausstattung, ganzjährig offen, Kühlvorrichtung aktiv	UMEG	PAK, PCB, Pestizide
F14	DURAN-Trichter-Flaschesammler in gr. Edelstahlgehäuse, 14-Tagesproben vereinigt zu 28-Tagesproben, 1 Wiederholung, DIN-Entwurf in diesem Band	UMEG	PAK, PCB, Pestizide
F28	DURAN-Trichter-Flaschesammler in gr. Edelstahlgehäuse, 28-Tagesproben vereinigt zu 2-Monatsproben, 1 Wiederholung	UMEG	PAK, PCB, Pestizide
B	Bergerhoff, abgedunkelt (8 Töpfe = 1 Probe), 14-Tagesmischproben aus je 8 Sammlern vereinigt zu 28-Tagesproben	UMEG	PAK, PCB, Pestizide
Tü	DURAN-Trichter-Adsorbersammler in kl. Edelstahlgehäuse	Uni Tübingen	PAK
Mü	DURAN-Trichter-Asorbersammler in gr. Edelstahlgehäuse	Uni München	(Pyren)
LfU	Edelstahl/Aluminium-Sammler	UMEG/LfU	Anorganika (BDF-II-Programm)

die Filtration einer Wasserprobe daher mehrere Filter eingesetzt.

### Probenvorbereitung der Niederschlagsproben

Niederschlagsproben mit geringem Volumen (< 2 l) wurden mit dest. Wasser auf 2l aufgefüllt. Die Filtrate wurden anschließend in Braunglasflaschen überführt und bis zur weiteren Bearbeitung kühl gelagert.

Für die Extraktion der Wasserproben wurde ein Aliquot von 1l entnommen, mit 25ml Hexan versetzt und 1h auf dem Magnetrührer bei einer Geschwindigkeit von >1000 min<sup>-1</sup> gerührt.

Anschließend wurde das Lösemittel mit einem Mikroseparator abgetrennt und über Natriumsulfat in einen 50 ml Spitzkolben überführt. Der getrocknete Extrakt wurde unter reduziertem Druck und mittels eines Stickstoffstroms auf ein Endvolumen von 0,5 ml eingeeengt.

Bei der Extraktion der verunreinigten Wasserproben bildeten sich wässrige, gelartige Zwischenphasen, die in der Hexanphase schwammen. Um Verluste der zu untersuchenden Komponenten weitgehend zu vermeiden, wurde die wässrige, gelartige Phase mit der Hexanphase abgetrennt und der wässrige Anteil durch die Filtration über Natriumsulfat entfernt.

### Probenvorbereitung des Filtrerrückstandes und der Methanol-Trichterspüllösung

Die Filter und Methanollösungen wurden im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Bestimmung von PAK, PCB und Pestizide in der Methanollösung und des Filters erfolgt in einem Schritt. Die zu jeder Probe gehörende Trichter-Methanollösung wurde unter reduziertem Druck auf ein Volumen von ca. 10 ml eingeeengt und in ein Extraktionsgefäß, in dem sich der entsprechende Filter befand, überführt. Der Filter mit der zugesetzten Methanollösung wurde mit 50 ml Aceton/Hexan (1:1) versetzt und 1 h bei 100 °C extrahiert. Anschließend wurde die Extraktionslösung in einen 250 ml Rundkolben überführt und auf ca. 10 ml eingeeengt. Von dieser Lösung wurde ein Aliquot von 4 ml entnommen und auf 0,5 ml eingeeengt. Die Messung der Proben erfolgte anschließend am GC/MS.

**Tabelle C3.3-1:** Probennahmeterminen (fett: Probenzusammenführung und Anlieferung an das Labor)

Termin	Datum	S3	F14	F28	B
Start	26. Mai 98				
1.	09. Jun 98	x	x	-	x
2.	23. Jun 98	x	x	x	x
3.	07. Jul 98	x	x	-	x
4.	21. Jul 98	x	x	x	x
5.	04. Aug 98	x	x	-	x
6.	18. Aug 98	x	x	x	x
7.	01. Sep 98	x	x	-	x
8.	15. Sep 98	x	x	x	x
9.	29. Sep 98	x	x	-	x
10.	13. Okt 98	x	x	x	x
11.	27. Okt 98	x	x	-	x
12.	10. Nov 98	x	x	x	x

### Bestimmung von PAK, PCB und Pestiziden in den Sammelgefäßen

Die einzelnen Komponenten wurden nach kapillargaschromatographischer Auftrennung durch einen massenselektiven Detektor, der im Single Ion Monitoring (SIM)-Modus betrieben wurde, nachgewiesen (Gaschromatograph: HP5890 Serie II plus der Fa. Hewlett Packard, Injektor: split-splitless Injektion, Injektionsvolumen 2 µl, Säule: BPX5 Kapillarsäule (non polar, 5% Phenylpolysiloxane), ID 0,22mm, Filmdicke 0.25µm, Massenselektiver Detektor: HP5972 MSD, Fa. Hewlett Packard; Auswertung: PC mit HP Chemstation Software).

### Kalibrierung

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten erfolgte nach der Internen Standardmethode (IS). Als interne Standards wurden <sup>13</sup>C-markierte PCB und Pestizide sowie deuterierte PAK eingesetzt. Die aufgearbeiteten Proben wurden entsprechend nachstehender Analysensequenz chromatographiert: Kalibrierstandard (PAK, Pestizide); Blindprobe; Probe 1 - 4.

**Tabelle C3.3-2:** Wiederfindungsrate und Blindwerte von PAK, PCB und Pestiziden in Wasser

Komponenten	WDF 1	WDF 2	WDF 3	MW	BL 1	BL 2	BL 3	BL 4	MW
	[%]	[%]	[%]	[%]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
<b>PAK</b>									
Naphthalin	76	111	93	94	2,7	4,7	5,9	2,3	3,9
Acenaphthylen	78	112	94	95	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1
Acenaphthen	88	113	93	98	0,2	0,0	0,9	1,0	0,5
Fluoren	90	114	92	99	1,1	0,1	4,6	1,9	1,9
Phenanthren	108	119	90	106	6,6	6,3	33,6	5,8	13,1
Anthracen	98	113	93	101	0,1	0,0	0,9	0,1	0,3
Fluoranthren	115	120	90	108	1,6	1,6	16,2	0,0	4,9
Pyren	113	121	90	108	2,7	3,3	31,0	0,0	9,3
Benzo(a)anthracen	125	121	90	112	0,0	0,0	2,7	0,4	0,8
Chrysen	126	123	89	113	0,1	0,0	7,2	0,1	1,8
Benzo(b)fluoranthren	128	123	56	102	0,3	0,2	5,5	0,3	1,5
Benzo(k)fluoranthren	129	123	54	102	0,1	0,2	2,4	0,5	0,8
Benzo(a)pyren	130	122	90	114	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
Dibenz(ah)anthracen	145	120	90	118	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1
Indeno(123cd)pyren	143	120	91	118	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
Benzo(ghi)perylen	138	119	91	116	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>PCB</b>									
PCB 31	82	111	70	88	0,0	4,4	2,1	0,6	1,8
PCB 28	82	111	70	88	0,0	4,4	2,1	0,6	1,8
PCB 52	102	116	92	103	0,0	0,5	0,6	0,0	0,3
PCB 101	104	115	92	104	0,0	0,0	0,3	0,1	0,1
PCB 153	103	114	92	103	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1
PCB 138	103	115	92	103	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PCB 180	105	115	91	104	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
<b>Pestizide</b>									
Dieldrin	66	78	62	69	89,8	93,7	89,3	34,2	76,7
Endrin	59	108	92	86	14,8	0,0	0,0	0,0	3,7
alpha-HCH	99	114	88	100	0,3	0,1	8,3	0,9	2,4
beta-HCH	121	121	77	107	0,1	0,0	4,9	0,2	1,3
gamma-HCH	125	121	82	109	0,0	0,1	5,4	0,3	1,4
delta-HCH	107	131	77	105	0,5	0,2	2,3	1,4	1,1
Hexachlorbenzol	79	118	87	95	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
op-DDE	91	116	92	100	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
pp-DDE	94	116	92	101	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
op-DDD	84	114	92	97	0,0	0,1	0,0	2,6	0,7
pp-DDD + opDDT	84	100	99	95	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
op-DDT + pp-DDD	84	100	99	95	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
pp-DDT	140	115	92	116	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
Heptachlor	81	117	86	95	9,8	0,1	0,1	8,2	4,5
trans-Chlordan	113	115	91	106	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
cis-Chlordan	113	116	90	106	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1

Vor Beginn der Analysensequenz erfolgte die Messung eines PAK-Pestizid-Standards mit dem das Gerät anschließend kalibriert wurde. Dieser Kalibrierstandard

hatte eine Konzentration entsprechend der zugesetzten Menge an internen Standard in der Probe. Anschließend wurde die zu jeder Analysensequenz mitgeführte

Blindprobe chromatographiert. Nach Messung von vier Proben wurde mit dem Standard eine erneute Kalibrierung des Gerätes durchgeführt. Wie zuvor wurde zuerst die Blindprobe und anschließend die vier darauffolgenden Proben gemessen. Die Komponenten in der Probe wurden nach Retentionszeitenvergleich identifiziert. Die quantitative Auswertung erfolgte über die Peakfläche und bei einigen Komponenten über die Peakhöhe.

### **Wiederfindungsraten**

Zur Überprüfung des Verfahrens auf mögliche Verluste einzelner Komponenten wurden im Vorfeld die Wiederfindungsraten (WDF) von PAK, PCB und Pestizide in Wasser ermittelt (Tabelle C3.3-2). Hierzu wurde 1 l Leitungswasser mit den entsprechenden Komponenten dotiert. Die Konzentration betrug 500 ng je Einzelkomponente. Anschließend wurde die Probe wie eine Realprobe extrahiert und aufgearbeitet. Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten von PAK, PCB und Pestiziden wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Wiederfindungsraten ergaben Mittelwerte für die Einzelkomponenten zwischen 70% und 120%. Die Ermittlung der Wiederfindungsrate diente zur Kontrolle der Aufarbeitungsschritte.

### **Blindwerte**

Zu jeder Probenaufarbeitung wurde eine Blindprobe mitgeführt. Dabei wurde 1 l Leitungswasser mit internem Standard dotiert und in gleicher Weise wie eine Realprobe extrahiert und aufgearbeitet. Die Blindproben ergaben je nach Komponente unterschiedliche Messwerte, die zum größten Teil unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Erhöhte Blindwerte wurden bei den Komponenten Phenanthren, Pyren und Dieldrin gemessen. Bei der Berechnung der Gehalte wurde hierbei eine Blindwertkorrektur durchgeführt.

### **Nachweisgrenzen**

Die Nachweisgrenzen wurden durch das Signal-/Rauschverhältnis 3:1 bestimmt. Als Nachweisgrenze wurde i.d.R. 5 ng/Probe angesetzt; Ausnahme bildete das Pestizid Endrin mit einer NWG von 30 ng/Probe.

### **C3.4 Datenverarbeitung**

Die Messdaten der Lösungen [ng/Probe] und die Messdaten von Filter + Trichterwäsche [ng/Probe] wurden summiert. Messwerte, die nach der Addition unterhalb der halben Nachweisgrenzen lagen, wurden für die Auswertungen durch die halben Nachweisgrenzen ersetzt. Anschließend wurden alle Daten auf [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ ] umgerechnet.

Eine Probe (Nr. 30) ging bei der Probenaufbereitung verloren. Alle verbliebenen 35 Proben wurden mittels eines 3-Sigma-Tests auf Plausibilität geprüft. Es zeigte sich, dass die Probe Nr. 9 (Sammler F28.1) bei 13 von 43 Komponenten Messwerte oberhalb des 3-Sigma-Bereiches aufwies (Mittelwert + 3-fache Standardabweichung), während die übrigen Proben nur maximal bei 3 Komponenten Ausreißer oberhalb des 3-Sigma-Ausreißers aufwiesen. Die Ursache der wahrscheinlichen Kontamination konnte nicht geklärt werden. Die Probe Nr. 9 wurde nicht in die statistischen Auswertungen einbezogen.

Die Summenparameter und verschiedene Einzelkomponenten wurden für einen Monatsvergleich und einen Sammlervergleich einer zweifaktoriellen Varianzanalyse unterzogen (ANalysis Of VAriance, ANOVA). Die Varianzanalyse bestimmt die Signifikanz von Effekten in einem Modell. Als Irrtumswahrscheinlichkeit wurde  $p = 5\%$  festgelegt.

Darüberhinaus wurden 10., 25., 50., 75. und 90. Perzentile berechnet und in Form von Box-Plots dargestellt. Mit Hilfe der Boxplots kann die Streuung der Teilkollektive verglichen werden und es können ggf. Trends erkannt werden.

## C4 Ergebnisse und Diskussion

### C4.1 Niederschlagsmengen

In Tabelle C3.4-1 sind die mittleren und maximalen Temperaturen und die Niederschlagsmengen der Sammelperioden angegeben. Die Daten stammen aus der benachbarten Luftmessstation Kehl-Süd. Die Temperaturen erreichen im Zeitraum 21.07-18.08 mit 37 Grad ihr Maximum. Die zwei letzten Sammelperioden im September/November sind durch deutlich geringere Temperaturen mit Maximalwerten von 22 Grad geprägt.

In Tabelle C3.4-2 sind die nach der Auffangfläche bereinigten Niederschlagsmengen gegenübergestellt. Erwartungsgemäß weisen die Bergerhoffsammler deutliche Verdunstungsverluste auf bis hin zu einem Niederschlags-Totalausfall im Zeitraum 23.06.-21.07.98. Der auf 4 °C gekühlte Sammler S3 weist annähernd die gleichen Sammelraten auf wie der Trichter-Flasche-Sammler F14. Damit wird ersichtlich, dass die Verdunstungsverluste im Trichter-Flasche-Sammler bei den Niederschlagsmengen zu vernachlässigen sind.

**Tabelle C3.4-1:** Temperatur und Niederschlag der Messstation Kehl-Süd im Versuchszeitraum

	Temperatur °C		Niederschlag	
	Mittel	Max	mm	l/490cm <sup>2</sup>
26.05.-23.06.98	18	34	131	6,41
23.06.-21.07.98	19	35	37	1,81
21.07.-18.08.98	21	37	45	2,22
18.08.-15.09.98	17	29	89	4,37
15.09.-13.10.98	13	22	59	2,89
13.10.-10.11.98	10	22	149	7,32

**Tabelle C3.4-2:** Vergleich der auf 490 cm<sup>2</sup> Auffangfläche umgerechneten Niederschlagsmengen der Sammler S3, F14 und B im Versuchszeitraum Juni bis November 1998 [Liter]

Sammler	S3	F14	B
26.05.-23.06.98	7	7,6	4,8
23.06.-21.07.98	1,7	2,3	0
21.07.-18.08.98	2,2	2,2	2,1
18.08.-15.09.98	4,4	4,1	2,6
13.10.-10.11.98	2,9	2,7	2,4

#### C4.2 Nachweis organischer Spurenstoffe

In den Depositionsproben wurden 38 Komponenten untersucht. In Tabelle C4.3-1 ist die absolute und die relative Häufigkeit der Messwerte oberhalb der Nachweisgrenzen zusammengestellt.

Mit Ausnahme von Dibenz(ah)anthracen waren alle 16 PAK in mehr als 77% der Proben nachweisbar, zahlreiche Komponenten sogar in allen Proben.

PCB waren in 5 bis 17% der Proben nachweisbar, wobei keine Abhängigkeit zum Chlorierungsgrad der PCB erkennbar ist.

Unter den Chlorpestiziden war das Gamma-HCH mit einer Häufigkeit von 89%, gefolgt von Heptachlor mit 57%, häufig nachweisbar. Auch die übrigen HCH-Kongenere sowie das pp-DDT waren mit ca. 35% relativ häufig nachweisbar, während die übrigen Chlorpestizide in weniger als 11% der Fälle selten nachgewiesen wurden.

Gamma-HCH und das p,p-DDT, welche in der Deposition relativ häufig nachgewiesen wurden, sind allgemein auch im Boden häufig nachweisbar.

#### C4.3 Vergleich der Monatswerte und Sammler

In die Datenauswertung zu den Monats- und Sammlervergleichen gehen 34 Depositionsproben ein. In der Tabelle C4.3-2 sind die mittleren Schadstoffdepositionen, verteilt über die Monate Juni/Juli bis Oktober/November dargestellt. In der Tabelle C4.3-3 sind die mittleren Depositionswerte nach Sammlertypen zusammengestellt.

**Tabelle C4.3-1:** Anzahl der Messwerte oberhalb der Nachweisgrenzen (NG; Anzahl der Proben = 35)

Komponente	NG	n	Anteil
Naphthalin	5 ng/Probe	34	97%
Acenaphthylen	5 ng/Probe	27	77%
Acenaphthen	5 ng/Probe	28	80%
Fluoren	5 ng/Probe	34	97%
Phenanthren	5 ng/Probe	35	100%
Anthracen	5 ng/Probe	29	83%
Fluoranthren	5 ng/Probe	35	100%
Pyren	5 ng/Probe	35	100%
Benzo(a)anthracen	5 ng/Probe	34	97%
Chrysen	5 ng/Probe	35	100%
Benzo(b)fluoranthren	5 ng/Probe	35	100%
Benzo(k)fluoranthren	5 ng/Probe	35	100%
Benzo(a)pyren	5 ng/Probe	32	91%
Dibenz(ah)anthracen	5 ng/Probe	14	40%
Indeno(123cd)pyren	5 ng/Probe	32	91%
Benzo(ghi)perylene	5 ng/Probe	31	89%
PCB 31	5 ng/Probe	16	46%
PCB 28	5 ng/Probe	16	46%
PCB 52	5 ng/Probe	15	43%
PCB 101	5 ng/Probe	17	49%
PCB 153	5 ng/Probe	14	40%
PCB 138	5 ng/Probe	5	14%
PCB 180	5 ng/Probe	13	37%
Dieldrin	5 ng/Probe	14	40%
Endrin	30 ng/Probe	1	3%
alpha-HCH	5 ng/Probe	13	37%
beta-HCH	5 ng/Probe	14	40%
gamma-HCH	5 ng/Probe	31	89%
delta-HCH	5 ng/Probe	13	37%
Hexachlorbenzol	5 ng/Probe	4	11%
op-DDE	5 ng/Probe	1	3%
pp-DDE	5 ng/Probe	4	11%
op-DDD	5 ng/Probe	2	6%
pp-DDD + opDDT	5 ng/Probe	4	11%
pp-DDT	5 ng/Probe	12	34%
Heptachlor	5 ng/Probe	20	57%
trans-Chlordan	5 ng/Probe	0	0%
cis-Chlordan	5 ng/Probe	1	3%

**Tabelle C4.3-2:** Durchschnittliche Schadstoffdepositionen in den Monaten Juni bis November 1998  
[ $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ ]

	Juni/Juli	Aug/Sept	Okt/Nov
<b>PAK</b>			
Naphthalin	0,31	0,29	0,22
Acenaphthylen	0,02	0,02	0,03
Acenaphthen	0,06	0,06	0,03
Fluoren	0,11	0,12	0,10
Phenanthren	0,14	0,68	0,36
Anthracen	0,01	0,03	0,02
Fluoranthren	0,17	0,17	0,20
Pyren	0,03	0,09	0,13
Benzo(a)anthracen	0,03	0,03	0,05
Chrysen	0,04	0,08	0,14
Benzo(b)fluoranthren	0,03	0,04	0,11
Benzo(k)fluoranthren	0,02	0,03	0,06
Benzo(a)pyren	0,01	0,02	0,08
Dibenz(ah)anthracen	0,00	0,01	0,03
Indeno(123cd)pyren	0,03	0,01	0,08
Benzo(ghi)perylene	0,02	0,02	0,08
<b>SUMME 16</b>	<b>1,07</b>	<b>1,69</b>	<b>1,72</b>
<b>SUMME 12 (&gt; Fluoren)</b>	<b>0,56</b>	<b>1,20</b>	<b>1,34</b>
<b>PCB</b>			
PCB 31	0,004	0,008	0,003
PCB 28	0,004	0,008	0,003
PCB 52	0,006	0,009	0,003
PCB 101	0,008	0,009	0,003
PCB 153	0,013	0,003	0,002
PCB 138	0,006	0,002	0,002
PCB 180	0,008	0,005	0,004
<b>SUMME</b>	<b>0,049</b>	<b>0,045</b>	<b>0,020</b>
<b>Pestizide</b>			
Dieldrin	0,016	0,005	0,009
Endrin	0,011	0,010	0,010
alpha-HCH	0,012	0,009	0,002
beta-HCH	0,011	0,007	0,002
gamma-HCH	0,515	0,113	0,050
delta-HCH	0,118	0,019	0,002
Hexachlorbenzol	0,003	0,003	0,002
op-DDE	0,002	0,002	0,002
pp-DDE	0,007	0,005	0,002
op-DDD	0,002	0,003	0,002
pp-DDD + opDDT	0,017	0,002	0,002
pp-DDT	0,018	0,004	0,002
Heptachlor	0,010	0,009	0,005
trans-Chlordan	0,002	0,002	0,002
cis-Chlordan	0,002	0,002	0,002
<b>SUMME</b>	<b>0,761</b>	<b>0,195</b>	<b>0,095</b>

**Tabelle C4.3-3:** Durchschnittliche Schadstoffdepositionen der Sammlervarianten von Juni bis November 1998 [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ ]

	S3	F14	F28	B
<b>PAK</b>				
Naphthalin	0,92	0,25	0,18	0,07
Acenaphthylen	0,05	0,02	0,01	0,03
Acenaphthen	0,08	0,05	0,02	0,04
Fluoren	0,27	0,10	0,03	0,09
Phenanthren	0,66	0,37	0,10	0,46
Anthracen	0,02	0,03	0,00	0,02
Fluoranthren	0,23	0,16	0,07	0,21
Pyren	0,09	0,08	0,04	0,10
Benzo(a)anthracen	0,04	0,04	0,02	0,05
Chrysen	0,11	0,08	0,03	0,11
Benzo(b)fluoranthren	0,05	0,07	0,03	0,06
Benzo(k)fluoranthren	0,06	0,04	0,02	0,04
Benzo(a)pyren	0,02	0,05	0,02	0,03
Dibenz(ah)anthracen	0,01	0,01	0,00	0,01
Indeno(123cd)pyren	0,02	0,06	0,02	0,05
Benzo(ghi)perylene	0,03	0,06	0,02	0,03
<b>SUMME 16</b>	<b>2,65</b>	<b>1,48</b>	<b>0,60</b>	<b>1,40</b>
<b>SUMME 12 (&gt; Fluoren)</b>	<b>1,33</b>	<b>1,05</b>	<b>0,37</b>	<b>1,17</b>
<b>PCB</b>				
PCB 31	0,009	0,005	0,001	0,005
PCB 28	0,009	0,005	0,003	0,005
PCB 52	0,008	0,007	0,001	0,007
PCB 101	0,010	0,006	0,001	0,007
PCB 153	0,005	0,006	0,001	0,008
PCB 138	0,003	0,004	0,001	0,003
PCB 180	0,002	0,005	0,003	0,009
<b>SUMME</b>	<b>0,047</b>	<b>0,039</b>	<b>0,011</b>	<b>0,044</b>
<b>Pestizide</b>				
Dieldrin	0,005	0,014	0,001	0,012
Endrin	0,011	0,011	0,005	0,011
alpha-HCH	0,009	0,012	0,003	0,004
beta-HCH	0,005	0,013	0,001	0,004
gamma-HCH	0,121	0,385	0,200	0,112
delta-HCH	0,014	0,052	0,044	0,053
Hexachlorbenzol	0,005	0,003	0,001	0,002
op-DDE	0,002	0,002	0,001	0,002
pp-DDE	0,003	0,006	0,001	0,005
op-DDD	0,002	0,003	0,001	0,002
pp-DDD + opDDT	0,026	0,002	0,011	0,002
pp-DDT	0,032	0,004	0,003	0,003
Heptachlor	0,009	0,005	0,010	0,009
trans-Chlordan	0,002	0,002	0,001	0,002
cis-Chlordan	0,002	0,002	0,001	0,002
<b>SUMME</b>	<b>0,273</b>	<b>0,517</b>	<b>0,295</b>	<b>0,226</b>

### C4.3.1 PAK

In Abbildung C4-1 ist die Häufigkeitsverteilung der PAK-Einzelkomponenten aufgetragen. Für den Sammler und Monatsvergleich der PAK wurde die Summe der 12 weniger flüchtigen PAK-12 Phenanthren bis Benzo(ghi)perylen gebildet.

Die zweifaktorielle Varianzanalyse erbrachte bei der PAK-12-Summe signifikante Unterschiede zwischen den Sammelverfahren und den Monaten.

Die PAK-12-Summen nehmen vom Juni/Juli bis zum Oktober/November hin zu (Abbildung C4-2).

Der Sammler F28 weist deutliche Minderbefunde (im Mittel 73%) an PAK-12 gegenüber dem gekühlten Sammler S3 auf (vgl. Abbildung C4-3).

Die Sammlervarianten S3, F14 und B, alle mit 14-tägigem Probennahmeintervall, weisen ein nahezu identisches PAK-12-Profil auf. Die gekühlte Variante erbrachte durchschnittlich 1,33  $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  und die ungekühlten F14 und B durchschnittlich 1,11  $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ .

Bei den leicht flüchtigen PAK Naphthalin bis Fluoren sind jedoch bei dem gekühlten Sammler S3 deutlich

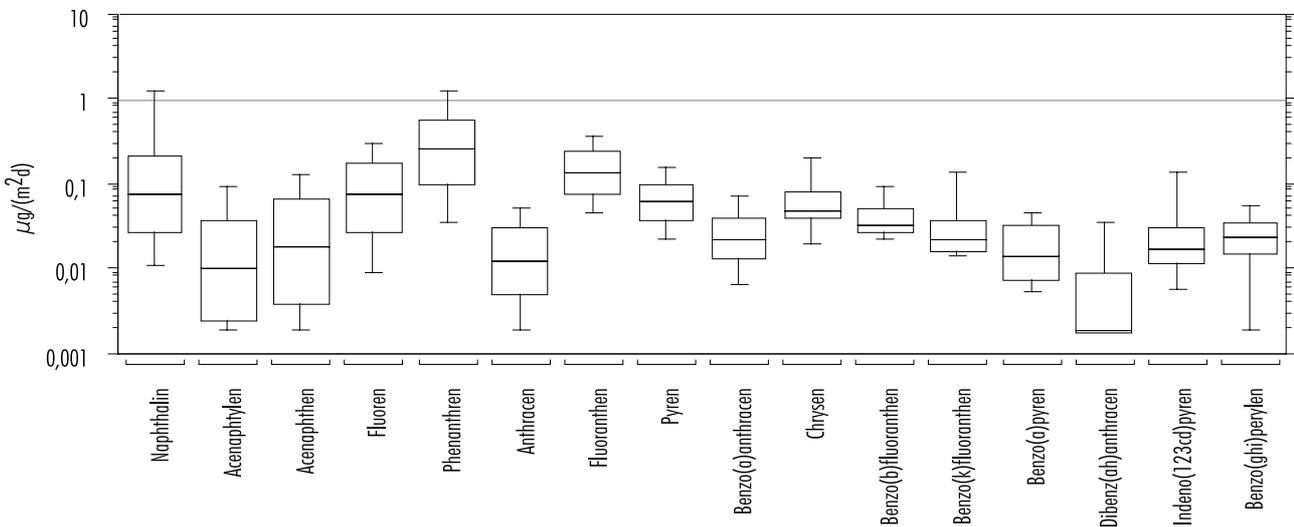


Abbildung C4-1: Häufigkeitsverteilung der PAK-16-Einträge über alle Sammler und Proben am Standort Kehl

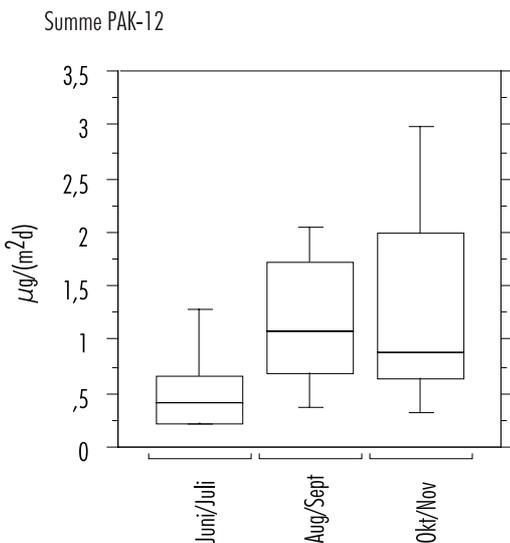


Abbildung C4-2: Häufigkeit der mittleren PAK-12-Depositionen, gruppiert nach Monaten

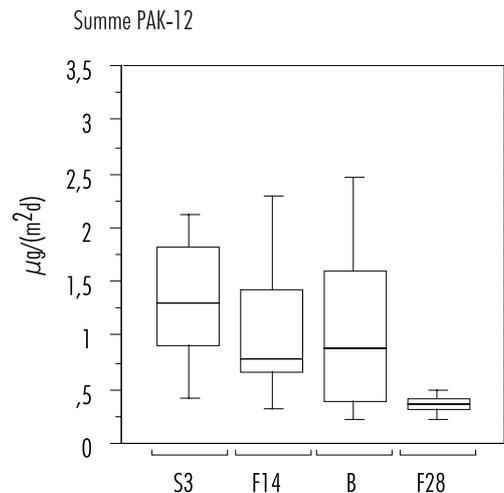


Abbildung C4-3: Häufigkeit der mittleren PAK-12-Depositionen, gruppiert nach Sammlervarianten

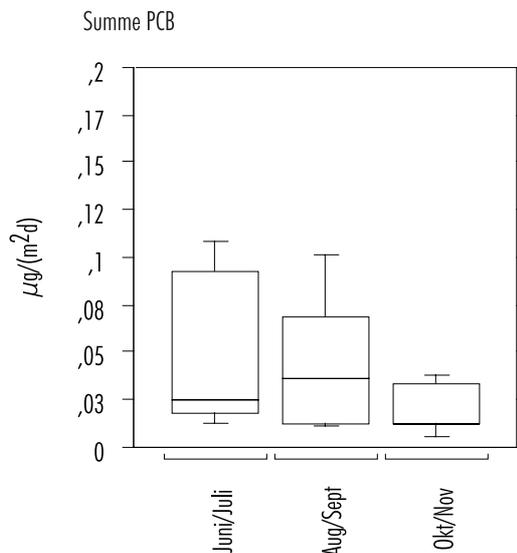
höhere Einträge festzustellen als in den ungekühlten Sammlern und beim Bergerhoff B nochmals geringere als in der Trichter-Flasche-Variante F14 (vgl. Tabelle C4.3-3).

**C4.3.2 PCB**

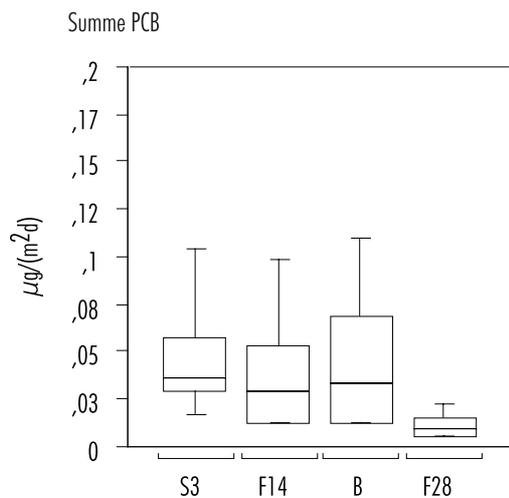
Bei den PCB ist ein Trend zu sinkenden Depositionen vom Sommer zum Herbst erkennbar, jedoch sind die gemessenen Unterschiede nicht signifikant (Abbildung C4-4).

Die zweifaktorielle Varianzanalyse erbrachte für die PCB-Summe signifikante Unterschiede zwischen den Sammelverfahren. Wie bei der PAK-12-Summe erbringt die F28-Variante auch bei der PCB-Summe deutliche Minderbefunde (Abbildung C4-5). Im Mittel weist die 28-Tages-Variante 72% Verluste gegenüber dem gekühlten Sammler S3 auf.

Hingegen sind die mittleren Depositionsraten zwischen S3, F14 und B kaum verschieden. Die gekühlte Variante erbrachte durchschnittlich 0,047  $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  und die ungekühlten F14 und B durchschnittlich 0,042  $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ .



**Abbildung C4-4:** Häufigkeitsverteilung der PCB-Depositionen, gruppiert nach Monaten



**Abbildung C4-5:** Häufigkeitsverteilung der PCB-Depositionen, gruppiert nach Monaten

### C4.3.3 Pestizide

Das Gamma-HCH weist die höchsten Depositionswerte mit im Mittel  $0,515 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  in den Monaten Juni/Juli auf (Tabelle C4.3-3, Abbildung C4-6). Die Summe der Pestizid-Depositionen, dominiert von den HCH-Werten, variieren signifikant im Jahresverlauf. Im Zeitraum Juni/Juli wurden mit  $0,80 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  deutlich höhere Einträge ermittelt als im Spätjahr (Abbildung C4-7). Signifikante Unterschiede zwischen den Sammelverfahren sind aus dem Datenkollektiv nicht ableitbar (Abbildung C4-8).

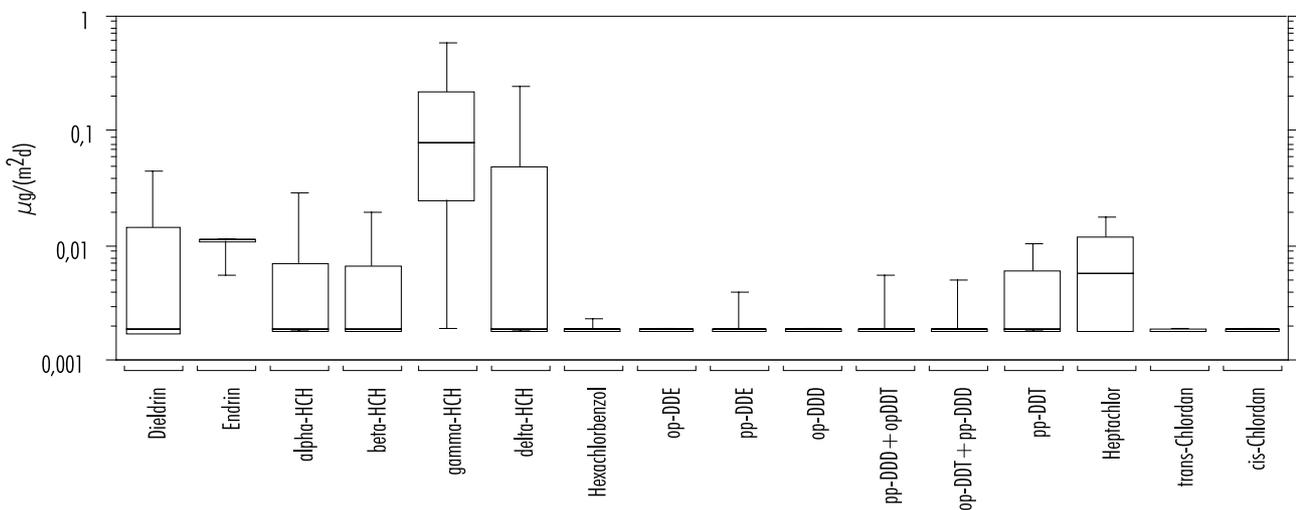


Abbildung C4-6: Häufigkeitsverteilung der Pestizid-Depositionsmesswerte

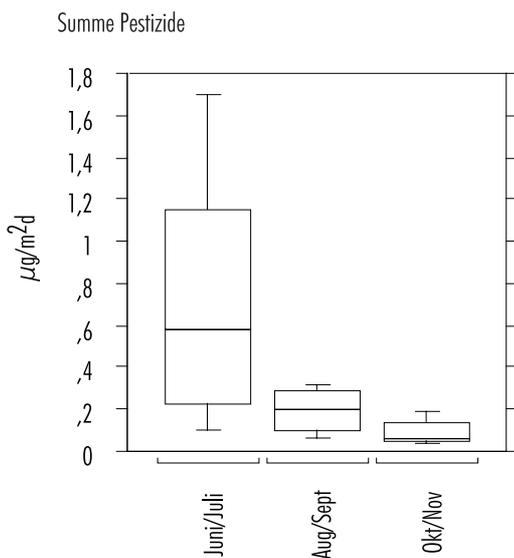


Abbildung C4-7: Häufigkeitsverteilung der Pestizid-Depositionen, gruppiert nach Monaten

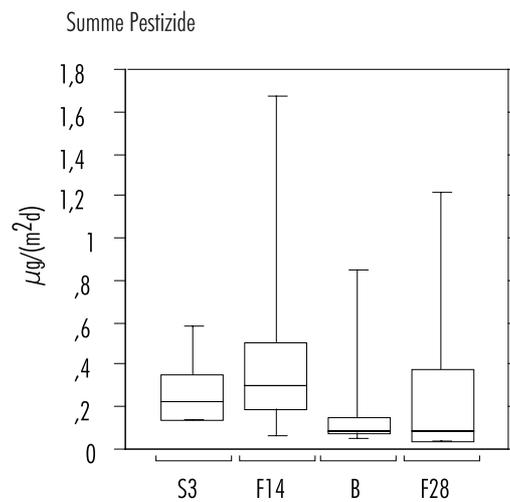


Abbildung C4-8: Häufigkeitsverteilung der Pestizid-Depositionen, gruppiert nach Sammlervarianten

#### C4.4 Partikelgebundene und adsorbierte Schadstoffe

Die Depositionsproben wurden in 2 Fraktionen untersucht: gelöste Anteile und Anteile der Trichterwäsche einschließlich des Filtrerrückstandes von  $> ca. 20 \mu m$ . Im Folgenden wird diese zweite Fraktion Trichterwäsche+Filtrerrückstand als Feststofffraktion bezeichnet. In Tabelle C4.4-1 ist der durchschnittliche Anteil der Feststofffraktion dargestellt. Im Mittel waren 82% der Schadstoffe in der Feststofffraktion der Depositionsproben vorhanden. Einzige Ausnahme bildete hier das  $\gamma$ -HCH, welches lediglich zu 21% in der Feststofffraktion vertreten war. Daneben sind die PAK-Komponenten Naphthalin bis Fluoren mit weniger als 65% der Stoffe in der Festphase vertreten. Für die Untersuchung von Depositionsproben und die Entwicklung von Trichter-Adsorber-Einheiten unterstreicht dieser Befund die Bedeutung des vollständigen Probeaufschlusses.

#### C4.5 Streuung der Depositionsdaten

Mit Hilfe der in Kapitel 4.3 dargestellten Boxplots wurde die Streuung der Messdaten graphisch dargestellt. Für die Ermittlung der Verfahrensbedingten Varianz eines Einzelverfahrens bedarf es noch an Untersuchungen echter Feldparallelen in genügendem Umfang. Die Tabelle C4.5-1 gibt einen Anhaltspunkt über die „allgemeine Robustheit“ der Depositionsmessdaten zu organischen Spurenstoffen. In das aus-

**Tabelle C4.5-1:** Mittlere Depositionsdaten im Versuchszeitraum [ $\mu g/(m^2 d)$ ], gemittelt zwischen den Verfahren S3, F14 und B (ohne F28) und die korrespondierenden Variationskoeffizienten der Messdaten (Standardabweichung/Mittelwert)

	Juni/Juli		Aug/Sept		Okt/Nov	
PAK-16	1,03	75%	1,94	52%	2,02	63%
PAK-12	0,56	80%	1,36	41%	1,57	64%
PCB	0,051	81%	0,051	64%	0,023	55%
Pestizide	0,716	85%	0,214	47%	0,108	50%

**Tabelle C4.4-1:** Durchschnittlicher Anteil der als Partikel (Filtrerrückstand + Trichterwäsche) analysierten Schadstoffe, gemittelt über die 2-Wochen-Varianten S3, F14 und B ( $n = 34$ )

Komponente	Anteil Filtrerrückstand und Trichterwäsche
<b>PAK</b>	
Naphthalin	46%
Acenaphylen	53%
Acenaphthen	65%
Fluoren	58%
Phenanthren	79%
Anthracen	87%
Fluoranthren	66%
Pyren	85%
Benzo(a)anthracen	76%
Chrysen	87%
Benzo(b)fluoranthren	88%
Benzo(k)fluoranthren	84%
Benzo(a)pyren	80%
Dibenz(ah)anthracen	92%
Indeno(123cd)pyren	83%
Benzo(ghi)perylen	82%
<b>Mittel 16</b>	76%
<b>Mittel 12 (&gt;Phen)</b>	82%
<b>PCB</b>	
PCB 31	87%
PCB 28	86%
PCB 52	93%
PCB 101	86%
PCB 153	68%
PCB 138	100%
PCB 180	81%
<b>Mittel</b>	86%
<b>Pestizide</b>	
Dieldrin	81%
Endrin	-
alpha-HCH	100%
beta-HCH	82%
gamma-HCH	21%
delta-HCH	100%
Hexachlorbenzol	100%
op-DDE	-
pp-DDE	100%
op-DDD	100%
pp-DDD + opDDT	100%
pp-DDT	100%
Heptachlor	72%
trans-Chlordan	-
cis-Chlordan	-
<b>Mittel</b>	88%

gewertete Datenkollektiv wurden die 14-Tages-Verfahren S3, F14 und B, also mit und ohne Kühlung bzw. mit und ohne Verdunstungsschutz einbezogen. Die PAK-, PCB- und Pestizid-Summen variierten um durchschnittlich 63%, wobei eine Abnahme zur kühleren Jahreszeit erkennbar ist.

Es bleibt anzumerken, dass die Streuung von Depositionsmessdaten bei der langjährigen Anwendung durch die Mittelung zu Tages- oder Jahresfrachten üblicherweise deutlich gemindert wird. Um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten, sind deshalb Konventionen beim Umgang mit Nachweisgrenzen und Ausreißern von außerordentlicher Bedeutung.

#### C4.6 Einfluss von Vogelkot

Einige Depositionsproben waren mit Vogelkot verunreinigt und wurden mit untersucht. Um zu prüfen, ob dies einen Einfluss auf die Depositionsdaten hat, wurden zusätzlich die Phosphatgehalte und die Leitfähigkeit als Leitparameter bestimmt.

In Tabelle C4.6-1 sind die Korrelationskoeffizienten zwischen den organischen Spurenstoffen und den Phosphatgehalten sowie der Leitfähigkeit in einer Matrix aufgetragen.

Für den Großteil der Komponenten kann aufgrund eines fehlenden Zusammenhanges gefolgert werden, dass Vogelkot die Depositionen an organischen Spurenstoffen nicht beeinflusst.

Lediglich bei den Komponenten Anthracen und p,p-DDE waren ein bis zwei Proben mit erhöhten Phosphatgehalten und Leitfähigkeiten mit erhöhten Stoffeinträgen dieser Komponenten gepaart, was zu erhöhten Korrelationskoeffizienten  $r = 0,5$  bis  $0,8$  führte. Da diese Datensätze jedoch nicht normalverteilt sind, kann für diese Komponenten keine statistisch gesicherte Abhängigkeit geprüft bzw. festgestellt werden.

#### C4.7 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben

In den Wintermonaten Oktober 1997 bis Januar 1998 wurden in Nordrhein-Westfalen PAK-Depositionen im Auftrag des LANDESUMWELTAMTES NORDRHEIN-WESTFALEN ermittelt [GfA 1998]. An der

**Tabelle C4.6-1:** Korrelationsmatrix zwischen den Parametern Phosphatgehalte und Leitfähigkeit sowie Depositionsdaten für organische Spurenstoffe ( $n = 32$ )

Komponente	P04	Lf
P04 mg/l	1,00	0,84
Lf $\mu\text{S}/\text{cm}$	0,84	1,00
Naphthalin	-0,20	-0,20
Acenaphthylen	-0,07	-0,15
Acenaphthen	-0,06	-0,18
Fluoren	-0,03	-0,20
Phenanthren	0,13	-0,02
<b>Anthracen</b>	<b>0,49</b>	<b>0,60</b>
Fluoranthren	0,30	-0,03
Pyren	-0,08	-0,12
Benzo(a)anthracen	0,28	0,02
Chrysen	-0,07	-0,07
Benzo(b)fluoranthren	-0,14	-0,17
Benzo(k)fluoranthren	-0,17	-0,19
Benzo(a)pyren	-0,14	-0,14
Dibenz(ah)anthracen	-0,08	-0,13
Indeno(123cd)pyren	0,08	-0,07
Benzo(ghi)perylen	-0,12	-0,14
PCB 31	-0,02	-0,06
PCB 28	0,00	-0,03
PCB 52	0,12	-0,04
PCB 101	0,00	-0,11
PCB 153	0,26	0,15
PCB 138	-0,11	-0,12
PCB 180	0,24	0,25
Dieldrin	0,04	0,04
Endrin	0,17	0,04
alpha-HCH	-0,17	-0,20
beta-HCH	-0,06	-0,09
gamma-HCH	0,04	0,04
delta-HCH	0,20	0,19
Hexachlorbenzol	-0,12	-0,14
op-DDE	0,17	0,04
<b>pp-DDE</b>	<b>0,78</b>	<b>0,80</b>
op-DDD	-0,10	-0,10
pp-DDD + opDDT	-0,08	-0,05
pp-DDT	-0,07	-0,07
Heptachlor	0,14	0,08
trans-Chlordan	0,17	0,04
cis-Chlordan	0,02	-0,07
Bis-Ethyl-Phthalat	0,01	0,15
Bis-Buthyl-Phthalat	-0,11	-0,06
Benzyl-Buthyl-Phthalat	0,20	0,08
Bis-2-Ethyl-Hexyl-Phthalat	-0,10	-0,07
PAK_16	-0,03	-0,18
PAK_12	0,10	-0,08
PCB	0,13	0,03

Station LUA Essen wurden dabei  $1,45 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  und an einer Station im Stadtgebiet Essen  $3,36 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  für die Summe von 13 PAK gemessen. Neben dem Bergerhoffverfahren wurde ein Trichter-Adsorber-Sammler mit XAD als Adsorber eingesetzt (vgl. Tabelle C4.7-1). Wie auch in Kehl waren die Komponenten Phenanthren und Fluoranthren in Essen am häufigsten vertreten. Wie auch in Kehl wurden beim Bergerhoffverfahren etwas geringere Phenanthren- und Fluoranthren-Depositionen ermittelt als in einem Sammelverfahren mit Adsorber. Die PAK-12-Einträge in Kehl betragen im Oktober/November 1998  $1,34 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  und liegen damit auf gleichem Niveau mit dem Standort LUA-Essen.

DELSCHEN et al. [1999] berechneten für eine Messstation im ländlichen Raum in Nordrhein-Westfalen eine mittlere Bulk-Depositionsrate für PAK-12 von  $0,68 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$ . Demgegenüber sind die in Kehl ermittelten PAK-Depositionen höher.

An wet-only-Sammlern der UBA-Messstation Zingst und Westerland wurden in den Jahren 1996/97 im Mittel  $0,14$  bis  $0,36 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  PAK-12 ermittelt (berechnet aus den Konzentrationen im Niederschlag in RAFFIUS et al. 1999 bezogen auf 700 mm). Die Bulk-Depositionsdaten von Kehl sind damit deutlich höher als die wet-only-Depositionsdaten für Westerland und Zingst.

### PCB

Bei Messungen in Nordrhein-Westfälischen Großstädten im Jahr 1997 wurden im Mittel  $0,025 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  Bulkdeposition für die Summe-PCB-6 ermittelt [HIESTER 1998: in RAFFIUS et al. 1999]. Wie auch in Kehl weist das durchschnittliche PCB-Profil ein Maximum bei PCB 153 auf. Die in Kehl im Sommer 1998 ermittelte Depositionen von  $0,049 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  im Juli/August bis  $0,020 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  im Oktober/November stimmt mit den Angaben aus NRW gut überein.

### Pestizide

Nach Literaturlauswertungen von KREUTZMANN et al. [1997] sind bei HCH und HCB in unbelasteten Gebieten die in Tabelle C4.7-2 angegebenen Nass-Depositionen zu erwarten. Die in Kehl im Sommer

**Tabelle C4.7-1:** Mittlere PAK-Depositionen an der LUA Essen von 10.97 bis 01.98 [GfA 1998]

PAK	Bergerhoff $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$	XAD-Sammler $[\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})]$
Phenanthren	0,31	0,47
Anthracen	0,03	0,03
Fluoranthren	0,27	0,34
Benz[a]anthracen	0,06	0,09
Chrysen/Triphenylen	0,19	0,23
Benzo[b/j]fluoranthren	0,17	0,20
Benzo[k/l]fluoranthren	0,08	0,09
Benzo[e]pyren	0,08	0,11
Benzo[a]pyren	0,05	0,07
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,09	0,10
Dibenz[a,c/a,h]anthrac.	0,03	0,02
Benzo[ghi]perylen	0,05	0,07
Coronen	0,04	0,05
<b>Summe</b>	<b>1,45</b>	<b>1,87</b>

**Tabelle C4.7-2:** Mittlere Pestizidkonzentrationen im Niederschlag nach versch. Literaturangaben (nasse Deposition errechnet für 700 mm Niederschlag; Faktor gerundet 0,002) [KREUTZMANN et al. 1997]

	ng/l	$\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$
$\alpha$ -HCH	1,0 bis 2,0	0,002 - 0,004
$\gamma$ -HCH	5,5 - 15,8	0,011 - 0,030
HCB	0,3 - 0,8	< 0,002

1998 ermittelten Bulk-Einträge an  $0,012$  bis  $0,002 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  für  $\alpha$ -HCH und  $0,515$  bis  $0,050 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$  für  $\gamma$ -HCH liegen deutlich über diesen typischen Werten für die Nassdeposition.

Generell nehmen nach KREUTZMANN et al. [1997] die Einträge in der Reihenfolge HCB <  $\alpha$ -HCH <  $\gamma$ -HCH zu. Dies stimmt mit den Befunden aus Kehl überein.

## C5 Schlussfolgerungen

Im Hinblick auf die mögliche Anreicherung organischer Spurenstoffe im Boden scheint nach derzeitigem Kenntnisstand eine technische Kühlvorrichtung bei einem 14-Tagesprobennahmeintervall bei den Komponentengruppen PAK-12, PCB-6 und Organochlorpestizide verzichtbar. Deutliche Unterschiede zwischen gekühlten und ungekühlten Sammelproben waren nur bei den flüchtigen PAK Naphthalin bis Fluoren nachweisbar.

Die Bergerhoffsammler erbrachten ähnliche Depositionsfrachten wie die Trichter-Flasche-Sammler, was in der Dominanz der Feststoffpartikel bei der Deposition organischer Spurenstoffe begründet liegt. In Tabelle C5-1 sind die Vor- und Nachteile der dis-

kutierten Sammelverfahren zusammengestellt. Aufgrund der verschiedenen Einsatzmöglichkeiten kann keinem Verfahren ein universeller Vorzug eingeräumt werden.

Die Streuung der Messdaten zeigt, dass die Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in Böden durch Depositionsmessungen einer Konvention insbesondere hinsichtlich der Probennahme und auch der Datenverarbeitung bedarf.

**Tabelle C5-1:** Vor- und Nachteile von Sammelverfahren

Sammelverfahren	Sammler mit Kühl- und Heizvorrichtung	Trichter-Flasche-Verfahren (DIN-Entwurf)	Trichter-Kartusche-Verfahren (DIN-Entwurf)	Topfverfahren (z.B. 8 Bergerhoff)
<b>Einsatzorte</b>	nur im Freiland, nur in Nähe von Stromanschluss	Freiland und Forst, frei	Freiland und Forst, frei	nur im Freiland
<b>Winterbetrieb</b>	unproblematisch, kein separater Schneesammler erforderlich	nur mit geeigneter Sammelflasche, max. Schneehöhen begrenzt	nur im nicht überstauten Zustand möglich, max. Schneehöhen begrenzt	Frostbruch bei Gläsern, PTFE-Eignung bislang nicht geprüft
<b>Investitionskosten</b>	sehr hoch (Stromanschluss)	mittel	mittel	sehr gering (bei PTFE mittel)
<b>Betriebskosten</b>	hoch	mittel	mittel	sehr gering
<b>Probennahme, -vorbereitung</b>	Trichterspülung erforderlich	Trichterspülung erforderlich	Trichterspülung erforderlich	hoher Reinigungsaufwand im Labor, einfache Probennahme durch Gläsertausch
<b>Probenausfall</b>	hohes Risiko, wegen hoher Invest.kosten keine Parallelen üblich	mittel	gering/mittel	kann durch hohe Anzahl Feldparallelen minimiert werden
<b>Flächenrepräsentativität</b>	mittel	mittel	mittel	gut
<b>Laboranalysen</b>	gelöste + Partikelgebundene getrennt analysieren	gelöste + Partikelgebundene getrennt analysieren	eine Analyse/Probe	gelöste + Partikelgebundene getrennt analysieren
<b>Grundsätzliche methodische Vor- und Nachteile</b>	„Referenzsammler“	im Sommer maximal 14-Tage Probennahmeintervall	„Passivsammlereffekt“ bei leicht flüchtigen Komponenten wie Naphthalin, Durchbruchgefahr	nur anwendbar auf verdunstungsunempfindliche Komponenten
<b>Probenvereinigung vor der Analyse</b>	beliebig, abhängig von Kühlkapazitäten (Vorversuche sinnvoll)	beliebig, abhängig von Kühlkapazitäten (Vorversuche sinnvoll)	keine	schwierig bei Probenahme durch Gläsertausch

## C6 Literatur

DELSCHEN T., HEMBROCK-HEGER A., LEISNER-SABER J. & SOPCZAK D. (1999): Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze: PAK-Belastung von Kulturpflanzen über Boden- und Luftpfad.- UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox., 11 (1)

GfA GESELLSCHAFT FÜR ARBEITSPLATZ- UND UMWELTANALYTIK MBH (1998): Untersuchung der Deposition partikelgebundener PAK an drei unterschiedlich belasteten Standorten von November 1997 bis Januar 1998.- Studie im Auftrag des Landesumweltamtes NRW (LUA), GfA-Bericht 63303-074 B01: 34 S.; Münster-Roxel.

KREUTZMANN J., HOLZ & D. KALLWEIT (1997): Aspekte bei der Probenahme zur Bestimmung von "Persistent Organic Pollutants in der Nassdeposition.- In LfU/UBA Hrsg., : 55-66; .

LAWA [LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER, HRSG.] (1996): Atmosphärische Deposition - Richtlinie für Beobachtung und Auswertung der Niederschlagsbeschaffenheit.- Entwurf 7/96: 79 S.; Berlin.

RAFFIUS B., DIEHL K. & R. SCHLEYER (1999): Grundwasserbelastung durch organische Luftschadstoffe.- F & E-Vorhaben im Auftrag des DVWK-FA 3.5 Grundwasserchemie, [in Bearbeitung]: ; Langen.

UM [UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG Hrsg.] (1993): Emissionen und Immissionen im Raum Kehl-Offenburg.- Umweltschutz in Baden-Württemberg, UM-14-93: 187 S; Stuttgart.

UM [UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG Hrsg.] (1995): Bodenzustandsbericht Kehl.- Umweltschutz in Baden-Württemberg, UM-16-95: 59 S.; Stuttgart.

# D Untersuchung der PAK-Gehalte im Niederschlag der Messstationen Westerland, Zingst und Kehl für 1998 im Rahmen der internationalen Berichtspflichten der Bundesrepublik Deutschland für HELCOM und OSPARCOM

*Harnisch M.\* , Eulitz J., Herz A., Kube P. & T. Minden*

## D0 Zusammenfassung

Die Probenahme der Monatsniederschlagsproben der Stationen Westerland (ab März 98), Zingst (ab Juni 98) und die Untersuchung der Proben dieser Stationen sowie der Station Kehl (ab Januar 98) auf ausgewählte PAK wurden vom Labor für Wasser, Boden, Abfall für das Messnetz FG II 4.3 durchgeführt.

Dabei wurden in Zusammenarbeit mit dem bisherigen Auftragnehmer Fa. NORDUM eine Reihe von Modifizierungen bei der Probenahme und Analytik umgesetzt.

Die ermittelten monatlichen Gehalte der PAK im Niederschlag liegen für Westerland und Zingst im Variationsbereich der in der Literatur für Küstenstandorte [8,9,10] und in der Größenordnung der von der Fa. NORDUM [ 1,2,3] in den letzten Jahren ermittelten Gehalte.

Die PAK Gehalte im Regen der Station Kehl scheinen geringfügig niedriger zu sein, aber ein direkter Vergleich ist wegen der unterschiedlichen Probenahmedauer und -zeiträume nicht sinnvoll.

---

\* Umweltbundesamt, Berlin (UBA)  
manfred.harnisch@uba.de

## D1 Aufgabenstellung und Sachstand

Im Rahmen der deutschen Berichtspflichten für HELCOM und OSPARCOM werden seit 1995 monatlich in der atmosphärischen Nassdeposition der UBA-Messstationen Westerland und Zingst ausgewählte persistente organische Verbindungen (POP's; siehe Tabelle 1) untersucht.

Probenahme und Analytik dieser Stoffe wurden von 1995 bis Anfang 1998 im Rahmen eines vom UBA geförderten F&E-Vorhabens (104 02 737) durch die Fa. NORDUM Institut für Umwelt und Analytik, GmbH in Rostock entwickelt und ausgeführt.

Im November 1997 wurde zwischen dem UBA Messnetz (FG II 4.3) und dem Labor für Wasser, Boden, Abfall (FG II 2.5) vereinbart, dass zukünftig die Betreuung der Probenahme und die Analyse der monatlichen Regenwasserproben in Westerland und Zingst und zusätzlich die Analytik für die Station Kehl im Labor für Wasser, Boden, Abfall durchgeführt werden.

Die Einarbeitung und Weiterentwicklung der Analytik im FG II 2.5 erfolgte in Zusammenarbeit mit der Fa. NORDUM in der ersten Hälfte des Jahres 1998.

Die Übergabe der Regenwassersammler erfolgte für die Station Westerland zum April 98 und für die Station Zingst zum Juni 98.

Seitdem werden die Probenahme und Analytik im FG II 2.5 ausgeführt.

**Tabelle 1:** Untersuchungsparameter für HELCOM / OSPARCOM

<b>Polycyclische Kohlenwasserstoffe KW</b>	<b>Aromatische</b>	<b>Kurzbezeich.</b>
Phenanthren		PHE
Anthracen		ANT
Fluoranthren		FLUOR
Pyren		PYR
Benzo(a)anthracen		BaA
Chrysen		CHR
Benzo(b)fluoranthren		BbF
Benzo(k)fluoranthren		BkF
Benzo(a)pyren		BaP
Dibenz(ah)anthracen		DBahA
Benzo(ghi)perylene		BghiP
Indeno(1,2,3-cd)pyren		INP
<b>Polychlorierte Biphenyle</b>		
2,4,4'-Trichlorbiphenyl		PCB 28
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl		PCB 52
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl		PCB 101
2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl		PCB 118
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl		PCB 138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl		PCB 153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl		PCB 180
<b>Organochlorpestizide</b>		
$\alpha$ -Hexachlorcyclohexan		$\alpha$ -HCH
$\gamma$ -Hexachlorcyclohexan		$\gamma$ -HCH
Hexachlorbenzol		HCB
Aldrin		
Dieldrin		
Endrin		
Heptachlor		
o,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan		o,p'-DDT
p,p'-Dichlordiphenyltrichlorethan		p,p'-DDT
o,p'-Dichlordiphenyldichlorethan		o,p'-DDE
p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan		p,p'-DDE
o,p'-Dichlordiphenyldichlorethan		o,p'-DDD
p,p'-Dichlordiphenyldichlorethan		p,p'-DDD

## D2 Probenahme und Analyseverfahren

In der Phase der Übernahme und Vorbereitung der Arbeiten durch II 2.5 wurden einige Änderungen in der bisherigen Vorgehensweise mit der Fa. NORDUM diskutiert und teilweise erprobt. Das geänderte Probenahme- und Analyseverfahren wird unten ausführlich beschrieben.

Abbildung 1 zeigt einen Überblick über das seit Januar 1998 in Westerland, Zingst und später auch in Kehl angewendete Gesamtkonzept.

Dieses umfasst die Probenahme mit einem wet-only-Sammler der Marke EIGENBRODT-Sammler NSA 181 /KD, ein direktes Sammeln in einer 5 l Glasflasche und das monatliche Spülen des Sammeltrichters mit Methanol in eine 1 l Glasflasche zur Erfassung der adsorbierten Anteile.

Die gesamte Probe wird in der Probenflasche 2 mal mit n-Hexan extrahiert und nach Teilung des Extraktes werden die PAK in Anlehnung an DIN 38 407 Teil 18 [4] und die PCB und Chlorpestizide gemäß DIN EN ISO 6468 [5] untersucht. Die Trichterspülung wird nach Zugabe von 100 ml Wasser in gleicher Weise wie eine Regenprobe mit n-Hexan extrahiert und analysiert.

### D2.1 Probennahme

Seit Januar 1998 wurde die Probennahme verändert und hierzu ein Sammlervergleich auf der Messstation Zingst durch die NORDUM durchgeführt. (Ergebnisse siehe Bericht NORDUM Juni 98 [1]).

Mit der Übernahme von Probennahme und Messungen durch II 2.5 wurde darauf aufbauend folgende Vorgehensweise gewählt:

- Probenahme mit dem EIGENBRODT-Sammler NSA 181 /KD (siehe Beschreibung im Anhang)
- monatlicher Sammelzeitraum ggf. zusätzlicher Flaschenwechsel,
- Einsatz von 5 l Braunglasflaschen,
- beim Flaschenwechsel (immer Dienstags) wird die Probe zur Vorextraktion mit 20 ml n-Hexan versetzt und anschließend ggf. bei 4°C bis zur vierteljährlichen Abholung gekühlt aufbewahrt,

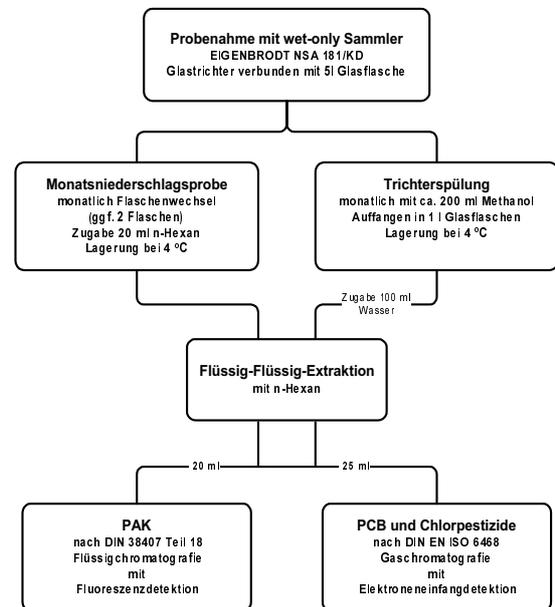


Abbildung 1: Probenahme und Untersuchungskonzept

- Transport der Proben erfolgt vierteljährlich in Kühltaschen ins Labor nach Berlin,
- monatliche Spülung des Trichters beim Flaschenwechsel mit ca. 200 ml Methanol und Aufbewahrung der Spüllösungen bei 4°C im Kühlschrank bis zur Abholung.

Die Probennahmeprotokolle der Messstellen und die überarbeitete Betriebsanweisung für die Probennahme sind im Anhang enthalten.

### D2.2 Analytik

Die Vorgehensweise bei der Analytik basiert auf den Erfahrungen und Untersuchungen der Fa. NORDUM und erfolgt bei den PAK in Anlehnung an die DIN 38 407 Teil 18 und bei den chlorierten Stoffen gemäß DIN EN ISO 6468. Dabei wurde für beide Stoffgruppen für die Flüssig-Flüssig-Extraktion als Extraktionsmittel n-Hexan eingesetzt. Dieses ergab bei den Vergleichsuntersuchungen bei zweimaliger Extraktion sehr

gute Wiederfindungsraten für die zu untersuchenden Stoffe (siehe Bericht NORDUM Juni 98 [1]).

Eine Übersicht über das Analysenverfahren zeigt die Abbildung 2 auf der nächsten Seite.

### D2.2.1 Probenvorbereitung

#### Extraktion

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion erfolgt direkt in den Probeflaschen durch zweimaliges Ausrühren mit ca. 20 ml n-Hexan mit Teflon ummantelten Rührstäben jeweils 1 Stunde bei ca. 1000 Umdrehungen pro Minute.

Den Trichterspüllösungen werden vor der Extraktion 100 ml bidest. Wasser zur besseren Extraktion und zur Phasentrennung zugesetzt.

Die Phasentrennung der Extrakte erfolgt im Scheidetrichter ggf. unter Zusatz von NaCl.

#### Trocknung

Die n-Hexanphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Messkolben mit n-Hexan auf 50 ml aufgefüllt.

#### Probenaufkonzentration und -reinigung

Für die PAK wird ein Aliquot des Extraktes von 20 ml entnommen. Dieser wird mit 200 µl Dimethylformamid als Keeper und 1 ml Acetonitril versetzt und im TurboVapll im Stickstoffstrom bei 35°C auf 0,5 ml eingeblasen und im Messkolben auf 2 ml aufgefüllt.

Eine Aufreinigung ist für die sehr selektive Fluoreszenzdetektion hier nicht erforderlich.

### D2.2.2 HPLC mit Fluoreszenzdetektion

HPLC Anlage: 2 Kontron 420 - Pumpen mit Mikrokopf, Techlab Säulenthermostat, Mischer, Degasys DG-1200 Degaser

Trennsäule: SEPSERV 250\*3 mm PAH

Flow: 0,8 ml/min

Säulentemperatur: 22 °C

Fluoreszenzdetektor: Jasco FP-920

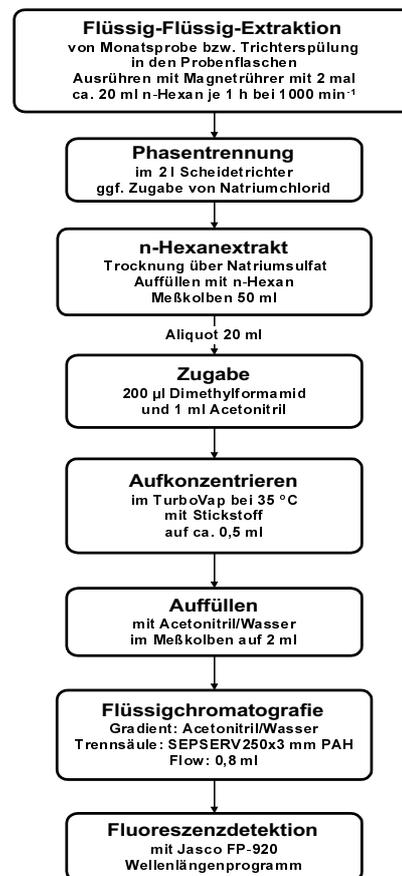


Abbildung 2: Schema zur Probenvorbereitung und Analytik der PAK

Gradient:

Zeit in min	% Acetonitril	% Wasser
0 - 5	55	45
5 - 30	von 55 auf 100	45 auf 0
30 - 44	100	0
44	100 auf 55	0 auf 45
44 - 62	55	45

Wellenlängenprogramm:

Zeit in min	Anregungswellenlänge	Emissionswellenlänge	Gain
0,00	275	350	1000
16,90	260	420	1000
18,70	270	440	1000
23,50	260	420	1000
27,90	290	430	1000
30,90	290	430	100
33,80	290	430	1000
37,70	300	500	1000

Messesequenz:

Die Messesequenz erfolgte so, dass im Anschluss an die Kalibrierung jeweils 4-5 Proben unterbrochen von Kontrollstandards, Blindwertproben und Wiederfindungsstandards (dotierten Wasserproben) vermessen wurden.

Als Kontrollstandards wurden sowohl das zertifizierte Referenzmaterial SRM 1647c als auch unabhängig von der Kalibrierung hergestellte Standardlösungen verwendet.

**D2.2.3 Kalibrierung**

Die Kalibrierungen wurden in Anlehnung an DIN 38 402 Teil 51 [7] mit externem Standard durchgeführt.

Sie erfolgten mit einem Mischstandard der aus gekauften Einzellösungen selbst hergestellt wurde. Dabei wurden 7 Bezugslösungen mit Gehalten von 0,2 pg/μl, 0,5 pg/μl, 1 pg/μl, 2 pg/μl, 5 pg/μl, 7 pg/μl und 10 pg/μl in der Messlösung hergestellt und vermessen.

Es ergaben sich für alle PAK lineare Kalibrierfunktionen über den gewählten Arbeitsbereich.

Höher belastete Proben wurden gegebenenfalls verdünnt gemessen.

**D2.2.4 Nachweisgrenzen und Blindwerte**

Als Nachweisgrenzen wurden für 1998 weiterhin die nachfolgenden von der NORDUM [1,2,3] aus dem Signal-Rausch-Verhältnis ermittelten Werte für 800 ml Niederschlagswasser verwendet.

Für die Eintragsberechnungen im Monitoring Programm wird bei Ergebnissen unter der Nachweisgrenze mit 2/3 der oben genannten Werte gerechnet. Dies scheint problematisch, da diese Werte bei größeren Regenmengen deutlich unterschritten werden können und von Probe zu Probe schwanken. Außerdem ist nicht festgelegt, wie die Nachweisgrenzen im Monitoring Programm einheitlich (ggf. in Anlehnung an DIN 32 645 [6]) zu ermitteln sind.

**Tabelle 2:** Nachweisgrenzen der untersuchten PAK (nach NORDUM)

PAK	Nachweisgrenze in ng/l
ANT	0,5
FLUOR; PYR	2
PHE; BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP	1
INP	5

Bei jeder Probenserie (6) wurde bidestilliertes Wasser in gleicher Weise aufgearbeitet wie eine Probe (Blindwert).

Die Blindwerte lagen für alle Substanzen außer Phenanthren unterhalb des untersten Kalibrierpunktes. Eine Blindwertkorrektur für Phenanthren war nicht sinnvoll, da diese Werte starken Schwankungen unterlagen. Dies hat zur Folge, dass für einige Proben (insbesondere Trichterspülungen) kein Ergebnis für Phenanthren angegeben wird.

Zur Ursachenermittlung und Beseitigung der Phenanthren - Blindwerte werden zur Zeit umfangreiche Untersuchungen durchgeführt.

**D2.2.5 Analytische Qualitätssicherung**

In jeder vierteljährlichen Messesequenz wird zu Beginn und am Ende der Sequenz eine 7 Punkt Kalibrierung durchgeführt.

Nach jeweils 4-5 Proben erfolgt die Messung eines von den Kalibrierstandards unabhängig hergestellten Kontrollstandards bzw. des zertifizierten Referenzstandards SRM 1647c (1:1000). Ebenfalls alle 4-5 Proben wird entweder ein Blindwert oder eine dotierte Wasserprobe (Wiederfindung) gemessen.

Die Ergebnisse der Kontrollen zeigen eine befriedigende Stabilität und Richtigkeit der Kalibrierfunktionen.

Für zwei von der Kalibrierung unabhängig hergestellte Kontrollstandards (1 pg/μl und 7 pg/μl) sind die Mittelwerte der Messergebnisse (Anzahl=5) und die Kon-

fidenzintervalle (95%) in Prozent der Sollkonzentration für das 4. Quartal 1998 in der Abbildung 3 dargestellt.

Für das zertifizierte Referenzmaterial SRM 1647c (1:1000 verdünnt) sind die Mittelwerte der Messergebnisse (Anzahl=4) und die Konfidenzintervalle (95%) in Prozent der Sollkonzentration für das 4. Quartal 1998 in der Abbildung 4 dargestellt.

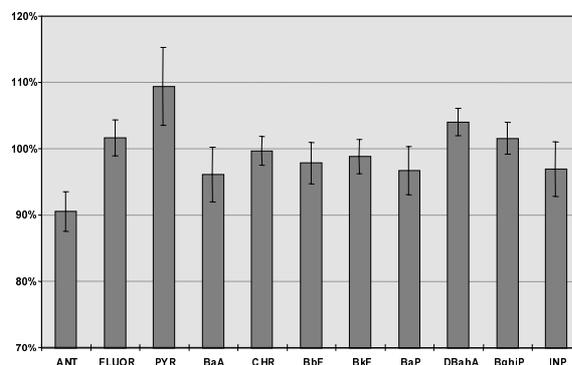
Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten wurden während der Extraktion der Regenwasserproben regelmäßig mit Standardlösungen dotierte Wasserproben in gleicher Weise aufgearbeitet und gemessen.

Die ermittelten Wiederfindungsraten sind gut reproduzierbar (Streuung um 5%) und liegen für alle PAK außer Anthracen (70%) zwischen 80 und 100%.

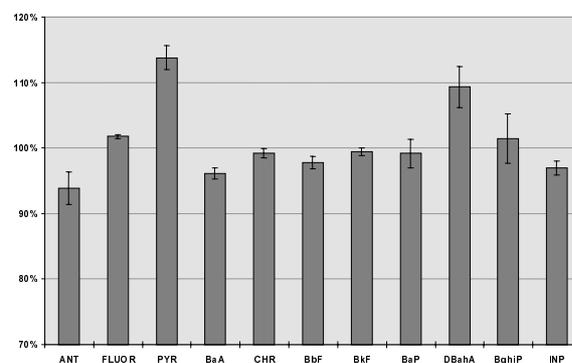
Die Mittelwerte und die Konfidenzintervalle (95%) der 6 Wiederfindungsversuche auf drei Niveaus im Arbeitsbereich aus dem 4. Quartal 1998 sind in Abbildung 5 dargestellt.

Anfang des Jahres 1998 wurde eine Vergleichsmessung mit einem Extrakt der Fa. NORDUM durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der Werte in beiden Labors.

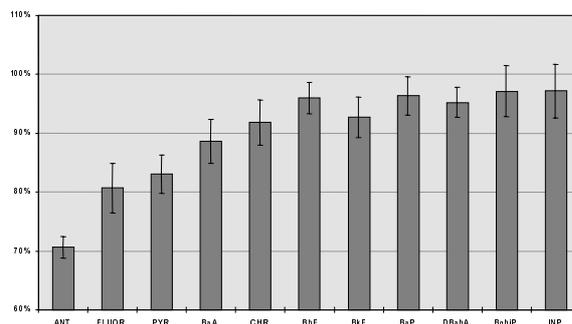
Weiterhin hat das Labor für Wasser, Boden, Abfall an einem PAK Ringversuch der Hansestadt Hamburg mit Erfolg teilgenommen.



**Abbildung 3:** Kontrolle der Kalibrierung mit unabhängigen Standards (Angaben in % der Sollkonzentration)



**Abbildung 4:** Kontrolle der Richtigkeit mit zertifiziertem Standard SRM 1647c (Angaben in % der Sollkonzentration)



**Abbildung 5:** Kontrolle der Wiederfindungsraten (n=6) mit dotierten Wasserproben im 4. Quartal 1998 (Angaben in % der Sollkonzentration)

### D3 Ergebnisse und Diskussion der Depositionsmessungen

Die Monatsdaten der 3 Messstationen mit den PAK-Gehalten im Niederschlag sind in den Abbildungen 7 bis 10 sowie in den Tabellen 3 bis 5 (Erklärung der Codes siehe Anhang) zusammengefasst.

Die Monatsdaten der 3 Messstationen für die Trichter-spülungen sind im Anhang in den Tabellen 6-8 zusammengefasst. Ihr Anteil an der monatlichen Nass-deposition ist im Anhang in den Abbildungen 13-15 dargestellt.

Die nachfolgende Abbildung 6 zeigt die monatlichen Regenmengen für Westerland und Zingst. Die Daten für Kehl konnten auf Grund eines unterschiedlichen Sammelzeitraumes nicht in die Grafik einbezogen werden.

Eine Zusammenstellung der Summenwerte der 12 untersuchten PAK für Westerland und Zingst für das Jahr 1998 ist in Abbildung 7 dargestellt.

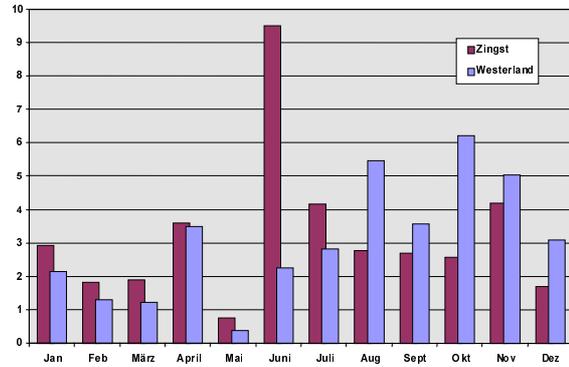


Abbildung 6: Regenmengen der Stationen Zingst und Westerland 1998 in l/m²

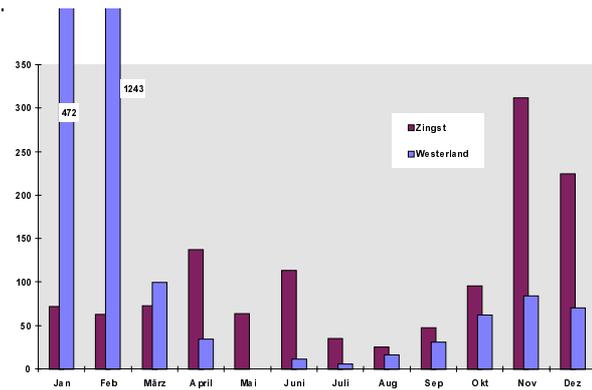


Abbildung 7: Summengehalte der PAK im Niederschlag 1998 in ng/l

## D3.1 PAK Gehalte Westerland

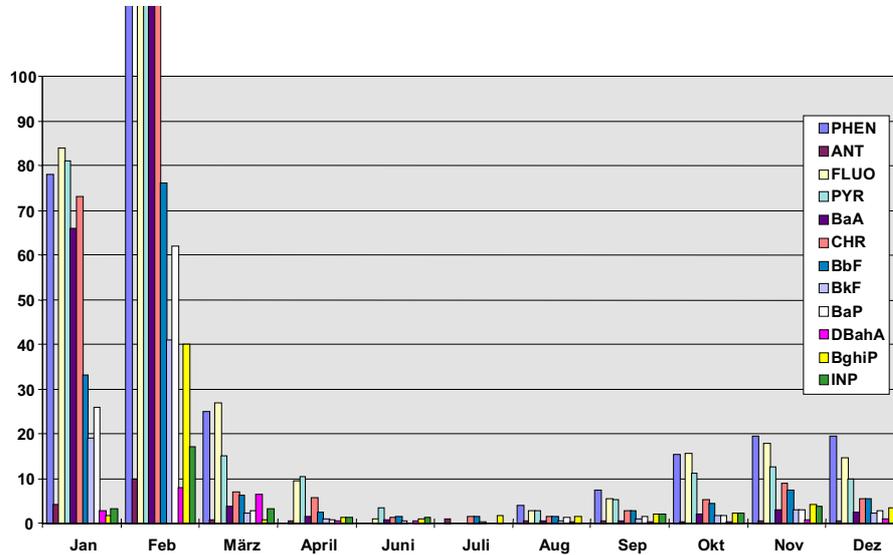


Abbildung 8: PAK im Niederschlag Westerland 1998 in ng/l

Tabelle 3: PAK im Niederschlag - Messergebnisse Westerland 1998\*

	Rain	PHE	ANT	FLUOR	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DBahA	BghiP	INP	Σ PAK	Code
Westerland	mm	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	
Jan 98	42,8	78,00	4,30	84,00	81,00	66,00	73,00	33,00	19,00	26,00	2,70	18,00	3,33	488,33	
Feb 98	26,1	175,00	10,00	277,00	203,00	166,00	168,00	76,00	41,00	62,00	8,00	40,00	17,00	1243,0	
Mrz 98	24,6	25,00	0,65	27,00	15,00	3,60	6,80	6,20	2,30	2,60	6,50	0,70	3,33	99,7	
Apr 98	70,0	-2	0,60	9,30	10,40	1,50	5,80	2,40	1,00	0,70	0,67	1,20	3,33	36,9	-2
Mai 98	7,5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5	-5
Jun 98	45,0	-2	0,33	1,33	3,50	0,70	1,20	1,50	0,67	0,67	0,67	1,00	3,33	14,9	-2
Jul 98	56,4	-2	0,90	1,33	1,33	0,67	1,50	1,60	0,67	0,67	0,67	1,70	3,33	14,4	-2
Aug 98	109,2	4,00	0,40	2,70	2,70	0,67	1,40	1,60	0,67	1,20	0,67	1,40	3,33	20,7	
Sep 98	71,2	7,30	0,50	5,40	5,30	0,67	2,80	2,70	0,90	1,50	0,67	2,00	3,33	33,1	
Okt 98	124,4	15,30	0,33	15,50	11,00	1,90	5,30	4,40	1,70	1,70	0,67	2,30	3,33	63,4	
Nov 98	100,6	19,50	0,50	17,80	12,50	2,90	8,80	7,50	2,90	3,00	0,70	4,30	3,80	84,2	
Dez 98	61,8	19,40	0,50	14,60	9,90	2,50	5,40	5,40	2,20	2,80	0,90	3,50	3,33	70,4	
NWG		1,0	0,5	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	5,0		
2/3 Wert		0,67	0,33	1,33	1,33	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	3,33		

\* Messungen von Jan 98 - Mrz 98 durch Nordum

D3.2 PAK Gehalte Zingst

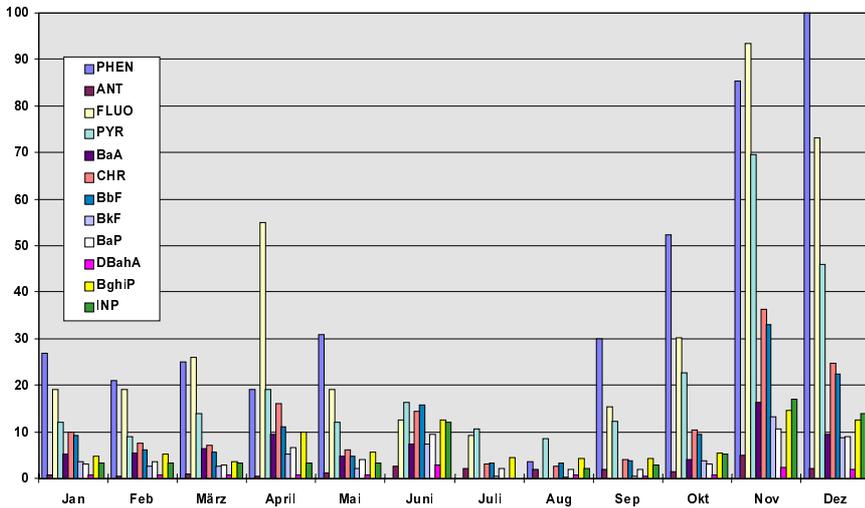


Abbildung 9: PAK im Niederschlag Zingst 1998 in ng/l

Tabelle 4: PAK im Niederschlag - Messergebnisse Zingst 1998

	Rain	PHE	ANT	FLUOR	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DBahA	BghiP	INP	Σ PAK	Code
Zingst	mm	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	
Jan 98	58,5	27,00	0,80	19,00	12,00	5,20	10,00	9,30	3,50	3,10	0,70	4,60	3,33	98,53	
Feb 98	36,6	21,00	0,54	19,00	8,90	5,40	7,60	6,10	2,70	3,50	0,70	5,20	3,33	83,97	
Mrz 98	37,8	25,00	0,87	26,00	14,00	6,30	7,10	5,60	2,60	2,90	0,70	3,50	3,33	97,90	
Apr 98	72,0	19,00	0,56	55,00	19,00	9,50	16,00	11,00	5,10	6,70	0,70	10,00	3,33	155,89	
Mai 98	15,2	31,00	1,20	19,00	12,00	4,80	6,20	4,60	2,10	3,90	0,70	5,60	3,33	94,43	
Jun 98	190,0	-2	2,50	12,60	16,30	7,30	14,50	15,70	7,30	9,50	2,80	12,40	12,10	113,00	-2
Jul 98	83,2	-2	2,10	9,20	10,60	0,67	3,00	3,30	0,67	2,10	0,67	4,40	3,33	40,03	-2
Aug 98	55,6	3,50	1,90	1,33	8,60	0,67	2,70	3,20	0,67	1,90	0,67	4,30	3,33	32,77	
Sep 98	53,8	29,90	2,00	15,40	12,30	0,67	3,90	3,70	0,67	1,80	0,67	4,20	3,33	78,53	
Okt 98	51,6	52,30	1,30	30,20	22,70	3,90	10,30	9,40	3,70	3,00	0,80	5,40	5,10	148,10	
Nov 98	84,0	85,40	4,90	93,50	69,60	16,30	36,30	33,10	13,20	10,60	2,40	14,70	16,90	396,90	
Dez 98	34,0	100,10	2,20	73,10	45,90	9,40	24,80	22,40	8,80	9,00	2,00	12,5	14,00	324,20	
NWG		1,0	0,5	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	5,0		
2/3 Wert		0,67	0,33	1,33	1,33	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	3,33		

\* Messungen Jan 98 - Mai 98 von Nordum , ab Jun 98 vom UBA



### D3.4 Vergleich der PAK-Gehalte im Niederschlag der Jahre 96/97/98

Die nachfolgenden Abbildungen 11 und 12 zeigen die Ergebnisse der PAK Messungen im Niederschlag für die Summe der 12 untersuchten PAK der Stationen Westerland und Zingst für die letzten drei Jahre. Es zeigt sich ein ähnlicher jahreszeitlicher Verlauf der PAK-Gehalte für beide Stationen, dabei liegen die Gehalte für Zingst im allgemeinen etwas höher.

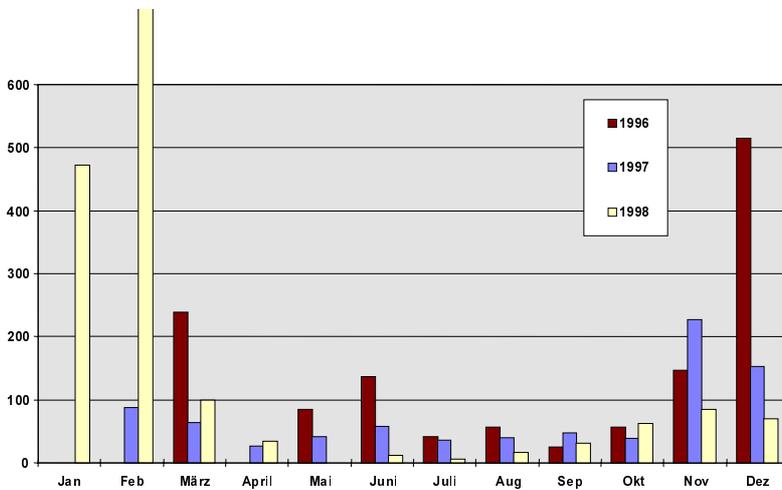


Abbildung 11: Jahresvergleich der PAK - Summengehalte, Station Westerland in ng/l

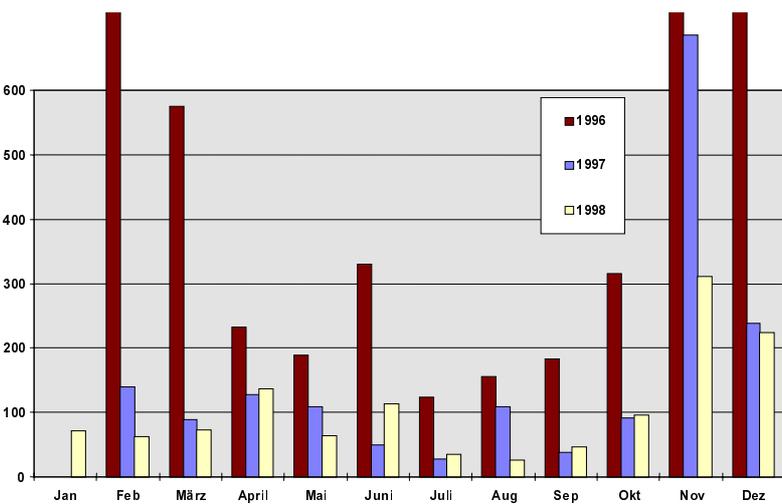


Abbildung 12: Jahresvergleich der PAK - Summengehalte, Station Zingst in ng/l

## D4 Literatur

- [1] Kreutzmann, J.; Holz, J.: Bestimmung von ausgewählten Organochlorpestiziden und PCB im Niederschlag zur Erfüllung von Verpflichtungen aufgrund der PARCOM- und HELCOM-Vereinbarung.-Bericht der NORDUM GmbH an das UBA, Juni 1998
- [2] Kreutzmann, J. et al.: Bestimmung von ausgewählten Organochlorpestiziden und PCB im Niederschlag zur Erfüllung von Verpflichtungen aufgrund der PARCOM- und HELCOM-Vereinbarung.-Bericht der NORDUM GmbH an das UBA, Februar 1998
- [3] Kreutzmann, J. et al.: Bestimmung von ausgewählten Organochlorpestiziden und PCB im Niederschlag zur Erfüllung von Verpflichtungen aufgrund der PARCOM- und HELCOM-Vereinbarung.-Bericht der NORDUM GmbH an das UBA, Januar 1997
- [4] DIN Entwurf 38 407 Teil 18: Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch Hochleistungs- Flüssigkeitsschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion (F 18) (Überarbeitete Fassung, Stand 26.6.96)
- [5] DIN EN ISO 6468 (Ausgabe Februar 1997): Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole.- Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
- [6] DIN 32 645 (Ausgabe Mai 1994): Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze - Ermittlung unter Wiederholbedingungen.- Begriffe, Verfahren, Auswertung
- [7] DIN 38 402 Teil 51 (Ausgabe Mai 1986): Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktion für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen
- [8] Brorström-Lunden, E et al.: Concentrations and fluxes of organic compounds in the atmosphere of the swedish west coast.-Atmos. Environ. 28, S. 3605-3615 (1994)
- [9] Berg, T. et al.: Heavy metals and POPS within the ECE region NILU Norwegian Institute for Air Research July 1996 EMEP/CCC-Report 8/96
- [10] OSLO and PARIS Commissions 1997: Comprehensive Atmospheric Monitoring Programme (CAMP) Data report on the results of measurements made at coastal stations in 1995

## D5 Anhang

### Bedeutung der Codes in den Tabellen

Code	Bedeutung
-1	keine Messung, weil: <ul style="list-style-type: none"><li>- Niederschlagssammler defekt</li><li>- Keine Probenahme durch Stationspersonal</li><li>- Probe beim Transport zerstört oder unbrauchbar gemacht</li></ul>
-2	mögliche Kontamination Analysenwert unsicher
-3	Zusatzkennung bei -1 Sammler noch nicht in Betrieb genommen
-5	Niederschlagsmenge für Messung zu gering
-6	Zusatzkennung für Outliner entsprechend QA/QC-Kriterien
-7	Zusatzkennung, wenn ungenaue Angabe der Niederschlagsmenge vermutet wird, weil: <ul style="list-style-type: none"><li>- Probenteile verschüttet</li><li>- Überlauf Sammelflasche</li><li>- Sammelzeit nicht eingehalten</li></ul>
-8	kein Niederschlag im Sammelzeitraum

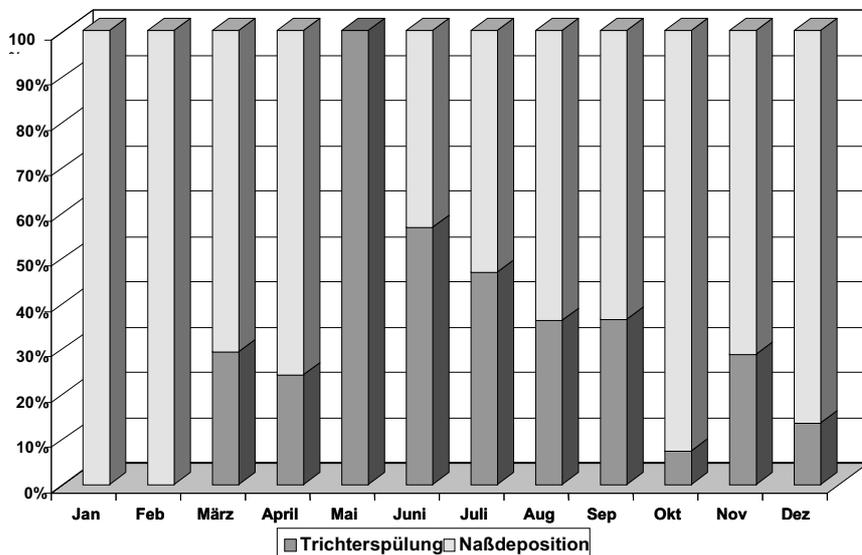


Abbildung 13: Anteil der Trichterspülung an der Nassdeposition, Summe PAK, Station Westerland 1998

Tabelle 6: PAK in der Trichterspülung - Messergebnisse Westerland 1998\*

	PHE	ANT	FLUOF	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DBahA	BghiP	INP	Σ PAK	Code
Westerl	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
Jan 98	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Feb 98	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Mrz 98	42,00	0,80	n.n.	n.n.	1,40	2,20	2,10	1,00	1,20	n.n.	n.n.	n.n.	50,7	
Apr 98	-2	0,05	13,30	9,60	5,25	7,00	1,85	0,65	n.n.	1,35	0,50	1,25	40,8	-2
Mai 98	-2	3,60	15,40	14,00	9,25	6,30	n.n.	0,85	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	49,4	-2
Jun 98	-2	1,30	3,95	13,00	8,45	8,75	2,55	1,15	0,50	n.n.	1,60	2,30	43,6	-2
Jul 98	-2	2,85	11,35	10,70	n.n.	3,40	2,55	n.n.	n.n.	0,80	3,80	n.n.	35,5	-2
Aug 98	-2	2,30	24,55	17,00	0,35	4,85	4,20	0,70	1,90	n.n.	4,45	3,60	63,9	-2
Sep 98	-2	n.n.	19,85	15,35	1,15	6,50	7,05	2,00	3,55	0,85	5,90	4,65	66,9	-2
Okt 98	-2	1,40	0,70	8,85	1,30	4,65	4,15	1,65	2,50	0,60	2,40	2,75	31,0	-2
Nov 98	-2	1,15	29,35	21,30	9,10	29,30	29,20	10,50	6,85	2,05	15,90	15,50	170,2	-2
Dez 98	-2	0,55	11,30	7,60	1,20	3,85	3,55	1,10	1,00	0,15	2,05	1,45	33,8	-2

\* Messungen von Jan 98 - Mrz 98 durch Nordum n.n. = nicht nachweisbar

ab Apr 98 vom UBA

n.g. = nicht gemessen

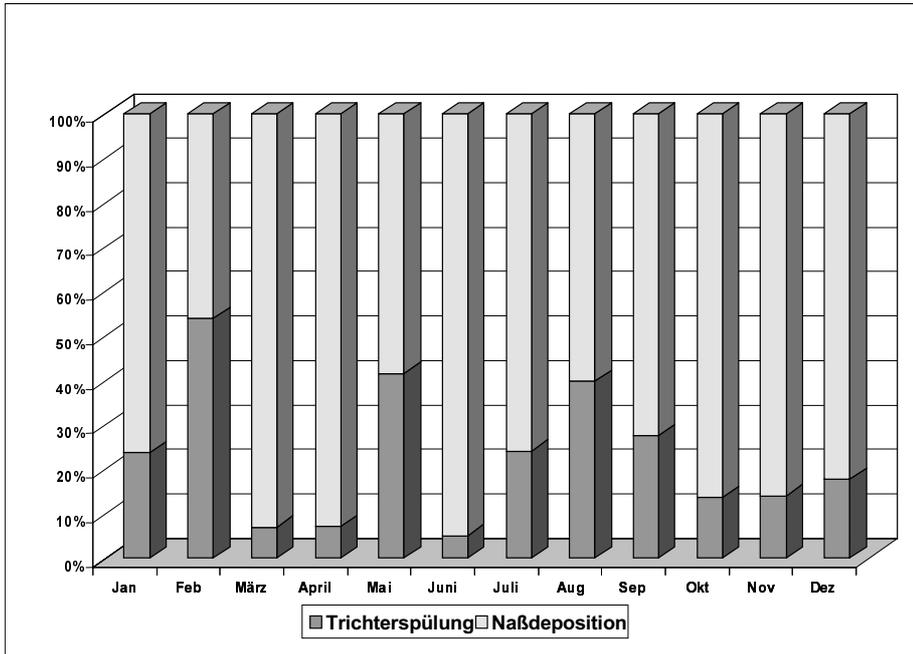


Abbildung 14: Anteil der Trichterspülung an der Nassdeposition, Summe PAK, Station Zingst 1998

Tabelle 7: PAK in der Trichterspülung - Messergebnisse Zingst 1998

	PHE	ANT	FLUOR	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DBahA	BghiP	INP	Σ PAK	Code
Zingst	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
Jan 98	21,00	1,40	10,00	n.n.	7,40	11,00	14,00	5,20	5,40	n.n.	14,00	n.n.	89,4	
Feb 98	50,00	4,40	48,00	19,00	18,00	12,00	10,00	3,60	5,40	2,80	5,60	n.n.	178,8	
März 98	5,80	0,20	n.n.	n.n.	1,60	2,80	1,60	1,40	1,40	n.n.	n.n.	n.n.	14,8	
Apr 98	7,00	0,40	8,60	n.n.	4,60	5,60	7,40	2,60	3,20	n.n.	4,00	n.n.	43,4	
Mai 98	23,00	0,60	8,60	9,00	4,20	3,00	4,60	1,80	2,00	n.n.	n.n.	n.n.	56,8	
Jun 98	-2	4,40	17,35	5,50	5,75	7,75	5,90	2,45	1,05	1,00	3,80	3,05	58,0	-2
Jul 98	-2	n.n.	15,90	16,15	2,65	8,05	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10,10	n.n.	52,9	-2
Aug 98	-2	n.n.	16,30	16,85	1,80	7,25	6,60	1,85	n.n.	n.n.	9,65	n.n.	60,3	-2
Sep 98	-2	n.n.	18,90	17,95	2,70	8,40	8,70	3,60	8,65	n.n.	11,40	n.n.	80,3	-2
Okt 98	-2	1,15	9,20	13,45	1,90	7,90	6,45	2,95	3,25	0,80	7,00	6,05	60,1	-2
Nov 98	-2	1,85	39,25	36,50	12,30	32,80	47,70	16,55	15,80	4,20	32,20	33,05	272,2	-2
Dez 98	-2	1,55	17,60	18,40	5,50	14,75	18,70	6,75	6,80	2,05	14,35	12,80	119,3	-2

\* Messungen von Jan 98 - Mai 98 durch Nordum

n.n. = nicht nachweisbar

ab Jun 98 vom UBA

n.g. = nicht gemessen

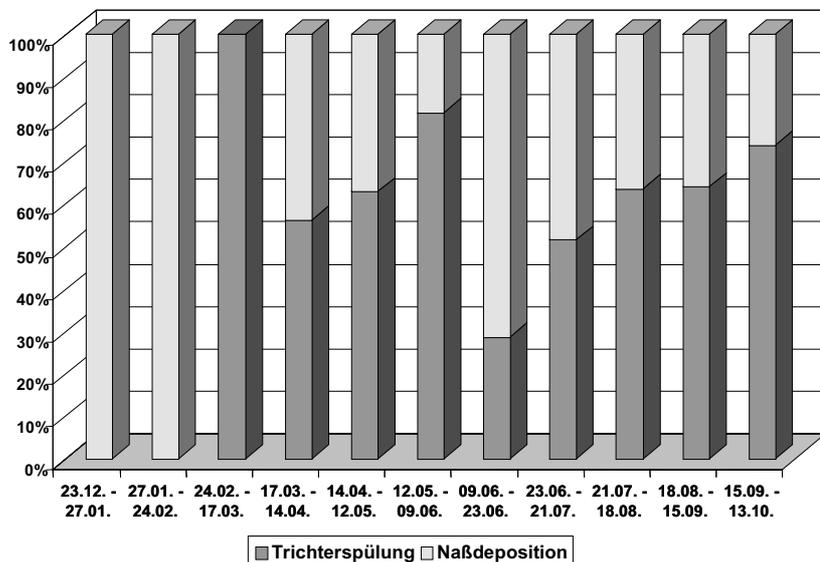


Abbildung 15: Anteil der Trichterspülung an der Nassdeposition, Summe PAK, Station Kehl 1998

Tabelle 8: PAK in der Trichterspülung - Messergebnisse Kehl 1998

	PHE	ANT	FLUOR	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	DBahA	BghiP	INP	Σ PAK	Code
Kehl	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
27.01. - 24.02.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.		
24.02. - 17.03.	-2	6,05	38,15	n.n.	11,90	35,15	26,15	8,60	6,15	2,85	16,25	16,15	167,4	-2
17.03. - 14.04.	-2	32,40	86,00	10,30	22,30	42,40	18,50	7,40	7,60	2,25	13,70	10,00	252,9	-2
14.04. - 12.05.	-2	11,80	3,85	38,90	13,50	25,85	9,85	3,80	3,15	1,70	6,60	7,20	126,2	-2
12.05. - 09.06.	-2	56,60	123,80	14,35	28,85	39,45	7,85	3,80	5,00	2,85	7,10	8,80	298,5	-2
09.06. - 23.06.	-2	4,75	16,35	14,35	0,95	5,20	4,00	0,65	5,40	1,45	8,30	n.n.	61,4	-2
23.06. - 21.07.	-2	16,05	34,30	28,00	2,95	9,30	7,50	2,25	6,95	n.n.	9,85	n.n.	117,2	-2
21.07. - 18.08.	-2	11,50	26,55	23,00	3,30	9,25	8,10	2,65	8,15	n.n.	9,55	n.n.	102,1	-2
18.08. - 15.09.	-2	40,65	63,65	47,50	5,65	13,40	7,50	2,60	7,10	1,60	8,60	n.n.	198,3	-2
15.09. - 13.10.	-2	45,25	96,20	64,60	3,85	14,35	10,55	3,40	8,30	n.n.	12,00	8,45	267,0	-2
Nov 98														
Dez 98														

n.n. = nicht nachweisbar

n.g. = nicht gemessen

**Betriebsanweisung zur Probenahme mit dem wet-only-Niederschlagssammler EIGENBRODT NSA KD 181 zur Bestimmung von Chlorpestiziden, PCB und PAK in der nassen Deposition**

**UBA-Messstation Westerland, Fassung August 1998**

Die Untersuchungen von Monatsniederschlagsproben auf Chlorpestizide, PCB und PAK werden im Rahmen der HELCOM- und OSPARCOM - Vereinbarungen durchgeführt.

Der Aufbau des Niederschlagssammlers ist in einer technischen Dokumentation des Herstellers enthalten (Anlage 1).

Betriebsweise des Sammlers:

Der automatische Flaschenwechsel ist ausgeschaltet.

Im Winterbetrieb ist die Kühlung ausgeschaltet. Trichterheizung und Flaschenheizung sind eingeschaltet

Im Sommerbetrieb ist die Kühlung eingeschaltet. Trichterheizung und Flaschenheizung sind ausgeschaltet.

Die Umstellung von Winter auf Sommerbetrieb und umgekehrt erfolgt nach Absprache mit II 3.6 (neu)

Durchführung der Probenahme und Lagerung:

Es werden Monatsniederschlagsproben gesammelt.

Der Flaschenwechsel soll monatlich an den auf Seite drei genannten Tagen (immer dienstags) oder in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge häufiger erfolgen.

Der Füllstand in der Probenflasche muss visuell mindestens jede Woche kontrolliert werden.

Es besteht kaum die Gefahr des Überlaufens der 5 l - Probeflaschen (100 mm Niederschlag = 5 l Niederschlagsprobe) jedoch sollen nicht mehr als 4 bis 4,5 l Probemenge in den Sammelflaschen enthalten sein, sodass bei Niederschlagsmengen über 80 bis 90 mm innerhalb eines Monats gewechselt werden muss (möglicherweise nach einer Woche bzw. zwei oder drei Wochen, in speziellen Fällen auch nach starken Regenereignissen).

Der Flaschenwechsel erfolgt manuell, wobei die neue Flasche immer an den gleichen Ausgang eingebaut wird (schwarzer Pfeil).

Ein Höhenausgleich bei unterschiedlichen Flaschenhöhen kann erfolgen

- durch Einstellen der Hebebühne mittels Innensechskantschlüssel oder

- durch Unterlegung mit z.B. Aluminiumblechen unterschiedlicher Dicke.

Bei einer Niederschlagsmenge kleiner 60-70 mm kann die Probenflasche nach dem Flaschenwechsel im Sammlerinnenraum solange gelagert werden, bis eine neue Flasche benötigt wird. Bei Entnahme einer Probenflasche aus dem Sammler muss diese im Kühlschrank bei 4 °C gelagert werden.

Beim Wechsel der Probenflaschen ist die Regenprobe mit 20 ml n-Hexan zu versetzen, zu verschließen und dann zu schütteln (Vorextraktion).

Trichterspülung:

Die Trichterspülung soll beim Flaschenwechsel monatlich an den auf Seite 3 genannten Terminen erfolgen.

Vor Einsatz der neuen Probenahmeflasche wird der Trichter mit Methanol gespült, um adsorbierte Anteile der zu untersuchenden Verbindungen am Trichter und den Schlauchverbindungen zu erfassen. Die Spülung erfolgt mit ca. 200 ml (max. 220 ml) Methanol in eine separate 1 l Glasflasche. Die 1 l Glasflasche wird mit Hilfe eines Höhenausgleichstücks am unteren Teil des Auslaufstutzens positioniert und mit der Hebebühne angedrückt. Das Methanol wird in eine Spritzflasche gegeben und vorsichtig über den Trichter gespritzt. Dabei muss die gesamte Trichteroberfläche benetzt werden. Weiterhin muss der Trichter auf grobe Verschmutzungen kontrolliert werden (z.B. Blätter entfernen). Bei anhaftenden Verschmutzungen mit Vogelkot o.ä. muss der Trichter aus dem Sammler genommen werden und dieser mit einem KLEENEX - Tuch abgewischt werden. Danach erfolgt eine erneute Spülung mit Methanol zur Reinigung (verwerfen!).

Vorbeugungen gegen Kontaminationen:

Die Aufbewahrung der eingesetzten Lösungsmittel, Flaschen und Geräte muss für die spurenanalytischen

Messungen so erfolgen, dass möglichst keine Kontamination aus der Umgebung eintreten kann.

Im Vorbereitungs- bzw. Lagerraum muss daher auf besondere Sauberkeit geachtet werden. Die gleichzeitige Lagerung oder Verarbeitung von chlorierten oder PAK haltigen Lösungsmitteln, Lacken oder Ölen ist daher zu vermeiden.

Die eingesetzten Flaschen, Lösungsmittel und Glasgeräte sind vor Staub zu schützen.

Probenahmeflaschen sind erst unmittelbar vor dem Einsetzen in den Sammler zu öffnen.

Messzylinder und Spritzflaschen sind vor der Verwendung zweimal mit wenig Lösungsmittel (n-Hexan, bzw., Methanol) zu spülen. Diese Spüllösungen werden verworfen.

Die für die Lagerung verwendeten Kühlschränke sollen ausschließlich für Regenproben verwendet werden.

Vor dem Flaschenwechsel bzw. der Trichterspülung soll nicht geraucht werden.

- Bei Abweichungen von den o.g. Vorgaben sind diese in die Spalte "sonstige Bemerkungen" einzutragen.
- In Zeitabständen von drei Monaten bzw. nach Absprache werden die Niederschlagsproben in Kühltaschen ins Labor für Wasseranalytik (II 3.6) am Bismarckplatz transportiert.
- Wartungs- und größere Reinigungsarbeiten, wie Reinigung des Einlaufblocks mit Teflon-schlauch werden nach Bedarf von II 3.6 durchgeführt.

# E Entwicklung von Adsorptionsfiltern zum Monitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe

Martin H.\* & P. Grathwohl

## E0 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, einen feldauglichen Adsorptionssammler für die Depositionsmessung zu entwickeln, der mittels geeigneter Adsorbentien eine möglichst hohe Anreicherung (hoher Verteilungskoeffizient) von organischen Schadstoffen über einen langen Zeitraum erreicht. Dazu wurden mit Phenanthren und Acenaphthen als Testsubstanz Sorptionsversuche mit unterschiedlichen Adsorberstoffen durchgeführt (Einstoffsystem). Die Verteilungskoeffizienten  $K$  unter Gleichgewichtsbedingungen umfassen im Einstoffsystem drei Größenordnungen ( $K = 1\ 000$  bis ca.  $1\ 000\ 000$ ).

Die Sorptionsisothermen zeigten für die meisten Adsorberstoffe einen annähernd linearen Verlauf bei der Adsorption von Phenanthren.

Um das Sorptionsverhalten in einem Mehrstoffsystem zu untersuchen, wurden Sorptionsisothermen mit einer 5-PAK bzw. 7-PAK-Lösung und ausgewählten Adsorbentien aufgenommen sowie die Verteilungskoeffizienten bestimmt. Es zeigte sich, dass auch hier die Isothermen linear verlaufen, wobei jedoch durch eine Hintergrundbelastung der Adsorberstoffe (dieses Problem ist durch die Extraktionsmethode inzwischen gelöst) die Daten z.T. sehr stark streuen.

Bei einem Adsorptionssammler wird dem Sammeltrichter eine Extraktionskartusche, die mit Adsorberstoffen gefüllt ist, nachgeschaltet. Das Niederschlagswasser wird dann während der Perkolation durch die Kartusche extrahiert. Für das Design der Extraktionskartusche des Depositionssammlers waren daher neben hohen Verteilungskoeffizienten des Adsorbenten

folgende Kriterien für die Auswahl geeigneter Adsorberstoffe ausschlaggebend:

- Reinheit des Adsorbermaterials (möglichst keine Hintergrundbelastung!).
- Hohe Wiederfindungsraten bei der Extraktion.
- Relativ schnelle Sorptionskinetik und ausreichende Aufenthaltszeit des perkolierenden Wassers (abhängig von der Länge, dem Durchmesser und der Durchlässigkeit der Extraktionskartusche).
- Ungefährliche Handhabbarkeit der Adsorberstoffe im Labor.
- Geländetauglichkeit (z.B. unempfindlich gegenüber Gefrier- und Auftauprozessen).

Diese Kriterien wurden durch Laborversuche, Modellrechnungen und erste Versuche im Freien überprüft und Probleme wie das der Hintergrundbelastung gelöst.

Die ersten Versuche im Freien in Kehl und in Tübingen zeigten eine gute Reproduzierbarkeit und dies sogar unter erschwerenden äußeren Einflüssen, wie z.B. durch Mausüberreste hervorgerufener Madenbefall.

Ebenfalls ist hier die gute Vergleichbarkeit der in den aufeinander folgenden Probenintervallen gefundenen Muster hervorzuheben (Abbildung 5.18). Zusammenfassend kann man sagen, dass das Adsorbermaterial IRA-743 alle erwähnten Kriterien erfüllt. Bei der Geländetauglichkeit und insbesondere der Langzeittauglichkeit durch Einflüsse wie Temperaturschwankungen usw. besteht allerdings noch weiterer Forschungsbedarf.

\* Universität Tübingen • Lehrstuhl für Angewandte Geologie  
holger.martin@uni-tuebingen.de

## E1 Einleitung

Organische Schadstoffe aus atmosphärischer Deposition können, sofern sie in sehr hohen Konzentrationen auftreten, die Böden stark belasten (z.B. McLachlan, 1997). Dies führt dazu, dass die Böden in bestimmten Fällen ihre Grundwasserschutzfunktion nicht mehr erfüllen, d.h. die atmosphärischen Schadstoffe nicht mehr zurückhalten können. Eine Beeinträchtigung der Grundwasserqualität durch bestimmte Schadstoffgruppen ist daher nicht mehr auszuschließen.

Aus diesem Grund ist es wichtig, über eine Messmethode zu verfügen, welche die atmosphärische Deposition quantifiziert.

In diesem Bericht wird auf die Entwicklung der Adsorberkartusche eingegangen, und die wichtigsten Arbeiten sowie die dabei erhaltenen Ergebnisse werden aufgeführt.

Die durchgeführten Arbeiten können wie folgt zusammengefasst werden:

- (1) Auswahl geeigneter Adsorberstoffe für ein Langzeit-Monitoring.
- (2) Bestimmung der Verteilungskoeffizienten und der Kapazitätsfaktoren von verschiedenen Adsorberstoffen anhand von Testsubstanzen. Die Sorptionskinetik wurde durch Batch-Sorptionsversuche aufgenommen. Die Kapazitätsfaktoren wurden anhand von Adsorptionsisothermen unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt.
- (3) Entwicklung geeigneter Extraktions- und Analysemethoden für die verschiedenen Adsorberstoffe.
- (4) Modellrechnungen zur Dimensionierung der Extraktionsfilter, Laborversuche mit verschiedenen Extraktionssäulen/Adsorbersystemen und Test der Extraktionssäulen in Langzeit-Versuchen im Freien.

Durch die Arbeiten zu Punkt 1. und 2. wurde ein geeignetes Adsorbermaterial gefunden, das die Anforderungen bezüglich Benetzbarkeit, Sorptionskapazität, Frostsicherheit usw. erfüllt.

Außerdem wurden einige Adsorbermaterialien als nicht geeignet eingestuft.

Für das momentan bevorzugte Adsorbermaterial wurde eine einfache Extraktionsmethode (Punkt E5.2.) mit hoher Wiederfindung entwickelt.

## E2 Problemstellung und Zielsetzung

Für den Bodenschutz sowie die langfristige Sicherung der Grundwasserqualität ist eine genaue quantitative Erfassung der Deposition atmosphärischer Schadstoffe notwendig. Bisher werden in Depositionsmessnetzen meist nur momentane Messwerte der atmosphärischen 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 und -dauer, Temperaturschwankungen, etc.) und räumlich-zeitlich unterschiedlichen Schadstoffemissionen verursacht wird (Ligocki et al., 1985a, 1985b; Jüttner, 1986; Greaves et al., 1987; Thuren & Larsson, 1990). Liegen nur Einzelmessungen vor, kann die langfristig anfallende Schadstoffdeposition, die für eine nachhaltige Gefährdung von Boden und Grundwasser ausschlaggebend ist, nur durch Mittelung der Einzelanalysen berechnet werden. In diesem Projekt soll eine über lange Zeiträume integrierende Depositionsmessung bereits bei der Probennahme mittels eines Adsorptionssammlers (Passivsammler) erreicht werden. Damit wird die Zahl der jährlich notwendigen Analysen (Einzelstoffanalysen) bis auf ganz wenige reduziert (jährlich 1 bis 4).

Die zeitliche Integration der Schadstoffmasse bei der Beprobung von Niederschlägen oder Luft über einen längeren Zeitraum (Wochen, Monate) wird im Falle von hydrophoben Schadstoffen durch den Einsatz von Extraktionsfiltern oder Adsorberfallen, die mit geeigneten hydrophoben Adsorberstoffen (Polymere, Harze) gefüllt sind, erreicht. Auf dem Adsorbermaterial bzw. im Filter findet dabei eine Anreicherung der Schadstoffe statt. Die Schadstoffe werden anschließend mit entsprechenden Extraktionsverfahren von den Adsorberstoffen eluiert. Die mittlere Depositionrate ergibt sich aus dem Schadstoffgehalt auf dem Adsorber/Filter und dem Beprobungszeitraum.

Ziel des Projektes war es, einen möglichst einfachen Sammler für die Depositionsmessung zu entwickeln, der durch Einsatz geeigneter Adsorbentien eine einfache und vollständige Extraktion erlaubt und frostsicher ist.

## E3 Grundlagen

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).

### E3.1 Verteilung zwischen Feststoff- und Flüssigphase (Sorption)

Bei dem Adsorbentmaterial spielt der Übergang der Stoffe aus dem Wasser auf die feste Phase die entscheidende Rolle. Für das Konzentrationsverhältnis zwischen Feststoff- und Flüssigphase steht die Gleichung 1.

Im idealen Fall ist die Adsorption im Passivsammler linear, d.h. konzentrationsunabhängig und kann durch einen Verteilungskoeffizienten ( $K$ ) beschrieben werden:

$$C_s = K C_w \quad (\text{Gleichung 1})$$

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

### E3.2 Sorptionsisothermen

Die Verteilung zwischen Fest- und Flüssigphase bei konzentrationsunabhängiger Sorption im Gleichgewicht ergibt lineare Sorptionsisothermen. Bei hohen Konzentrationen und über einen weiten Konzentrationsbereich werden jedoch Abweichungen von diesem Modell beobachtet. Zur Beschreibung dieser nichtlinearen Sorptionsisothermen wurden theoretische und empirische Modelle entwickelt wie Langmuir-, BET-, oder Freundlich-Isothermen.

Weitverbreitet ist die Anwendung nach Freundlich (1909):

$$C_s = K_F C_w^{n_F} \quad (\text{Gleichung 2})$$

mit  $K_F$  als Freundlich-Sorptionskonstante und dem empirischen Freundlich-Exponenten  $n_F$ , durch den die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption berücksich-

tigt wird. Das lineare Sorptionsmodell stellt dabei einen Sonderfall der Freundlich-Isotherme bei einem Exponenten von 1 dar. In diesem Fall entspricht die Freundlich-Sorptionskonstante dem konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten  $K$ .

Durch Logarithmieren von  $C_s$  und  $C_w$  kann die Freundlich-Isotherme linearisiert werden und ermöglicht durch eine lineare Regression die Bestimmung der Sorptionsparameter.

### E3.3 Sorptionskinetik

Grundlage für das bisher betrachtete Sorptionsmodell ist das Adsorptionsgleichgewicht zwischen wässriger Phase und fester Adsorbentphase. Dieses Gleichgewicht stellt sich jedoch nicht spontan ein, sondern die zu sorbierenden Moleküle müssen zunächst aus der Lösung an den Adsorbent heran und evtl. von dort weiter ins Adsorbentinnere transportiert werden. Grundsätzlich sind zwei limitierende Prozesse bei der Gleichgewichtseinstellung denkbar:

- Der Transport der gelösten Verbindung zu den Sorptionsplätzen.
- Der Sorptionsvorgang selbst.

Da der Sorptionsvorgang, also die Physisorption unpolarer organischer Verbindungen, nur eine geringe Aktivierungsenergie benötigt, kann er als relativ schnell angesehen werden. In der Literatur (Weber et al., 1991) werden Reaktionszeiten im Bereich von Millisekunden bis Sekunden angegeben.

Demnach ist der diffuse Transport zu den Sorptionsplätzen der die Sorptionskinetik limitierende Faktor. Hieran sind drei verschiedene Diffusionsprozesse beteiligt.

Die Filmdiffusion durch einen immobilen Wasserfilm ist in diesem Fall als limitierender Faktor auszuschließen (Brusseau et al., 1989). Der Transport von der äußeren Oberfläche in das Innere des porösen Adsorbenters kann entweder in flüssigkeitsgefüllten Poren (sofern im Adsorbentmaterial vorhanden; Intrapartikel-Porendiffusion), z.B. als Wanderung von bereits an den Porenwänden adsorbierten Molekülen (Oberflä-

chendiffusion), oder als Diffusion in die Matrix des Sorbenten hinein (Intrasorbentdiffusion) stattfinden.

### **E3.4 Durchflusssammler (Filter, Festphasen-Kartuschen)**

Für eine lückenlose Langzeitüberwachung sollte die Schadstoffkonzentration im Adsorber mit der Niederschlagsmenge (bzw. Zeit) kontinuierlich zunehmen. In Frage kommt hierfür die Betriebsweise als Durchflusssammler (Filter, Festphasen-Kartuschen).

Durchflusssammler werden in der Schadstoffanalytik zur Fest-Flüssig-Extraktion von Schadstoffen aus Wasserproben schon seit langem verwendet (SPE: Solid Phase Extraction). Das zu extrahierende Wasser wird bei dieser Methode durch eine Kartusche geleitet, die eine feinkörnige aktivierte Festphase (z.B. C18-Phase) enthält. Auf dieser Festphase werden die organischen Schadstoffe sorbiert. Bei der Depositionsmessung perkoliert in diesem Fall das Niederschlagswasser quasi druckfrei durch das poröse Adsorberbett (z.B. eine Extraktionskartusche), das durch Adsorption die gesamte Schadstoffmasse solange aufnimmt bis die Retentionskapazität des Adsorbermaterials 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. Das Wasservolumen ( $V_F$ ), das filtriert werden kann, bevor der Filter durchbricht, hängt vom Verteilungskoeffizienten und dem Porenvolumen des Filters ( $V_p$ ) ab. Der Retentionsfaktor  $R$  gibt an, wie oft das Porenvolumen bis zum Durchbruch des Filters getauscht werden kann:

$$R=1+\frac{K\rho}{n}=\frac{V_F}{V_p} \quad (\text{Gleichung 3})$$

$n$  und  $\rho$  bezeichnen hier die Porosität und Trockenraumdicke des Filters (siehe hierzu auch Kapitel 5.1.4).

### **E3.5 Verschiedene Depositionsformen**

Man unterscheidet im Prinzip drei Formen atmosphärischer Deposition (McLachlan 1997):

1. Trockene gasförmige Deposition, die über Diffusion gasförmiger Stoffe aus der Atmosphäre an die Bodenoberfläche oder Adsorberoberfläche erfolgt. Sie spielt v.a. bei trockenem bzw. nicht dauernd wassergesättigtem Adsorbermaterial eine Rolle.
2. Trockene an Partikel gebundene Deposition von Verbindungen, die in der Atmosphäre an Partikel sorbiert vorliegen.
3. Nasse Deposition durch wässrige Niederschläge.

Die Art der Schadstoffdeposition ist von den Eigenschaften der Schadstoffe abhängig. Leichter flüchtige Verbindungen werden stärker durch gasförmige Deposition auf dem Adsorber angereichert als schwerer flüchtige.

Zur Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen organischer Verbindungen in der Atmosphäre gibt es einige Untersuchungen (z.B. Wania et al., 1998).

Durch verschiedene Bauweise der Extraktionskartusche lässt sich die eine oder die andere Depositionsart ausschließen. Da die Diffusion im Wasser ca.  $10^4$  mal langsamer ist als die in der Gasphase, kann z.B. bei einem dauernd wassergesättigten Betrieb der Kartusche die Deposition gasförmiger Stoffe minimiert werden.

## E4 Labormethoden

### E4.1 Batch-Sorptionsversuche

Im Batchversuch wird eine bestimmte Menge eines Sorbenten mit einer wässrigen Lösung der Zielsubstanz in bekannter Konzentration in Kontakt gebracht. Über die Abnahme der Konzentration in der wässrigen Phase kann die vom Sorbenten aufgenommene Masse ermittelt und damit der Verteilungskoeffizient  $K$  des Systems errechnet werden. Mit Batchversuchen kann somit die Sorptionskinetik (Charakteristik der Schadstoffaufnahme mit der Zeit) und nach einer entsprechend langen Versuchsdauer der Verteilungskoeffizient unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt werden.

Um die verschiedenen Adsorberstoffe bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften (Kinetik, Verteilungskoeffizienten unter Gleichgewichtsbedingungen und Sorptionsisothermen) und ihrer generellen Handhabbarkeit (z.B. Benetzbarkeit) zu testen, wurden zunächst Einstoffversuche mit Phenanthren und Acenaphthen (Tabelle 4.1) aus der Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) durchgeführt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Sorptionsverhalten ausgewählter Adsorberstoffe in einem Mehrstoffsystem mit 7 PAK, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind, überprüft.

Die in diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind auch auf die PCB und Phthalate übertragbar, da diese in ihren Eigenschaften denen der ausgewählten PAK vergleichbar sind.

Bei allen Versuchen wurde filtersterilisiertes ( $0,2 \mu\text{m}$  Sartoriusfilter) deionisiertes Wasser, mit einer elektrischen Leitfähigkeit  $< 20 \mu\text{S}/\text{cm}$  verwendet. Zusätzlich wurde das Versuchswasser mit  $200 \text{ mg/l}$  Natriumazid versehen, um mikrobiologische Aktivitäten während Langzeitversuchen zur Sorptionskinetik zu unterdrücken. Die Probenflaschen wurden teilweise während des gesamten Versuchszeitraums auf einem Schütteltisch geschüttelt.

Die entsprechenden Versuchssubstanzen wurden in Methanol als hochkonzentrierte Stammlösung angesetzt und ein Aliquot entsprechend der gewünschten Konzentration dem Wasser zugegeben. Die zugegebene Menge Methanol betrug in jedem Fall weniger als  $0,1\%$  der Wassermenge. Bei diesen geringen Methanollmengen kommt es nach Nkedi-Kizza et al. (1987) und eigenen Erfahrungen zu keiner Beeinflussung des Sorptionsverhaltens.

Alle Sorptionsversuche wurden in Glasgefäßen ( $1000 \text{ ml}$ ) mit Bördelkappen oder Schraubverschlüssen und Teflonsepten angesetzt. Die Adsorberstoffe wurden vorgereinigt, trocken eingewogen und in die mit vordotiertem Wasser gefüllten Glasgefäße geschüttet. Um eventuelle Verluste der Versuchssubstanzen über die Gasphase zu verhindern, wurde der freie Gasraum oberhalb der wässrigen Phase auf eine Minimum begrenzt. Die Dotierungen betragen max.  $80\%$  der Wasserlöslichkeit der entsprechenden Substanz.

**Tabelle 4.1:** Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Verbindungen (PAK).

Substanz	Abkürzung	Ringanzahl	Molgewicht [g/mol]	Wasserlöslichkeit bei $25^\circ\text{C}$ [mg/l]	log KOW +
Naphthalin	Nap	2	128	30,0	3,35-3,37
Acenaphthen	Ace	3	154	3,47	4,03-4,33
Fluoren	Fln	3	166	1,98	4,18-4,47
Phenanthren	Phe	3	178	1,29	4,46-4,63
Fluoranthren	Fth	4	202	0,26	5,22-5,33
Benzo[a]anthracen	BaA	4	228	0,014	5,61-5,91
Benzo[a]pyren	Bap	5	252	0,0038	5,98-6,50

+ unterschiedliche Angaben je nach Literatur

Alle Versuche wurden dreifach angesetzt und bei längerer Versuchsdauer bei 20°C im Dunkeln gelagert. Für jeden Probenansatz wurden außerdem Referenzproben (nur dotiertes Wasser) in dreifacher Ausführung angesetzt und der gleichen Behandlung wie die Proben unterzogen.

Die Auswertung der Sorptionsversuche basiert auf der Massenbilanz (Gleichung 4). Dabei kann bei bekannter Dotierung des Wassers ( $C_{dot}$ ) aus der Messung der Stoffkonzentration in der Flüssigphase ( $C_W$ ) der Schadstoffgehalt der Festphase ( $C_S$ ) berechnet werden:

$$C_S = \frac{(C_{dot} - C_W) V_W}{M_S} \quad (\text{Gleichung 4})$$

wobei  $M_S$  und  $V_W$  das Volumen der Flüssigphase bzw. die Trockenmasse des Adsorbers bezeichnen.

Der Verteilungskoeffizient  $K$  ergibt sich dann aus dem Konzentrationsverhältnis von  $C_S$  und  $C_W$  (vgl. Gleichung 1).

Außerdem ist mit der entwickelten Extraktionsmethode eine direkte Bestimmung der sorbierten Schadstoffmengen mit Hilfe von GC-MS möglich. Der so ermittelte Verteilungskoeffizient ist in bestimmten Fällen genauer als der mit Gleichung 4 berechnete.

## E4.2 Analysemethoden

### E4.2.1 Messung mit einem Fluoreszenzdetektor

Zur Bestimmung der Abnahme der Konzentrationen im Wasser, wurde bei den Einstoff-Batchversuchen mit einem Fluoreszenzdetektor gearbeitet. Die Konzentration der Testsubstanz im Wasser wird mit einem definierten Anregungs-/Emissionswellenlängenpaar bestimmt (bei Phenanthren z.B. mit 260/345 nm). Dazu werden ca. 3 ml Wasser aus dem Batchversuch abgezogen und die Konzentrationsabnahme gegen die bekannte Ausgangskonzentration in einer Quarzküvette bestimmt.

Nach der Messung wurde die entnommene Wassermenge wieder in das Versuchsglas zurückgegossen, um das Wasser/Feststoffverhältnis bzw. Massenbilanz nicht zu verändern.

### E4.2.2 Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion

Bei den Versuchen mit Einzelstoffen und bei denen mit mehreren Komponenten wurde am Versuchsende zur Bestimmung der Wasserkonzentrationen eine bestimmte Menge Wasser mit Cyclohexan ausgeschüttelt und gaschromatographisch mit einem massenselektiven Detektor im SIM-Modus mit deuterierten Internstandards bestimmt. Das Adsorbermaterial wurde ebenfalls extrahiert und so die Konzentration der Testsubstanz auf der festen Phase bestimmt.

Bei allen Analysen wurde ein Gaschromatograph (GC) der Firma Hewlett-Packard Modell GC 5890 Series II in Kombination mit einem Massendetektor (MS) 5972 A (ebenfalls Firma Hewlett-Packard) verwendet. Die Transferline zwischen GC und MS ist bei dieser Gerätekonfiguration zur Vermeidung von cold-spots beheizbar. Die Proben wurden mit einem Autosampler der Firma Hewlett-Packard Modell 7673 aufgegeben (fast-mode, schnelle Injektion). Die Injektion erfolgte splitlos, das Injektionsvolumen betrug 1  $\mu\text{L}$ , wobei Helium 5.0 (Messer-Griesheim) als Trägergas verwendet wurde.

Zur Qualitätssicherung wurde bei jeder Messreihe eine externe Eichung sowie eine Überprüfung der Reproduzierbarkeit durch Mehrfachinjektionen durchgeführt.

## E5 Arbeitsansatz

### E5.1 Auswahl des Adsorbentmaterials

#### E5.1.1 Eigenschaften der Adsorbentmaterialien

Als wichtige Kriterien für das Adsorbentmaterial wurden

- (1) die Benetzbarkeit mit Wasser,
- (2) die Wasserdurchlässigkeit, die Frostsicherheit und die Stabilität des gepackten Adsorbentbetts,
- (3) die Sorptionskapazität (Kapitel 5.1.2) und
- (4) die Wiederfindung bei der Extraktion (Kapitel 5.2) untersucht.

Tabelle 5.1 zeigt die untersuchten Adsorbentmaterialien.

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die XAD-Harze (XAD-1180, XAD-7, XAD-8) zeichnen sich durch eine hohe Sorptionskapazität aus, was allerdings bei der Extraktion von PAK zu Schwierigkeiten führen kann. Da XAD-Harze bei Kontakt mit Was-

ser quellen und so zu einem Platzen der Glassäule führen könnten, können sie nur unter dauernd wassergesättigten Bedingungen verwendet werden. Dies kann wiederum zu Problemen bei der Gefriersicherheit führen und schränkt damit den Einsatzbereich der XAD-Harze ein.

- C8 weist zu geringe Sorptionskapazitäten auf und ist im gepackten Adsorbentbett aufgrund der geringen Korngröße nicht in der benötigten Masse wasserdurchlässig.

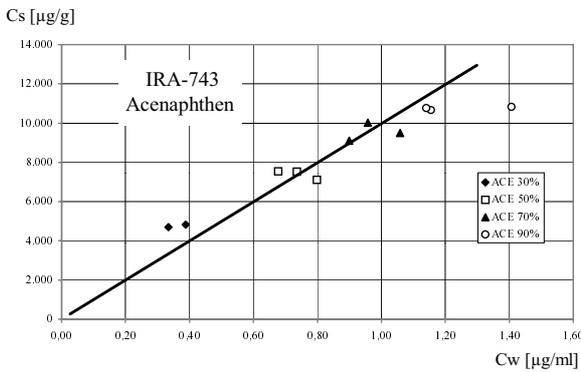
- C18 ist ebenfalls im gepackten Adsorbentbett relativ undurchlässig, nicht in den benötigten Korngrößen verfügbar und durch Wasser schlecht benetzbar.

- IRA-743 stellte sich in den Versuchen als am besten geeignet heraus, was die Wasserdurchlässigkeit und die Wiederfindung bei der Extraktion betrifft. Auch die Sorptionseigenschaften sind für mittel- bis schwerflüchtige, gering lösliche organische Verbindungen ausreichend. In den folgenden Kapiteln wird daher ausführlich auf die Eigenschaften von IRA-743 eingegangen.

Auch die zusätzlich untersuchten Adsorbent *Amborsorb*

**Tabelle 5.1:** Adsorbentmaterialien und ihre Eigenschaften

Adsorbent	Korndichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Matrix / Funktionelle Gruppen	Intrapartikel-porosität Porengröße	Größe der Partikel
XAD-7	1,05	Nichtionisches Polymerharz auf Acrylesterbasis	55% 9 nm	250 µm 841 µm
XAD-8	1,09	Nichtionisches Polymerharz auf Acrylesterbasis	55-60% k.A.	250 µm 841 µm
XAD-1180	1,03	Nichtionisches Polymerharz	60-65% 30 nm	250 µm 841 µm
C8	2,1	An amorphe SiO <sub>2</sub> Matrix gebundene Octylphase	60% k.A.	50 µm
C18	ca. 2	An amorphe SiO <sub>2</sub> Matrix gebundene Octadecylphase	keine Angaben	50 µm
IRA-743	1,14	An makroporöses Polystyren gebundenes N-Methylglucamin	44% > 50 nm	600 µm 800 µm
IRA-900	1,07	Polystyren mit quartärem Ammonium	keine Angaben	297 µm 1190 µm



**Abbildung 5.1:** Sorptionsisotherme mit Acenaphthen (verschiedene Dotierungen des Wassers in Prozent der Wasserlöslichkeit) und 0,1 g IRA-743

572 und IRA-900 zeigten keine Vorteile gegenüber IRA-743.

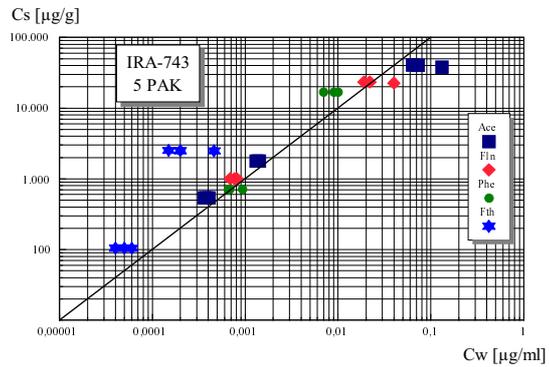
**E5.1.2 Bestimmung der Verteilungskoeffizienten**

In Batch-Sorptionsversuchen wurden Verteilungskoeffizienten für Einzelstoffe (Phenanthren und Acenaphthen) sowie für Multikomponentensysteme (Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Fluoranthen, Benz(a)anthracen und Benz(a)pyren) bestimmt.

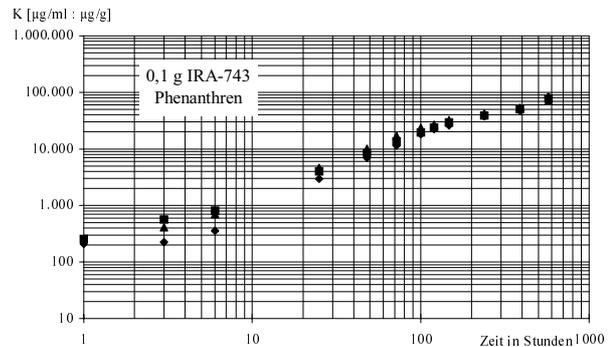
Da die Verteilungskoeffizienten für beide Systeme in der gleichen Größenordnung (von 3 000 für Nap, ca. 20 000 für Fln bis 95 000 für Fth) lagen, ergaben sich keine eindeutigen Hinweise auf konkurrierende Sorption.

Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft eine für Acenaphthen (unterschiedliche Wasserkonzentrationen) und 0,1 g IRA-743 aufgenommene Sorptionsisotherme mit einem nahezu linearen Verlauf.

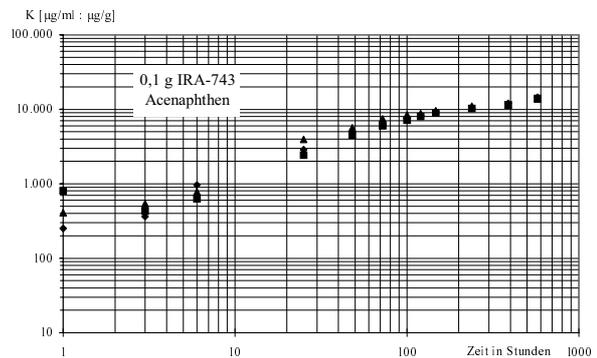
Auch bei den Multikomponentensystemen (mit einer 5-PAK-Lösung als Beispiel) zeigt die Sorptionsisotherme, die mit dem Adsorberstoff IRA-743 aufgenommen wurden, über weite Konzentrationsbereiche einen annähernd linearen Verlauf (Abbildung 5.2).



**Abbildung 5.2:** Sorptionsisothermen in einem Mehrstoffsystem (5-PAK).



**Abbildung 5.3:** Sorptionskinetik von Phenanthren mit IRA-743; K: Verteilungskoeffizient



**Abbildung 5.4** Sorptionskinetik von Acenaphthen mit IRA-743; K: Verteilungskoeffizient

### E5.1.3 Sorptionskinetik des IRA-743

Um die Kinetik im sehr bewegten (fließenden) Wasser im Depositionssammler besser nachzubilden, wurden für IRA-743 dauernd geschüttelte Versuche durchgeführt. In Abbildung 5.3 und 5.4 ist der Verlauf der Sorptionskinetik für 0,1 g IRA-743 und Phenanthren bzw. Acenaphthen dargestellt. Bereits nach relativ kurzen Kontaktzeiten werden sehr hohe Verteilungskoeffizienten (ca. 1000) erreicht.

### E5.1.4 Modellrechnung zur Dimensionierung des Extraktionsfilters mit IRA-743

Bei IRA-743 handelt es sich um makroporöses Polystyren mit N-Methylglucamin als funktionelle Gruppe. Der Hersteller bietet dieses Produkt eigentlich für die Sorption von Bor an. Die Partikelgröße liegt bei 600-800  $\mu\text{m}$  und die Trockenraumdichte bei 640-720 g/l.

Zur Dimensionierung der Extraktionskartusche bzw. zur Berechnung der Zeit, bis für eine bestimmte Menge an Adsorbiermaterial die Retentions- (Sorptions-)Kapazität des Filters überschritten wird, es also zum Durchbruch der Schadstoffe kommt, wurden mit Gleichung 3 (siehe Kapitel 3.4) Berechnungen durchgeführt:

$$R = 1 + \frac{K \rho}{n} = \frac{V_F}{V_P} \quad (\text{Gleichung 3})$$

In Tabelle 5.2 sind die verwendeten Parameter und die erhaltenen Ergebnisse aufgeführt.

Man erhält mit den Werten aus Tabelle 5.2 ein austauschbares Porenvolumen von 2282 l. Das erhaltene austauschbare Porenvolumen dient nur als Orientierung, da beim Durchfluss des Regenwassers nicht immer davon ausgegangen werden kann, dass ein

Gleichgewicht erreicht wird. Legt man die tatsächliche Kontaktzeit im Sekunden bis Minutenbereich zugrunde, so kann man von einem wesentlich niedrigeren Verteilungskoeffizienten ausgehen. Bei einem Wert für K von 100 (Wert aus Abbildung 5.3 bei kurzer Kontaktzeit) würde ein Durchbruch nach ca. 2,7 l erfolgen.

### E5.2 Extraktion

Für die Extraktion des Adsorbiermaterials IRA-743 wurde eine Extraktionsmethode gesucht, die sich durch eine hohe Wiederfindung auszeichnet und zudem möglichst einfach durchführbar bzw. automatisierbar ist.

Die Lösungsmittelextraktion der Festphase (Solid Phase Extraktion SPE) stellte sich im Vergleich zu anderen Methoden, wie z.B. der SFE (Superkritische-Fluid-Extraktion), als die einfachste Methode mit guter Wiederfindung heraus und hat auch den Vorteil, dass sie in praktisch allen chemischen Labors eingeführt ist.

Getestet wurden verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische (Toluol, Cyclohexan, Isopropanol, Methanol usw.). Als die in der Wiederfindung besten Lösungsmittel stellten sich das Aceton und das Gemisch aus Methanol und Cyclohexan heraus. Wegen der einfacheren Handhabung wurde in den Folgeversuchen nur noch das Aceton verwendet. Nachfolgend ist kurz als Beispiel die Versuchsdurchführung eines Extraktionsversuchs beschrieben.

Je 2 g IRA-743 wurden in 10 ml VE-Wasser mit 2  $\mu\text{l}$  eines 7-PAK-Standards kontaminiert. Nach 2 Tagen wurde das Wasser über einer PE-Fritte in einer PE-Extraktionskartusche mit Hilfe eines leichten Vakuums abgesaugt und mit Cyclohexan extrahiert (so erhält man die nicht sorbierte Schadstoffmasse). Der so gefundene Wert im Wasser wurde von Vergleichswerten abgezogen, die durch direktes Einspritzen des

**Tabelle 5.2:** Daten zur Dimensionierung der Extraktionskartusche für Phenanthren

Porosität	Trockenraumdichte	Verteilungskoeffizient	Einwaage IRA-743	Gesamtvolumen Adsorbierbett	Porenvolumen
n	$\rho$	K			
0,44	0,66 g/cm <sup>3</sup>	85 000 ml/g	15 g	40,7 cm <sup>3</sup>	17,9 cm <sup>3</sup>

**Tabelle 5.3:** Extraktion von IRA-743 mit Aceton; gefundene Massen und prozentuale Wiederfindung

PAK	Nap	Ace	Fln	Phe	Fth	BaA
Gesamtmasse gefundene Masse	44,42 µg	47,09 µg	25,72 µg	13,48 µg	0,26 µg	0,05 µg
1. Schritt	43,46 µg	39,89 µg	22,97 µg	12,58 µg	0,29 µg	0,08 µg
2. Schritt	0,70 µg	0,86 µg	0,45 µg	0,34 µg	0,02 µg	0 µg
3. Schritt	0,04 µg	0,08 µg	0,02 µg	0,04 µg	0 µg	0 µg
prozentual						
1. Schritt	98,14 %	84,89 %	89,42 %	93,48 %	116,47 %	187,32 %
2. Schritt	1,59 %	1,84 %	1,75 %	2,50 %	7,00 %	0 %
3. Schritt	0,08 %	0,17 %	0,07 %	0,30 %	0 %	0 %
insgesamt	99,81 %	86,89 %	91,24 %	96,27 %	123,47 %	187,32 %

PAK-Standards in Cyclohexan erhalten wurden. Die dadurch erhaltene PAK-Masse entspricht der Gesamtmasse auf dem Adsorber. Mit Blick auf die Phthalate werden in Zukunft andere Materialien als PE verwendet, z.B. Aluminium oder Edelstahl. Dies ändert aber nichts am nachfolgend beschriebenen Extraktionsprinzip.

Versuchsdurchführung der Extraktion von 2 g IRA-743:

Der Adsorber in der Extraktionskartusche wird in drei Schritten mit je zweimal 10 ml Aceton extrahiert. Dies erfolgt durch einfaches Durchziehen des Acetons (hier wird noch kein Vakuum angelegt, um die Kontaktzeit nicht zu verkürzen) durch den Adsorber in der Extraktionskartusche. Nachdem die 10 ml Aceton durchgelaufen sind, wird das restliche noch im Adsorberbett befindliche Aceton durch Anlegen eines leichten Vakuums herausgesaugt. Dieser Extraktionsschritt wird mehrfach durchgeführt, um eine vollständige Extraktion des Adsorbentmaterials zu garantieren. Bei größeren Adsorbentmengen wird entsprechend mehr Lösungsmittel verwendet.

Die Quantifizierung erfolgte mit internen deuterierten Standards mit Hilfe von GC-MS. Die so erhaltenen Massen und die prozentuale Wiederfindung der einzelnen Extraktionsschritte sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Wie Tabelle 5.3 zeigt, erhält man für alle PAK eine gute Wiederfindung. Im zweiten Extraktionsschritt lagen nur noch wenige Prozent der ursprünglichen Massen vor. Für die spätere Anwendung ist es also u. U. nicht nötig, 3 Extraktionsschritte durchzuführen. Bei

Fth und BaA führte die sehr geringe Konzentration nahe der Nachweisgrenze zu etwas größeren Abweichungen bei der prozentualen Wiederfindung. Aufgrund der geringen Menge an zugegebenem Bap lag dieses unter der Nachweisgrenze.

Diese doch sehr einfache Extraktionsmethode löst auch das Problem der Hintergrundbelastung durch vorbelastetes Adsorbentmaterial. Durch ihre hohe chemische Affinität zum Adsorbentmaterial können organische Stoffe aus der Umgebungs- bzw. Laborluft auf den Adsorbentmaterialien sorbieren, dadurch kann auch in unbelasteten oder geringbelasteten Proben häufig ein Signal bzw. ein verfälschtes, zu hohes Signal detektiert werden. IRA-743 lässt sich durch Waschen mit Aceton und gegebenenfalls auch mit anderen Lösungsmitteln reinigen und könnte dann auch wiederverwendet werden.

### E5.3 Säulentests

In Laborversuchen wurden zwei verschiedene Säulentypen mit ca. 20 l PAK-kontaminiertem Wasser (1,18 µg/l Nap, 0,74 µg/l Ace, 0,34 µg/l Fln und 0,06 µg/l Phe) "beregnet". Das aus der Säule austretende Wasser wurde aufgefangen und extrahiert.

Beim ersten Säulentyp handelte es sich um eine Glas säule mit Syphon (Abbildung 5.6), bei der zweiten um eine einfache Säule (Abbildung 5.5).

**Tabelle 5.4:** Im austretenden Wasser gemessene Konzentration der PAK in Prozent der Einlaufkonzentration

PAK	Nap	Ace	Flu	Phe
Säule 1	8 %	7 %	0 %	0 %
Säule 2	3 %	1 %	0 %	3 %

Es wurden je 15 g IRA-743 in die Säule gepackt. Tabelle 5.4 zeigt die im austretenden Wasser gemessene Konzentration der PAK in Prozent der Einlaufkonzentration.

Die in diesem Versuch festgestellte Konzentration im Auslauf lag unter 10 % der Einlaufkonzentration. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen muss davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Hintergrundbelastungen (verwendete Glasgefäße oder Raumluft) handelt und kein Durchbruch der Schadstoffe erfolgt ist.

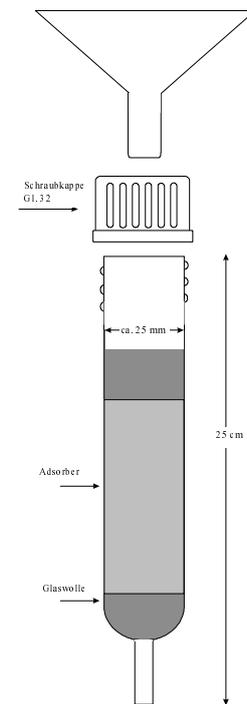
Bei Fth, BaA und Bap lag die Konzentration im Säulenauslauf unterhalb der Nachweisgrenze.

#### E5.4 Erste orientierende Versuche im Freien

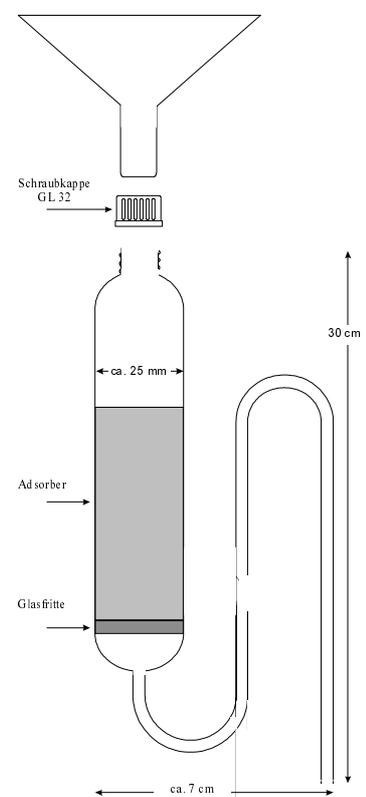
##### E5.4.1 Vorversuche in Tübingen

Bei den Vorversuchen zu den Feldtests in Kehl wurden von Januar bis März 1998 in Tübingen 2 verschiedene PE-Kartuschentypen mit je 14 g vorgereinigtem IRA-743 im Freien erprobt. Die eine Kartusche (trockener Depositionssammler) war gegen Niederschläge abgeschirmt, sodass das Adsorbermaterial immer trocken blieb und die Schadstoffe nur aus der Luft hineindiffundieren konnten. Die andere Kartusche war über einen Teflonschlauch mit einem Edelstahltrichter in der Weise verbunden, dass der Wassereinlauf unter dem Auslauf lag und das Adsorbermaterial auf diese Weise immer wassergesättigt war.

Aus den Messdaten war zu erkennen, dass v.a. bei den leichteren PAK ein erheblicher Eintrag durch gasförmige Deposition aus der Luft stattfindet. Dieses Verhalten war nach Arbeiten von McLachlan et al.



**Abbildung 5.5:** Einfache Glassäule



**Abbildung 5.6:** Glassäule mit Syphon

(1998) zur Schadstoffdeposition in Wäldern auch zu erwarten.

Die schwerer flüchtigen PAK hingegen traten in höheren Konzentrationen nur in dem wassergesättigten Depositionssammler auf.

Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Depositionssammler sollen in den weiteren Versuchen zwei Systeme parallel verwendet werden:

- (1) Ein Sammler, der leertläuft und damit sowohl die nasse als auch die gasförmige Deposition erfasst.
- (2) Ein trockener Sammler (gegen Niederschläge abgeschirmt), der nur die gasförmige Deposition erfasst.

In einem weiteren Vorversuch wurden in Tübingen von März bis April zwei Glassäulen (Typ 1 und 2) mit Glasfritte mit je 15 g vorgereinigtem IRA-743 im Freien erprobt. Die eine Säule war wieder so angebracht, dass das Adsorbiermaterial trocken blieb und die Schadstoffe nur aus der Luft hineindiffundieren konnten. Die andere Kartusche wurde direkt unter einem Edelstahltrichter befestigt. Nach jedem Niederschlag konnte die Säule vollständig leerlaufen. Die bei diesem Versuch gefundenen Massen zeigten, dass der Depositionssammler (wasserungesättigt), der leerlaufen kann, sowohl die Schadstoffe aus dem Regenwasser als auch aus der Luft aufnimmt. Er zeigt in der Regel höhere Mengen an v.a. höheren PAK als die regengeschützte Glaskartusche.

Auf die ausführliche Darstellung der in diesen Vorversuchen in Tübingen gefundenen Massen wurde hier aus Platzgründen verzichtet, da im Anschluss die ersten Ergebnisse baugleicher Sammler aus Tübingen (Abbildung 5.8), und die Ergebnisse baugleicher Sammler mit Glastrichtern der UMEG (Abbildung 5.7, Tabelle 5.5-5.7) vorgestellt werden.

### **E5.5 Ergebnisse der ersten Tests in Kehl und Tübingen**

Die Vorgehensweise mit zwei parallel verwendeten Sammlern (einer trocken und einer, der leertläuft) wurde auch bei den ersten Versuchen mit dem Glastrichtern der UMEG in Kehl beibehalten.

Vom 26.05.98-21.07.98 wurden vier Adsorbierkartuschen aus Glas (mit je 15 g vorgereinigtem IRA-743 als Adsorbiermaterial und Glaswolle zum Fixieren des Adsorbierbetts) in Kehl getestet. In Tabelle 5.5 sind die gefundenen PAK-Massen nach Extraktion der vier Adsorbierkartuschen (2 trocken zur Ermittlung der gasförmigen Deposition, 2 Durchfluss-Sammler, die die Gesamtdeposition ermitteln) und die im Waschmethanol (Ruß auf Trichter) gefundenen PAK-Massen aufgeführt.

Die Extraktion des Adsorbiermaterials erfolgte mit je viermal 50 ml Aceton und die Quantifizierung mit Hilfe von GC-MS.

Vom 21.07.98 - 15.09.98 sowie vom 15.9.98 - 10.11.98 wurden erneut vier Adsorbierkartuschen in Kehl getestet. In Tabelle 5.6 und 5.7 sind die gefundenen PAK-Massen nach Extraktion der vier Adsorbierkartuschen (2 trocken zur Ermittlung der gasförmigen Deposition, 2 Durchfluss-Sammler, die die Gesamtdeposition ermitteln) und die im Waschmethanol (Ruß auf Trichter) gefundenen PAK-Massen aufgeführt.

**Tabelle 5.5:** Gefundene PAK-Massen nach Extraktion der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol (Ruß auf Trichter) für den Zeitraum vom 26.05.98-21.07.98

PAK [µg]	Gasförmige Deposition 1	Gasförmige Deposition 2	Durchfluss- Sammler 1	Durchfluss- Sammler 2	Trichterwäsche 1 Ruß	Trichterwäsche 2 Ruß
Nap	0,236	0,335	0,218	0,215	< 0,02	< 0,02
Any	n.n.	n.n.	< 0,02	< 0,02	n.n.	n.n.
Ace	< 0,02	< 0,02	0,034	0,036	< 0,02	< 0,02
Fln	< 0,02	< 0,02	0,069	0,114	< 0,02	< 0,02
Phe	< 0,02	< 0,02	0,200	0,196	0,050	0,048
Ant	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fth	< 0,02	< 0,02	0,192	0,200	0,073	0,021
Py	n.n.	n.n.	0,134	0,135	0,049	< 0,02
BaA	n.n.	n.n.	0,041	0,049	< 0,02	< 0,02
Chr	n.n.	n.n.	0,097	0,103	0,042	< 0,02
Bbf-BkF	n.n.	n.n.	0,164	0,167	0,064	0,021
BaP	n.n.	n.n.	0,059	0,063	0,030	< 0,02
Indeno	n.n.	n.n.	0,056	0,057	< 0,02	< 0,02
DahA	n.n.	n.n.	< 0,02	< 0,02	n.n.	n.n.
BghiP	n.n.	n.n.	0,063	0,071	< 0,02	< 0,02

n.n. nicht nachweisbar

**Tabelle 5.6:** Gefundene PAK-Massen nach Extraktion der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol (Ruß auf Trichter) für den Zeitraum vom 21.07.98 - 15.09.98

PAK [µg]	Gasförmige Deposition 1	Gasförmige Deposition 2	Durchfluss- Sammler 1	Durchfluss- Sammler 2	Trichterwäsche 1 Ruß	Trichterwäsche 2 Ruß
Nap	1,17	0,904	0,745	0,851	< 0,02	< 0,02
Any	n.n.	n.n.	< 0,02	0,020	n.n.	n.n.
Ace	n.n.	n.n.	0,034	0,037	n.n.	n.n.
Fln	0,010	< 0,02	0,064	0,070	n.n.	n.n.
Phe	0,052	0,053	0,279	0,307	0,021	0,028
Ant	n.n.	n.n.	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fth	n.n.	n.n.	0,215	0,222	0,035	0,051
Py	n.n.	n.n.	0,166	0,163	0,028	0,038
BaA	n.n.	n.n.	0,069	0,066	< 0,02	< 0,02
Chr	n.n.	n.n.	0,146	0,132	0,021	0,027
Bbf-BkF	n.n.	n.n.	0,265	0,235	< 0,02	0,029
BaP	n.n.	n.n.	0,104	0,094	n.n.	< 0,02
Indeno	n.n.	n.n.	0,119	0,104	n.n.	n.n.
DahA	n.n.	n.n.	0,015	0,016	n.n.	n.n.
BghiP	n.n.	n.n.	0,138	0,117	n.n.	n.n.

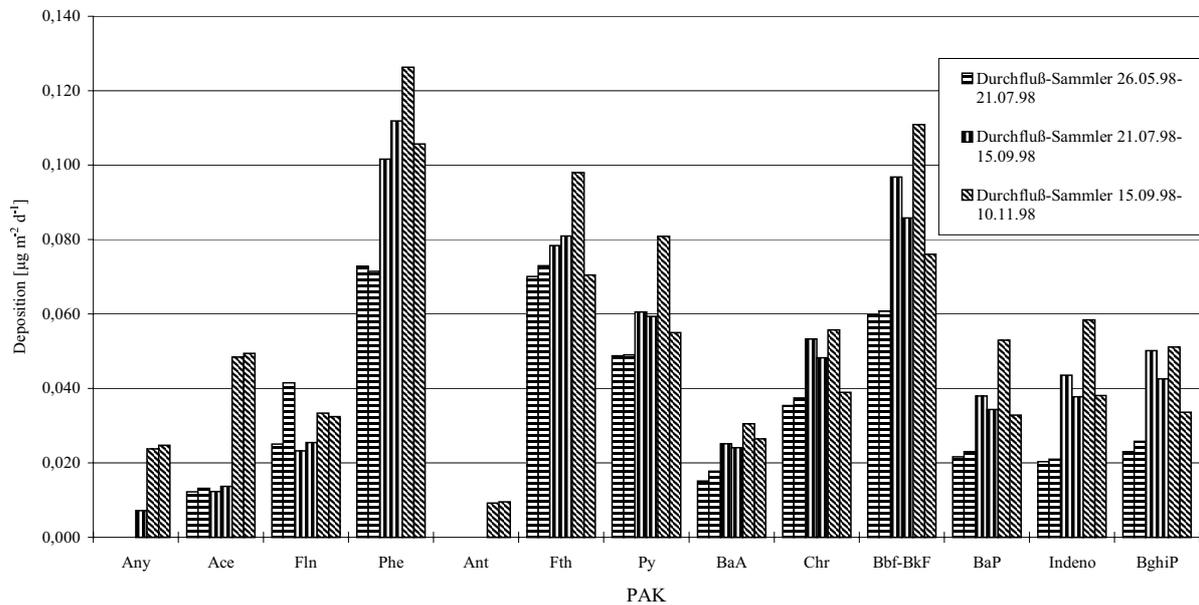
n.n. nicht nachweisbar

Zum besseren Vergleich der beiden Durchflusssammler aus den aufeinanderfolgenden Zeiträumen und der PAK-Deposition sind die in diesen gefundenen PAK-Massen (auf Masse pro Quadratmeter und Tag normiert) in Abbildung 5.7 noch einmal dargestellt (auf die Darstellung der Massen  $< 0,02 \mu\text{g}$  aus Tabelle 5.5, 5.6 und 5.7, sowie der hohen Werte von Nap wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet).

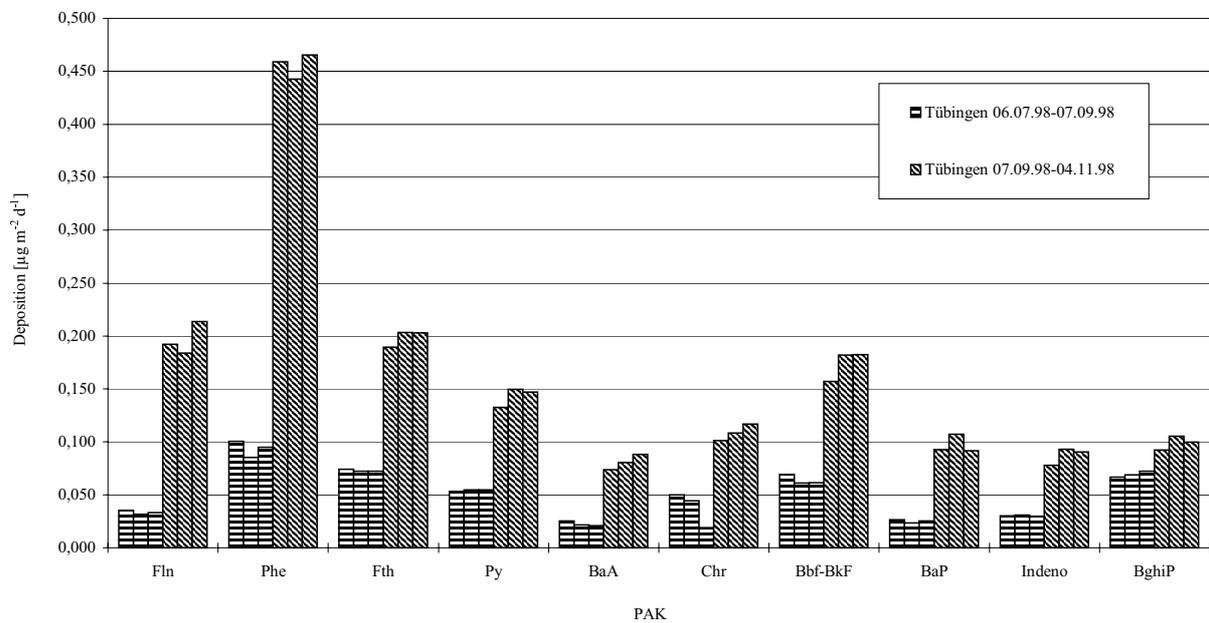
**Tabelle 5.7:** Gefundene PAK-Massen nach Extraktion der Adsorberkartuschen und im Waschmethanol (Ruß auf Trichter) für den Zeitraum vom 15.09.98 - 10.11.98

PAK [ $\mu\text{g}$ ]	Gasförmige Deposition 1	Gasförmige Deposition 2	Durchfluss- Sammler 1	Durchfluss- Sammler 2	Trichterwäsche 1 Ruß	Trichterwäsche 2 Ruß
Nap	2,54	2,93	2,45	2,68	$< 0,02$	0,023
2-MNap	0,174	0,214	0,272	0,305	$< 0,02$	$< 0,02$
1-MNap	0,029	0,032	0,085	0,083	$< 0,02$	$< 0,02$
Any	$< 0,02$	$< 0,02$	0,065	0,068	$< 0,02$	$< 0,02$
Ace	0,114	0,118	0,133	0,136	$< 0,02$	$< 0,02$
Flu	0,043	0,044	0,091	0,089	$< 0,02$	$< 0,02$
Phe	0,096	0,080	0,347	0,290	0,028	0,100
Ant	n.n.	n.n.	0,025	0,026	$< 0,02$	$< 0,02$
Fth	$< 0,02$	$< 0,02$	0,269	0,193	0,040	0,167
Py	$< 0,02$	$< 0,02$	0,222	0,151	0,033	0,147
BaA	n.n.	n.n.	0,084	0,072	$< 0,02$	0,045
Chr	n.n.	n.n.	0,153	0,107	$< 0,02$	0,093
Bbf-BkF	n.n.	n.n.	0,304	0,209	0,020	0,141
BaP	n.n.	n.n.	0,145	0,090	$< 0,02$	0,060
Indeno	n.n.	n.n.	0,160	0,104	n.n.	0,067
DahA	n.n.	n.n.	$< 0,02$	$< 0,02$	n.n.	$< 0,02$
BghiP	n.n.	n.n.	0,140	0,092	n.n.	0,064

n.n. nicht nachweisbar



**Abbildung 5.7:** Vergleichende Darstellung der in Kehl über 3 Zeiträume (je 2 Durchfluss-Sammler parallel) ermittelten Deposition ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). Mittelwert der Summen der 12 PAK (Phe - BghiP): 26.05.-21.07. =  $0,373 \mu\text{g}$ ; 21.07.-15.09. =  $0,536 \mu\text{g}$ ; 15.09.-10.11. =  $0,580 \mu\text{g}$ .



**Abbildung 5.8:** Vergleichende Darstellung der Deposition ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) ausgewählter PAK für Tübingen über 2 Zeiträume (je 3 Durchfluss-Sammler parallel).

### E5.6 Diskussion

Im Trichter eines Durchfluss-Sammlers des ersten Beprobungszeitraums (26.05.98-21.07.98) befanden sich Überreste einer Maus und daher auch eine große Anzahl Maden im Adsorbermaterial. Außerdem war das Adsorbermaterial wegen fehlender Abdunklung stark von Algen bewachsen. Auch beim zweiten Durchfluss-Sammler war das Adsorbermaterial leicht mit Moos bewachsen. Dies scheint jedoch keinen Einfluss auf die ermittelte Deposition der PAK zu haben, da bei den beiden Durchfluss-Sammlern doch sehr ähnliche PAK-Massen gefunden wurden, was für eine sehr gute Reproduzierbarkeit spricht, sogar unter diesen ungleichen Bedingungen.

Der Vergleich (Abbildung 5.7) der 6 Durchfluss-Sammler aus Kehl, die jeweils über 8 Wochen im Einsatz waren, zeigt für die beiden im zweiten Zeitraum eingesetzten Sammler (21.07.98-15.09.98) eine durchweg höhere Deposition und für den letzten Zeitraum (15.9.98-10.11.98) eine noch höhere Deposition. Ob der Grund dafür in höherer Immission durch Urlaubsverkehr, in Wettereinflüssen (höhere Niederschläge) usw. zu sehen ist, könnten die noch laufenden Untersuchungen zeigen. Auffällig ist, dass die gefundenen Muster bei beiden Probennahmen gut übereinstimmen (höchste Massen für Phe, relativ hohe für Fth, Py und Bbf-BkF, untereinander nahezu identische Massen für BaP, Indeno und BghiP usw.).

Vergleicht man die in Tabelle 5.5, 5.6 und 5.7 aufgeführten Ergebnisse mit Literaturwerten, so liegen sie in dem dort (Franz et al., 1991, Brorström-Lunden, 1995, 1996, Kreuzmann et al., 1997) beschriebenen Bereich für PAK in Niederschlägen (0,0003 - 0,140  $\mu\text{g}/\text{L}$ ).

Die in Tübingen erhaltenen Ergebnisse zeigen eine höhere Deposition, was auf die Lage der Messstation direkt an einer vielbefahrenen Straße zurückzuführen ist. Anhand von Abbildung 5.8 lässt sich nochmal die sehr gute Reproduzierbarkeit zeigen.

## E6 Ausblick

Neben der Weiterführung der Tests im Freien (Kehl) mit den von der UMEG entwickelten Glastrichtern ist auch die Errichtung weiterer Messstationen (z.B. Forst bei Bruchsal) geplant. Zur Zeit werden in Kehl je zwei Kartuschen erprobt, die nur die gasförmige Deposition bzw. die Gesamtdeposition (trocken, nass und gasförmig) erfassen (Glassäulen Typ 1 und 2).

Als Adsorbermaterial für diesen Einsatz wird zunächst IRA-743 verwendet, welches in eine einfache Glasssäule (Abbildung 5.5) gepackt wird. Anstelle der Glasfritte wird aus Gründen des Gefrierschutzes Glaswolle verwendet, welche bei der Extraktion mitextrahiert werden kann.

Die ersten Tests in Kehl werden bereits durch Tests mit einem dauernd wassergesättigten Depositionssammler ergänzt, welcher mit einem Trichter der UMEG in Tübingen erprobt wird. Außerdem laufen in Tübingen noch weitere Tests mit Edelstahltrichtern.

Die in diesem Bericht beschriebenen ersten Versuche im Freien zeigten, dass v.a. bei den leichter flüchtigen Stoffen doch ein erheblicher Masseneintrag durch gasförmige Deposition stattfindet. Deshalb sollte grundsätzlich geklärt werden, in wieweit die gasförmige Deposition mitberücksichtigt werden soll. Dies kann z.B. mit Hilfe einer zweiten trockenen Adsorberkartusche geschehen. Man könnte auf diese Weise die gasförmige Deposition getrennt betrachten und damit die Deposition korrigieren (getrennte Betrachtung der nassen und gasförmigen Deposition). Es ist aber auch möglich, die gasförmige Deposition zu verhindern, z.B. durch dauernde Wassersättigung des Adsorbermaterials, wie bereits in einem der beschriebenen Vorversuche. Unter Gesichtspunkten des Bodenschutzes sollte auch berücksichtigt werden, dass das natürliche organische Material des Bodens sich ähnlich wie das hier eingesetzte Adsorbermaterial verhält, d.h. Schadstoffe infolge gasförmiger Deposition anreichert, aber auch wieder abgibt wenn die Konzentrationen in der Atmosphäre wieder abnehmen (Wania et al. 1998).

## E7 Literatur

- Brorström-Lunden, E. (1995): Measurements of semi-volatile organic compounds in air and deposition.- Department of Analytical and Marine Chemistry, Göteborg.
- Brorström-Lunden, E. (1996): Atmospheric deposition of persistent organic compounds to the sea surface.- *Journal of Sea Research*, 35: 81-90.
- Brusseau, M.L.; Rao, P.S.C. (1989): Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media.- *CRC-Crit. Rev. Environ. Control*, 19: 33-99.
- Franz, T.P.; Eisenreich, S.J.; Swanson, M.B. (1991): Evaluation on precipitation samplers for assessing atmospheric fluxes of trace organic contaminants.- *Chemosphere*, 23: 343-361.
- Freundlich, H. (1909): *Kapillarchemie*.- Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.: 591 S.
- Greaves, R.C.; Barkley, R.M.; Sievers, R.E.; Meglen, R.R. (1987): Covariations in the concentrations of organic compounds associated with springtime atmospheric aerosols.- *Atmos. Environ.*, 21: 2549-2561.
- Jüttner, F. (1986): Analysis of organic compounds (VOC) in the forest air of Southern Black Forest.- *Chemosphere*, 15: 985-992.
- Kreutzmann, J.; Holz, D.; Kallweit, D. (1997): Aspekte bei der Probenahme zur Bestimmung von "Persistent Organic Pollutants" in der Nassdeposition.- Fachgespräch Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Handbuch Boden, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, Karlsruhe: 55-66.
- Ligocki, M.P.; Leuenberger, C.; Pankow, J.F. (1985a): Trace organic compounds in rain - II. Gas scavenging of neutral organic compounds.- *Atmos. Environ.*, Vol. 19, 10: 1609-1617.
- Ligocki, M.P.; Leuenberger, C.; Pankow, J.F. (1985b): Trace organic compounds in rain - III. Particle scavenging of neutral organic compounds.- *Atmos. Environ.*, Vol. 19, 10: 1619-1626.
- McLachlan, M. S. (1997): Sammelmethoden für die Bestimmung des Eintrags organischer Spurenstoffe in Böden.- Fachgespräch Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Handbuch Boden, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, Karlsruhe: 67-78.
- McLachlan, M. S.; Horstmann, M. (1998): Forests as filters of airborne organic pollutants: A model.- *Environ. Sci. Technol.*, 32: 413-420.
- Nkedi-Kizza, P.; Rao, P.S.C.; Hornsby, A.G. (1987): Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 21 (11): 1107-1111.
- Schleyer, R.; Fillibeck, J.; Hammer, J.; Raffius, B. (1996): Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Deposition anthropogener organischer Schadstoffe aus der Atmosphäre.- *WaBoLu-Hefte 10/96*, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin: 321 S.
- Thuren, A.; Larsson, P. (1990): Phthalate esters in the Swedish atmosphere.- *Environ. Sci. Technol.*, 24: 554-559.
- Wania, F.; Haugen, J.E.; Lei, Y.D.; Mackay, D. (1998): Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds.- *Environ. Sci. Technol.*, 32 (8): 1013-1021.
- Weber, W.J.; JR, McGinley, P.M.; Katz, L.E. (1991): Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport.- *Water Res.*, 25 (5): 499-528.

# F Erprobung von Immunadsorbentien für organische Schadstoffe im Niederschlagswasser

Scharnweber T., Knopp D.\* & R. Nießner

## F0 Zusammenfassung

Im vorliegenden Vorhaben wurden erste Versuche über die Anwendbarkeit immunologischer Adsorbentien (Immunadsorbentien) zur Anreicherung von organischen Verbindungen aus dem wässrigen Niederschlag durchgeführt. Als Zielanalyten wurden die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) gewählt. Die Versuche sollten v.a. Erkenntnisse dazu liefern, ob ein Einsatz der Immunadsorbentien auch unter Feldbedingungen möglich ist.

In vorangegangenen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Anwendung entsprechender Adsorbentien auf Sol-Gel-Glas-Basis (Einschluss der Antikörper in eine transparente Glasmatrix) zu stabilen, reproduzierbaren Wiederfindungen von niedermolekularen Target-Analyten unter Laborbedingungen führt. Diese Versuche wurden allerdings mit Modellproben unter kontrollierten Bedingungen (gepufferte Proben, gekühlte Lagerung der Adsorbentien) durchgeführt.

Um eine ausreichende Antikörpermenge (gleiche Qualität) über den gesamten Projektzeitraum zur Verfügung zu haben, wurde eine Neuimmunisierung mit einem Pyrenerivat durchgeführt. Die gewonnenen Antikörper wurden bzgl. ihrer Affinität zu den einzelnen Vertretern der 16 EPA PAKs getestet (Kreuzreaktivitätsuntersuchung). Eine größere Antikörpermenge (IgG-Klasse) wurde affinitätschromatographisch mit Protein A aus dem polyklonalen Antiserum isoliert und im Sol-Gel-Prozess in eine Silikatmatrix eingekapselt. Das resultierende Immunadsorbentienmaterial wurde portioniert und für die einzelnen Untersuchungen eingesetzt.

Es wurden Versuche durchgeführt, die zum Ziel hatten, die Performance der Immunadsorbentien unter verschiedenen Bedingungen (Lagertemperatur, pH-Wert der Probe, Analyt-Zusammensetzung der Probe) zu prüfen. Auch Realproben (Regenwasser) wurden eingesetzt.

Zwei verschiedene Prototypen von Adsorbentienkartuschen wurden konstruiert und erste Anreicherungsversuche in Bulk-Sammlern im Feldversuch durchgeführt.

Die Adsorbentien zeigten auch bei höheren Temperaturen ein stabiles Retardationsverhalten, wie eine über sechs Wochen andauernde Thermostatisierung des Materials auf 30 °C unter Laborbedingungen ergab. Dies gilt offenbar auch für noch höhere Temperaturen, wie ein 4-wöchiger Einsatz im Hochsommer in einem Bulk-Sammler zeigte (maximale Temperatur im Inneren des Sammlers ca. 40°C). Bedingt durch die Art des Adsorbentien (feuchte Packung), ist ein Einsatz der Adsorbentienkartuschen in der gegenwärtigen Ausführung bei Außentemperaturen unter 0°C ohne Thermostatisierung nicht zu empfehlen.

In bisherigen Versuchen waren Standzeiten von 4 Wochen unproblematisch. Die maximale Standzeit könnte in einem Langzeitversuch ermittelt werden.

Ein Vorteil des Immunadsorbentien bei der Abschätzung der Deposition von organischen Schadstoffen könnte sich daraus ergeben, dass das Adsorbentienmaterial, bedingt durch die Konstruktion der Kartusche, ständig durch überstehende Flüssigkeit von der umgebenden Luft abgeschirmt ist, d.h. eine Adsorption gasförmiger Analyten nicht erfolgt. Ein Vergleich mit Polymerharzadsorbentien könnte dazu näheren Aufschluss geben.

Ein negativer Einfluss des pH-Wertes der Probe im Bereich von 2 - 9 auf die Bindungskapazität des Adsorbentien konnte nicht festgestellt werden. Allerdings

---

\* Technische Universität München  
Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie  
dietmar.knopp@ws.chemie.tu-muenchen.de

muss hier einschränkend hinzugefügt werden, dass die Kontaktzeit mit den Antikörpern nur wenige Stunden betrug. Diese kann unter Realbedingungen bei größeren Niederschlagsereignissen wesentlich länger sein. In dem im Regenwasser üblicherweise gefundenen pH-Wert-Bereich zwischen 4,5-5,5 ist eine Beeinträchtigung des Adsorbers auszuschließen.

Bei der Aufgabe von PAK-Gemischen konnte ein Zusammenhang von retardierter Analytmenge, PAK-Pattern in der Probe und der Adsorberkapazität aufgezeigt werden. So wird das Muster der adsorbierten Analyten mit zunehmender Konzentration dieser Verbindungen in der Probe und Erschöpfung der Adsorberkapazität, dem Muster der Kreuzreaktivität immer ähnlicher, d.h. es werden nur noch diejenigen Analyten gebunden, die die höchste Kreuzreaktivität (höchste Affinität zu den Antikörpern) besitzen (Pyren, Fluoranthren, Phenanthren, Benzo(a)pyren). Ausgehend von bekannten Daten aus der Literatur, sind die zu erwartenden PAK-Konzentrationen im Niederschlag aber in einer Größenordnung, die bei Bereitstellung einer genügend hohen Adsorberkapazität eine relativ breite, wenn auch nicht vollständige Retardation aller

Vertreter der 16 EPA PAKs erwarten lässt. Ein direkter Vergleich von Immunadsorption und Flüssig-flüssig-Extraktion könnte Daten dazu liefern, ob durch Einbeziehung eines Korrekturfaktors (Response-Faktors) u.U. eine Abschätzung des PAK-Summenwertes möglich ist.

Unter Realbedingungen ergeben sich die Anforderungen an einen Adsorber auch durch die Nachweisgrenzen der nachgeschalteten Analytik und die Aufarbeitungsmethode (Elutionsmittelmenge; diese ist beim *Prototyp 1* z.B. 2 ml und beim *Prototyp 2* 3 ml, ohne weitere Aufkonzentrierung) der Adsorberkartusche. Letztere wird in erster Linie durch die Konstruktion des Adsorbers bedingt. Die Nachweisgrenze der HPLC-Methode ergibt sich aus einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 3:1, die Bestimmungsgrenze bei einem Verhältnis von 6:1. Folgende absolute Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden ermittelt [ng/m<sup>2</sup>]:

Die Konstruktion der Adsorberkartusche wurde im Verlauf des Forschungsvorhabens schrittweise den Erfordernissen der Praxis angepasst (Prototypen 1 + 2), insbesondere was die Dimensionierung und Hand-

PAK	Nachweisgrenze [ng/m <sup>2</sup> ]		Bestimmungsgrenze [ng/m <sup>2</sup> ]	
	Prototyp 1	Prototyp 2	Prototyp 1	Prototyp 2
Naphthalin (NAP)	70	110	140	210
Acenaphthen (ACE)	20	30	40	50
Fluoren (FLU)	10	20	20	40
Phenanthren (PHE)	60	90	120	170
Anthracen (ANT)	< 10	< 10	< 10	10
Fluoranthren (FLA)	20	30	40	60
Pyren (PYR)	50	70	90	140
Benzo[a]anthracen (BAA)	20	30	40	60
Chrysen (CRY)	40	60	80	110
Benzo[b]fluoranthren (BBF)	30	50	70	100
Benzo[k]fluoranthren (BKF)	< 10	< 10	10	20
Benzo[a]pyren (BAP)	20	30	50	70
Dibenzo[a,h]anthracen (DBA)	10	20	20	30
Benzo[g,h,i]perylene (BGH)	30	40	50	80
Indeno[1,2,3-c,d]pyren (IND)	30	40	50	80

habung (beim Wechsel der Kartusche im Bulk-Sammler) betrifft. Bedingt durch die Glaskonstruktion, ist Bruchgefahr immer gegeben, und der Umgang mit dem Adsorber erfordert deshalb erhöhte Vorsicht. Ein Umstieg auf geeignete Kunststoffe bzw. Metall ist prinzipiell möglich. Dies kann aber erst dann in Angriff genommen werden, wenn die Säulenfüllungen reproduzierbar vorgenommen werden können, weitere Angaben zur Wiederverwendbarkeit des Adsorbentmaterials bzw. der gesamten Kartusche vorliegen und die für den Einsatzzweck erforderliche Dimensionierung bekannt ist.

Ein wesentlicher Bestandteil zukünftiger Untersuchungen muss sein, die Herstellung des Adsorbentmaterials besser zu kontrollieren (Standardisierbarkeit). So können Unterschiede im Retardationsverhalten verschiedener Chargen auch in der unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung des Materials begründet sein, wie sie sich durch die manuelle Zerkleinerung des Sol-Gel-Glas-Monolithen ergibt. Diese beeinflusst entscheidend den Fluss durch die Adsorbentpackung und damit auch die Kontaktzeit zwischen Analyt und Fängermolekül. Dies gilt analog auch für den Elutionsprozess.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es möglich ist, atmosphärische organische Schadstoffe im Niederschlag mittels Immunadsorbent auf Basis bio-keramischer Träger anzureichern. Sie sind problemlos in Bulk-Sammler zu integrieren und können unter Feldbedingungen betrieben werden. Eine endgültige Bewertung ist auf Basis der bisherigen Ergebnisse allerdings noch nicht möglich.

## F1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die durchschnittlichen Konzentrationen organischer Umweltschadstoffe in Niederschlagsproben liegen im ppt- bis ppq-Bereich (ng/l - pg/l). Der Nachweis dieser Verbindungen ist mit den heutigen analytischen Verfahren in der Regel erst nach einem Anreicherungsschritt möglich. Üblicherweise erfolgt die Anreicherung durch Flüssig-flüssig-Extraktion, was zum einen zeitaufwendig ist und zum anderen den Transport von schweren und voluminösen Gefäßen bedingt, um die Wasserproben vom Ort der Probenahme ins Labor zu bringen. Eine Alternative bieten Adsorber-Kartuschen, die von dem zu untersuchenden Niederschlag durchströmt werden und dabei die interessierenden organischen Schadstoffe zurückhalten (siehe Beitrag C: Adsorptionsfilter). Nach Verwendung wird die Kartusche gegen eine neue ausgetauscht und die benutzte im Labor analytisch ausgewertet. Zum Einsatz kommen dabei vor allem Adsorptionssammler, die mit einem oder mehreren Polymerharzen gefüllt sind. Die Adsorption an diese Harze erfolgt jedoch weitgehend unselektiv, sodass organische Verbindungen verschiedener Substanzklassen angereichert werden. Diese Vielzahl an Substanzen kann unter Umständen zu Schwierigkeiten bei der Analytik der Proben führen, weil die Identifizierung der Einzelverbindungen eventuell erschwert wird (Peaküberlagerungen). Ideal wäre ein Adsorbermaterial, das selektiv nur eine Substanz oder eine Substanzklasse anreichert.

Eine neue Möglichkeit dazu bieten Adsorber, deren aktive Komponenten Biomoleküle (Antikörper) sind (Immunadsorber). Derartige Matrices werden bisher jedoch nur für die Aufreinigung eines Analyten vor der chromatographischen Bestimmung verwendet (immunoaffinitätschromatographisches Proben - Cleanup). Keinerlei Erfahrungen gibt es bzgl. eines Einsatzes von Immunadsorbern als feldtaugliche Adsorptionssammler. Dem steht v.a. die begrenzte Lagerfähigkeit dieser Adsorber im Feldversuch entgegen und ihre Störanfälligkeit bzgl. interferierender Probeninhaltsstoffe im Umweltbereich. Eine neues Verfahren zur Immobilisierung der Antikörper in einer Silicatmatrix mit der Sol-Gel-Glas-Technik brachte eine überraschende Verbesserung der Stabilität und Lagerfähigkeit der einpolymerisierten Biomoleküle unter Laborbedingun-

gen (Zühlke et al., 1995, Cichna et al. 1997). Um zu prüfen, ob diese biokeramischen Träger auch für den Einsatz unter Realbedingungen geeignet sind, sollten im vorliegenden Vorhaben erste Untersuchungen durchgeführt werden. Diese umfassen folgende Teilaufgaben:

- Bereitstellung einer ausreichenden Menge an Antikörpern. Es war deshalb im vorliegenden Vorhaben notwendig, eine Neuimmunisierung mit anschließender Charakterisierung des Antiserums (Affinität und Kreuzreaktivität der Antikörper) durchzuführen.
- Mit diesem Antiserum muss eine größere, uniforme Menge des Adsorbermaterials (mit Antikörpern dotiertes Sol-Gel-Glas) hergestellt werden (nach vorangehender Isolierung der Antikörper-Fraktion).
- Das Adsorbermaterial muss hinsichtlich seiner Bindungskapazität im dotierten wie im undotierten (Sol-Gel-Glas-Adsorber ohne Antikörper) Zustand charakterisiert werden. Dabei muss nicht nur die Kapazität für den Analyt Pyren untersucht werden, sondern auch inwieweit andere polyzyklische Aromaten vom Adsorber zurückgehalten werden. Des Weiteren müssen Parameter wie Wiederfindungsrate und Reproduzierbarkeit ermittelt werden.
- Abklärung möglicher Störeffekte der Matrix „Niederschlag“, wie z.B. pH-Wert und Mineralisierung, auf das Adsorptionsverhalten des Sammlers.
- Da viele Antikörper bei erhöhten Lagertemperaturen ( $> 4^{\circ}\text{C}$ ) mit der Zeit an Aktivität verlieren, muss die Temperaturstabilität des Adsorbers unter Feldbedingungen geprüft werden.
- Integration des Immunadsorbers in den Bulk-Sammler.
- Es muss geprüft werden, ob die im Labor gewonnenen Erkenntnisse auf Realbedingungen übertragbar sind.

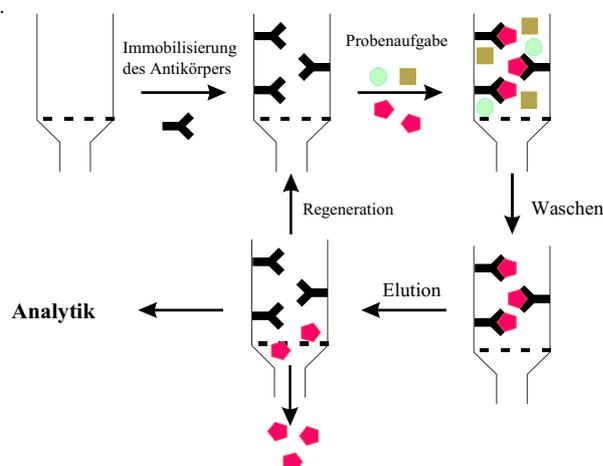
## F2 Theoretischer Hintergrund

### F2.1 Immunoaffinitätschromatographie (IAC)

In der Immunoaffinitätschromatographie macht man sich die reversiblen Wechselwirkungen zwischen Antikörper und Hapten (Antigen) zunutze, um letzteres anzureichern (Yarmush et al., 1992). Ebenso wie zahlreiche andere immunologische Verfahren wurde die IAC im Bereich der klinischen Chemie entwickelt. Der Vorteil der IAC gegenüber herkömmlichen Adsorbentmaterialien liegt in der selektiven Anreicherung eines Analyten oder einer Gruppe von Analyten aus der Probenmatrix.

In Abbildung F2.1 ist der Ablauf der IAC schematisch dargestellt. Zunächst gilt es einen geeigneten Träger für die Antikörper zu finden. Beispiele für gut untersuchte Matrices sind Polysaccharide (Agarose, Cellulose,...), synthetische Polymere und Silica-Gele. Der Trägermatrix kommt eine große Bedeutung zu, denn sie beeinflusst direkt die Kapazität eines Immunsorbenters. So ist z.B. durch die verfügbare Oberfläche, die Menge der immobilisierbaren Antikörper festgelegt. Außerdem bestimmen individuelle Eigenschaften der Matrix und die Art der Kopplung die Aktivität der Antikörper (Ubrich et al., 1995). Im nächsten Schritt werden die aufgereinigten Antikörper immobilisiert. Das kann adsorptiv erfolgen (Problem: Antikörperleaching), durch kovalente Anbindung oder durch Einpolymerisation der Antikörper in die Matrix (Sol-Gel-Verfahren).

Nachdem die Antikörper immobilisiert wurden, ist der Immunsorbent bereit für die Probenaufnahme. Der Antikörper soll das Zielmolekül aus einer komplexen Matrix heraus anreichern. Er erkennt in der Regel nicht nur das Hapten, sondern auch strukturverwandte Verbindungen. Vom Antikörper nicht gebundene Substanzen werden über einen Waschschriff mit einer geeigneten Pufferlösung entfernt. Anschließend löst man die retardierten Analytmoleküle (Elution) von den Antikörpern, indem man die Wechselwirkung zwischen Antikörper und Hapten nachhaltig stört. Dies kann durch pH-Wert Änderung, Zugabe von chaotropen Ionen oder organische Lösungsmittel bewirkt werden. Das Eluat wird anschließend der konventionellen Analytik



**Abbildung F2.1:** Schema der Immunoaffinitätschromatographie (IAC)

zugeführt (z.B. Chromatographie) und der Immunsorbent mit einer Pufferlösung regeneriert, sodass er für eine erneute Probenaufnahme zur Verfügung steht.

### F2.2 Biokeramische Träger (Sol-Gel-Glas) als Matrix für die IAC

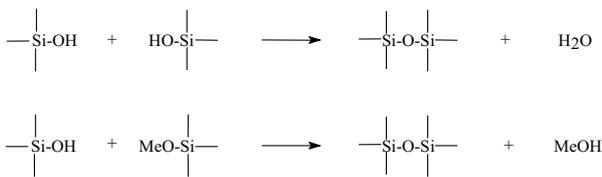
In den letzten zwanzig Jahren verzeichnete die Sol-Gel-Chemie einen sprunghaften Anstieg an Entwicklungen. Das primäre Ziel bestand darin, eine alternative Herstellungsmethode für hochwertige Glasobjekte bereitzustellen. Die Möglichkeit, organische Moleküle in ein Sol-Gel-Glas Netzwerk einzuschließen, stieß auf großes Interesse in der Sensor-Technologie. Die Besonderheit ist, dass die Moleküle nach der Einpolymerisation weitgehend ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften beibehalten. Da die Sol-Gel-Glas-Technik unter sehr schonenden Bedingungen abläuft, erlaubt sie selbst die Verkapselung von Biomolekülen oder gar ganzer Zellen unter weitgehender Beibehaltung ihrer biologischen Aktivität (Livage, 1995).

Als Ausgangsverbindungen für Sol-Gel-Glas finden vor allem Metallalkoxide Verwendung. Die Variationsmöglichkeiten für das „Metall“ sind breit: So kommen neben Aluminium und zahlreichen Übergangsmetallen auch Elemente wie Silicium („echtes“ Glas) und Bor zum Einsatz. Der erste Schritt des Sol-

Gel-Glas Prozesses ist die Bildung eines Sols, unter dem man eine kolloidale Suspension fester Partikel in einer Flüssigkeit versteht. Das Sol entsteht durch (saure) Hydrolyse des Metallalkoxids (beispielsweise Tetramethoxysilan).



Bei vollständig hydrolysierten Molekülen kommt es zur Polykondensation unter Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks (Brinker et al., 1992).



Die Koagulation der Sol-Partikel geht im sauren Medium, welches die Hydrolyse begünstigt, relativ langsam vonstatten. Erhöht man den pH-Wert, läuft der Prozess innerhalb von Sekunden bis Minuten ab. Durch gezielte Änderung des pH-Werts lässt sich auf die Geschwindigkeit dieses Vorgangs Einfluss nehmen. Die Koagulation führt zu einem Gel, das beim „Altern“ weiter polymerisiert und dabei Wasser und Alkohol freisetzt. Wird die Polykondensation in Gegenwart von organischen Molekülen durchgeführt, so kommt es zur Verkapselung derselben. Der Sol-Gel-Prozess ist sehr vielseitig, was die Form des finalen Sol-Gel-Glases angeht. So können nicht nur Monolithen, sondern auch Fasern und sphärische Partikel dargestellt werden (Zusman und Zusman, 1995, Hirose et al., 1994).

Die erste Anwendung einer Antikörper-Immobilisierung mit dem Sol-Gel-Glas-Verfahren war die Verkapselung von Fluorescein-Antikörpern (Wang et al., 1994). Die verkapselten Fluorescein-Antikörper waren in der Lage, Fluorescein zu binden, was anhand der Quenchung der Fluoreszenz nachgewiesen werden konnte. Auch Aharonson et al. (1994) gehören zu den Pionieren, die Antikörper in Gläser einpolymerisiert haben (2,4-Dinitrobenzol-Antikörper). Die Bindungskapazität dieser Immunadsorber war allerdings recht gering.

Bessere Resultate wurden durch Zühlke u. Mitarb. (1995) erzielt. Verwendet wurde ein aufgereinigter polyklonaler Anti-1-Nitropyren-Antikörper. Untersu-

chungen mit verschiedenen Elutionsmethoden zeigten, dass mit einer 40%igen Acetonitrillösung eine vollständige Elution erfolgt und gleichzeitig die Antikörper keine Schädigung erfahren. Noch nach sieben Beladungs- und Elutionszyklen wurde eine Wiederfindung von 100% festgestellt. Dagegen führten Behandlungen mit 70% DMSO bzw. 95% Methanol zu einer raschen Abnahme der Wiederfindungsraten (Antikörper-Schädigung). Durch Änderung des pH-Wertes (HCl/Glycin-Puffer) konnte keine Elution erreicht werden, was darauf zurückgeführt werden kann, dass der relativ unpolare Analyt 1-Nitropyren durch unpolare Wechselwirkungen am Antikörper fixiert wird. Eine Erhöhung des Protonengehalts hat auf eine solche Bindungsart keinen Einfluss. Zühlke gelang auch die vollständige Retardierung und Elution im Spurenbereich: 1 ng Analyt wurden in 100 ml Wasser gelöst und auf den Adsorber gegeben. Die Wiederfindung in diesem Experiment lag bei 106%. Die ausgesprochen gute Lagerfähigkeit von dotiertem Adsorbermaterial wurde demonstriert, indem eine Adsorbersäule für fünf Monate im Kühlschrank bei 4°C in Phosphatpuffer aufbewahrt und anschließend ihre Aktivität (Analyt-Bindungskapazität) ermittelt wurde. 3 ng des Analyten, die in 30 ml 10% Acetonitril auf die Adsorbersäule aufgegeben wurden, wurden vollständig wiedergefunden.

Cichna et al. (1997) untersuchten einen SGG-Immunadsorber (dotiert mit einem Anti-Pyren Antikörper) hinsichtlich seiner Fähigkeit, auch andere strukturverwandte aromatische Polyzyklen zu retardieren. Die Wiederfindungsraten bei einer Aufgabe der 16 EPA PAKs in 10%igem Acetonitril waren vor allem für jene Polyzyklen gut, die eine gute Affinität (hohe Kreuzreaktivität) zum Antikörper besitzen (mittlere PAKs). Bei den größeren Polyzyklen hatte die unspezifische Adsorption an die Glasmatrix allerdings einen hohen Anteil an der Retardation. Der Effekt der unspezifischen Adsorption kann teilweise vermieden werden, indem die Adsorber mit einer 5%igen Lösung von Roti-Block (Handelsname für eine Mischung hochmolekularer Poly(vinylpyrrolidone)) in Acetonitril/Wasser, 10:90 gewaschen werden (Cichna et al., 1997).

## F3 Experimenteller Teil

### F3.1 Pyren-Antikörper

#### F3.1.1 Gewinnung der Antikörper

Durch Immunisieren eines Kaninchens mit einem Pyren-derivat wird das Immunsystem des Tieres dazu angeregt, Antikörper gegen den Fremdstoff Pyren zu bilden. Das Rohserum erhält man, indem man das entnommene Blut des Tieres mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerinnen lässt, das überstehende Serum dekantiert und durch Zentrifugieren (15 Minuten bei 5000 U/min) von restlichen Blutzellen befreit. Das Serum wird bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Serumchargen, die nicht sofort gebraucht werden, lagert man in einem Cryogefäß in flüssigem Stickstoff (-196°C), damit die biologische Aktivität möglichst lang erhalten bleibt. Das Rohserum wird ohne weitere Aufarbeitung im ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) eingesetzt.

#### F3.1.2 Reinigung der Antikörper

Vor der Immobilisierung der Antikörper auf einem Träger ist es notwendig, den Antikörper weitgehend von Begleitproteinen zu trennen, um eine möglichst hohe Analyt-Bindungskapazität des Immunadsorbent zu erreichen. Darüberhinaus sollen auch unspezifische Wechselwirkungen des Analyten mit bestimmten Proteinen (z.B. Serumalbumine) vermieden werden. In der vorliegenden Untersuchung erfolgte die Reinigung der Antikörper mittels einer Protein A Affinitätskartusche (HiTrap Protein A) der Firma Pharmacia entsprechend der Vorschrift.

### F3.2 Bestimmung der Kreuzreaktivitäten

Da Antikörper meist nicht nur den Ziel-Analyten erkennen, sondern auch Verbindungen mit ähnlicher Struktur, kann es unter Umständen zu ungewollten falsch positiven Signalen kommen, falls solche strukturverwandten Substanzen in der Probe enthalten sind. Um derartige Effekte abschätzen zu können, werden Querempfindlichkeiten (Kreuzreaktivität) solcher Verbindungen im ELISA ermittelt. Zur Bestimmung der Kreuzreaktivität werden auf einer Mikrotiterplatte par-

allel Standardreihen (Kalibrationskurven) von Pyren und der jeweiligen Testverbindung erstellt. Aus dem Verhältnis der Konzentrationen am Testmittelpunkt der sigmoiden Kalibrationskurven beider Analyten wird die Kreuzreaktivität berechnet (Abraham, 1969).

$$\text{Kreuzreaktivität [\%]} = \frac{\text{Testmittelpunkt (Zielanalyt)}}{\text{Testmittelpunkt (Testverbindung)}} \times 100$$

### F3.3 Darstellung von Sol-Gel-Glas-Immunadsorbent

Es werden 0,2 ml 0,04 M HCl, 0,75 ml Wasser und 3,4 ml Tetramethoxysilan in ein kleines Becherglas gegeben. Das Homogenisieren der Substanzen erfolgt im Ultraschallbad unter Eiskühlung (30 min). Währenddessen wird ein Aliquot der gereinigten Antikörperlösung, das 2 mg Antikörper enthält, in ein anderes Becherglas gegeben, mit PBS-Puffer auf 2 ml aufgefüllt und ebenfalls im Eisbad auf 0°C gekühlt. Für eine undotierte Säule (Blindsäule) verwendet man 2 ml des Phosphatpuffers ohne Antikörper. Anschließend werden 2 ml des Silansols mit einer Pipette entnommen und zur Antikörperlösung gegeben. Nach dem Vermischen beider Komponenten wird die resultierende Lösung in eine Petrischale (Ø ca. 5 cm) gefüllt. Die Flüssigkeit erstarrt innerhalb ½ - 2 min zu einem Gel und schließlich zu einem Glas. Nach dem Auswiegen lässt man das Glas so lange bei 4°C im Kühlschrank altern (ca. 12-20 h), bis ein Gewichtsverlust von etwa 60% des Ausgangsgewichts eingetreten ist. Der spröde Glasmonolith wird in einem Achatmörser zerkleinert und in eine Glassäule eingefüllt. Die Säule wird mit ca. 20 ml PBS-Puffer gespült und in PBS-Puffer im Kühlschrank aufbewahrt.

### F3.4 Bestimmung der Immunadsorbentkapazität

Um die Kapazität eines Immunadsorbent zu ermitteln, wird so lange gelöster Analyt (in Reinstwasser) auf den Adsorbent aufgegeben, bis die Analyt-Bindungskapazität deutlich überschritten wird. In den aufgefängenen Fraktionen wird die Analytkonzentration bestimmt und eine Durchbruchkurve konstruiert. Daraus ist eine Abschätzung der Maximalmenge (Ka-

kapazität) an Analyt möglich, die der betreffende Adsorber retardieren kann. Diese, aus den Analytmengen in den Fraktionen abgeschätzte Kapazität sollte mit der Analytmenge übereinstimmen, die nach beendeter Analytaufgabe vom Adsorbermaterial eluiert wird.

Die Adsorbersäule, die in PBS aufbewahrt wird, muss vor dem Gebrauch konditioniert werden. Das erreicht man durch Waschen mit 20 ml Wasser, 10 ml Acetonitril/Wasser 40:60, 10 ml PBS und nochmals 20 ml Wasser. Nach der Analytaufgabe wird der Adsorber mit 20 ml Wasser gespült.

In allen Versuchen, bei welchen die Pyren-Bindungs-kapazität eines Immunadsorbers aus der Durchbruchskurve und der eluierten Pyrenmenge bestimmt wurde, erfolgte die Aufgabe der Pyrenlösung (50 µg/l in Reinstwasser) mit einer Glasspritze in 2-ml Fraktionen. Pyren wurde in den Fraktionen durch drei Verfahren bestimmt:

- ELISA
- HPLC mit Fluoreszenzdetektion (Kalibration mit internem Standard)
- UV-Absorptionsmessung bei 272 nm bzw 335 nm

Die Elution erfolgte mit 6 x 2 ml Acetonitril/Wasser (40:60).

In weiteren Versuchen wurde der Immunadsorber mit verschiedenen Pyren- bzw. 16 EPA PAK Standards beladen, der Durchlauf aber nicht fraktioniert gesammelt. Dabei erfolgte die Beladung der Immunadsorber mit einer peristaltischen Pumpe, die einen gleichmäßigen Fluss durch die Adsorbersäule auch bei längeren Beladungszeiten ermöglichte (Flussrate: 1-1,5 ml/min). Um beurteilen zu können, ob der beobachtete Effekt auf eine Beeinflussung des Antikörpers oder des Trägermaterials zurückzuführen ist, wurde in der Regel immer eine Blindsäule (ohne Antikörper) parallel untersucht. Die mit Analyt versetzte Reinstwasserprobe wurde in einen Tropftrichter gefüllt, der über ein Zwischenstück mit der Adsorbersäule verbunden war. Für die Untersuchung der Pyren-Bindungs-kapazität wurde Wasser mit 20 µg/l Pyren dotiert. Bei der Ermittlung der Bindungs-kapazität für ein Gemisch der 16 EPA PAKs wurde das Wasser mit jeweils 1 µg/l jedes Analyten versetzt. Vor der Aufgabe des/der Analyten wurde die Säule regeneriert, wie oben bereits beschrieben. Die Elution erfolgte mit 9 x 2 ml Portio-

nen des Elutionsmittels, die mit einer Glasspritze aufgegeben wurden, und die einzelnen Fraktionen wurden gesammelt. Wurde Pyren als einziger Analyt (keine Interferenzen bei der spektralen Auswertung zu erwarten) aufgegeben, so ist eine sehr schnelle Quantifizierung durch Messung der UV-Absorption bei 272 nm mit einem UV-VIS-Spektrometer möglich. Alternativ kann die Bestimmung des Analyten auch mit der HPLC erfolgen. Bei Aufgabe von PAK-Gemischen wurde die Quantifizierung in allen Fällen mit der HPLC durchgeführt.

Für die Untersuchung der pH-Wert Abhängigkeit der Bindungs-kapazität wurden die Proben zunächst durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure bzw. Natronlauge auf den gewünschten pH-Wert gebracht. Anschließend wurde durch Zugabe der Pyren-Stamm-lösung (100 mg/l Pyren in Acetonitril) eine wässrige Pyrenlösung mit der Konzentration 20 µg/l hergestellt.

### **F3.5 Anreicherung von Pyren aus Realproben: Vergleich von Immunadsorption und Flüssig-Extraktion**

Etwa 1,2 l Niederschlagswasser wurden in 11 Tagen (3.4 - 14.4.98) auf dem Versuchsfeld des Instituts für Wasserchemie in München-Großhadern in zwei Bulk-Sammlern mit Glastrichter gesammelt. Die Mischprobe ist durch folgende Parameter näher charakterisiert:

pH-Wert:	5,9
Leitfähigkeit:	14 µS
Redoxpotential:	+ 230 mV.

Weiterhin befanden sich in der Probe zahlreiche sichtbare Partikel und Schwebstoffe (Blütenstaub, Insekten, Pflanzenteile,...). Auf eine Filtration wurde verzichtet, da der Gesamtgehalt an PAKs von Interesse war.

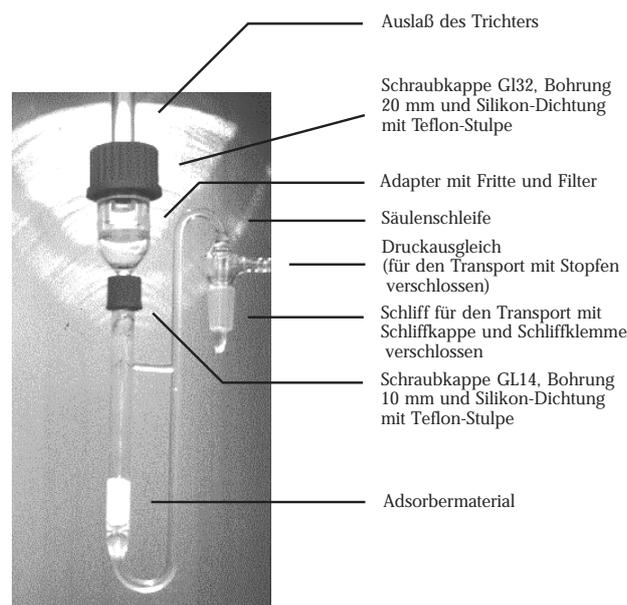
A) *Immunadsorption*: Vor der Probenaufgabe wurde die Immunadsorbersäule wie in Kapitel F3.4 beschrieben regeneriert. Dann wurden 200 ml der Niederschlagsprobe mit einer 20-ml Spritze langsam durch den Adsorber gepresst. Die Elution erfolgte mit 4 x 0,75 ml Acetonitril/Wasser, 40:60, direkt in HPLC-Vials. Dazu wurde interner Standard gegeben (500

$\mu\text{g/l}$  Triphenylen in ACN) und die Proben mit der HPLC bestimmt.

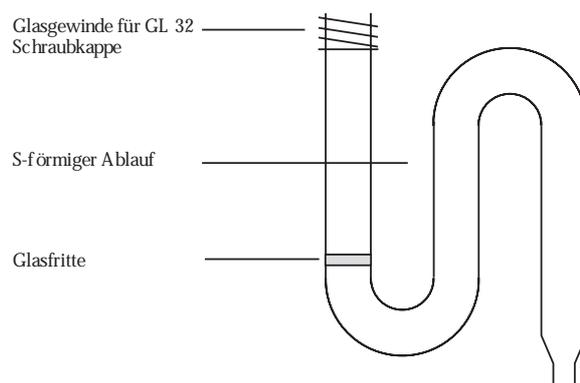
B) *Flüssig-flüssig Extraktion*: 500 ml der Regenwassermischprobe wurden in eine 1-l Steilbrustflasche gefüllt. Es wurden 10 g NaCl, 10 ml Cyclohexan und interner Standard zugegeben. Die Probe wurde eine Stunde mit einem Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt, wobei darauf geachtet wurde, dass es zu einer guten Durchmischung der Phasen kam. Mit einem Mikroseparator wurden 7,5 ml der organischen Phase abgenommen und in einen Spitzkolben überführt. Die Lösung wurde im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingengt, mit 500  $\mu\text{l}$  ACN/H<sub>2</sub>O aufgenommen, in ein HPLC-Vial gefüllt und chromatographisch bestimmt.

### F3.6 Konzeption der Adsorberkartuschen

Die Adsorberkartusche (Immunadsorber) sollte in einen Bulk-Sammler integrierbar sein. Dazu sollte sie am oberen Ende mit einem Gewinde für einen GL 32 Schraubdeckel ausgestattet sein, damit sie am Auslass des Sammeltrichters befestigt werden konnte. Ferner sollte sie gut handhabbar sein, stabil, billig in der Herstellung und möglichst frostsicher. Biomoleküle (hier Antikörper) müssen ständig „feuchtgehalten“ werden, um nicht der Denaturierung zu unterliegen. Dies lässt sich in einem Adsorber am besten dadurch realisieren, dass der Feuchtigkeitspegel konstruktionsbedingt über dem Adsorbermaterial gehalten wird. Hinzu kommt, dass im Fall von polyklonalen Antikörpern, wie sie in diesem Projekt verwendet wurden, die verfügbare Menge begrenzt ist (Monoklonale Antikörper stehen theoretisch in beliebiger Menge zur Verfügung, sind derzeit aber kaum verfügbar und ihre Herstellung ist sehr kostenaufwendig.) Desweiteren muss eine ausreichende Kontaktzeit von Probe und Adsorbermaterial gewährleistet werden. Je länger der Kontakt des Analyten in der Probe mit dem Adsorbermaterial ist, desto eher wird gewährleistet, dass er vollständig aus dem Wasser angereichert wird. Die Säulenpackung sollte also möglichst hoch sein. Diese Vorgaben wurden im ersten Adsorbermodell verwirklicht (Abb. F3.1). Ein S-förmiger Ablauf sorgt dafür, dass das Adsorbermaterial immer mit Wasser bedeckt bleibt. Um die Verbindung zwischen der Adsorber-



**Abbildung F3.1:** In den Bulk-Sammler eingebaute Immunoaffinitätskartusche (Prototyp 1)



**Abbildung F3.2:** Skizze Immunoaffinitätskartusche (Prototyp 2)

säule mit einem Durchmesser von 14 mm und dem Trichterauslass des Sammlers zu gewährleisten, wird ein Zwischenstück verwendet, das am oberen (breiten) Ende ein GL 32 Gewinde aufweist. Um Partikel aus dem Niederschlag vor dem Adsorbermaterial abzufangen und so einer Verstopfung vorzubeugen, trägt das Zwischenstück eine Glasfritte, auf die je nach Wahl ein Filter gelegt werden kann. Diese Konstruktion ermöglicht die getrennte Untersuchung von partikulär gebundenen und gelösten Polyzyklen.

Da dieser erste Prototyp im Feldversuch in Kehl einige Mängel aufwies (zu geringer Durchfluss wegen des geringen Querschnitts; Verstopfung der Säule trotz

Vorfilter; anspruchsvollere Handhabung, da mehrteilig; Bruchanfälligkeit insbesondere der dünnen Glasrohre; starker Algenwuchs) wurde ein weiteres Modell konstruiert. Dieser sogenannte Prototyp 2 besitzt einen größeren Durchmesser und kann direkt ohne Zwischenstück am Sammler befestigt werden. Auf den Vorfilter wurde verzichtet. Um trotzdem zu verhindern, dass Partikel die Säulendurchlässigkeit vermindern, wird ein Glaswollepfropf auf das Adsorbermaterial gelegt. Dieser verhindert nicht nur die Verschmutzung des Adsorbermaterials, sondern gewährleistet gleichzeitig die Stabilität der Adsorbermaterialpackung (besonders wichtig beim Transport). Außerdem ist es möglich, den mit Partikeln beladenen Glaswollepfropf getrennt vom Adsorbermaterial zu untersuchen.

### **F3.7 Elution der Adsorberkartuschen**

Die unterschiedliche Konstruktion der Adsorbersäulen erfordert verschiedene Vorgehensweisen bei der Elution der Analyten.

Prototyp 1:

Zunächst muss das Niederschlagswasser aus der Säule und dem S-förmigen Ablauf entfernt werden. Dazu befestigt man am Schliff des Auslaufs einen kleinen Kolben und legt am Gasauslass ein Vakuum an. Das gesamte Wasser wird aus der Kartusche in die Vorlage gesaugt. Vorfilter und Adsorbermaterial werden anschließend gemeinsam mit dem Elutionsmittel behandelt. Dazu werden 6 x 2 ml Elutionsmittel (ACN/H<sub>2</sub>O, 40:60) auf den Filter des Zwischenstücks gegeben. Nach etwa 2-3 Minuten Kontaktzeit wird das Eluat in ein Zentrifugenglas mit Schliff gesaugt. Da das Eluat Schwebstoffe enthält (vor allem Algenpartikel) wird es für 15 Minuten bei 5000 U/min zentrifugiert. Vom klaren Überstand werden 475 µl abgenommen und in ein HPLC-Vial gefüllt. Dazu gibt man 25 µl Triphenylenlösung (10 mg/l) als internen Standard. Das stark veralgte Adsorbermaterial wurde anschließend verworfen.

Prototyp 2:

Das Wasser wird manuell aus der Säule geschüttelt. Der Glaswollebausch wird vorsichtig aus der Adsorbersäule entfernt, sodass möglichst keine Schmutzpartikel zurückbleiben und in ein verschließbares Glasgefäß gegeben. Es werden 5 ml Acetonitril zugesetzt.

Das Gefäß wird verschlossen und anschließend zehn Minuten im Ultraschallbad behandelt. Der Extrakt wird in ein Zentrifugenglas überführt und 10 min bei 5000 U/min zentrifugiert. Von dem klaren Überstand werden 475 µl in ein HPLC-Vial gefüllt und mit internem Standard versetzt. Auf Grund des großen Säulendurchmessers und des S-förmigen Ablaufs würde die Elution des Prototyps 2 den Einsatz von größerer Mengen Elutionsmittel erfordern. Deshalb wird das Sol-Gel-Glas zum Zweck der Elution aus der Adsorbersäule mit einer Spritzflasche in ein Becherglas gespült und anschließend in eine handelsübliche Glas säule umgefüllt. Die Elution und weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Kapitel F3.4 beschrieben. Abweichend von obiger Vorschrift wurde auf Grund der größeren Immunadsorbermengen mit 6 x 3 ml Elutionsmittel eluiert. Das Adsorbermaterial kann anschließend wieder in den Prototyp 2 überführt und ein weiteres Mal verwendet werden.

## F4 Ergebnisse und Diskussion

### F4.1 Kreuzreaktivität des neuen Antiserums

Die Kreuzreaktivität als Maß für die Affinität des Antiserums zu einer dem Zielanalyten strukturanalogen Verbindungen lässt im vorliegenden Fall Schlüsse darüber zu, welche anderen polyzyklischen Aromaten neben Pyren von den Antikörpern gebunden werden. Allerdings sind die Bedingungen, die bei der Bestimmung der Kreuzreaktivität mit dem ELISA auf der Mikrotiterplatte angewandt werden, recht verschieden zu jenen, die in einem Immunadsorber herrschen. Im ELISA hat man es mit einem starken Antikörperunterschuss und einem Überschuss an Analyt zu tun. Genau der gegenteilige Fall liegt in einem Adsorber vor, wo wenigen Analytmolekülen eine große Zahl von Antikörpern gegenübersteht. Die Konsequenz daraus ist, dass vom Immunadsorber auch Analyten gebunden werden können, deren Affinität zu den Antikörpern u.U. beträchtlich geringer ist, als die des zur Immunisierung verwendeten Haptens (Zielmolekül).

Aus Tabelle F4.1 kann man entnehmen, dass neben Pyren vor allem Phenanthren, Fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren sowie Benzo[a]pyren von einem Adsorber, der diese Antikörper enthält, retardiert werden sollten. Eher ungeeignet wäre demnach ein solcher Sammler für die Anreicherung der „kleineren“ PAKs Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren. Die individuelle Bindungsrate wird jedoch stark vom PAK-Profil (Zusammensetzung) in der zu analysierenden Probe abhängig sein.

### F4.2 Wiederfindungsraten und Durchbruchskurven

Wie bei jeder analytischen Bestimmung gilt, je mehr Messungen parallel durchgeführt werden, um so höher ist die Sicherheit, den tatsächlichen (richtigen) Wert zu ermitteln und nicht nur einen Zufallswert. In der Praxis ist die Anzahl solcher Parallelmessungen aus Kosten- und Zeitgründen – zwei immer knappe Ressourcen – natürlich begrenzt. Deswegen muss abgesichert werden, dass eine Messung innerhalb einer bekannten Fehlerbreite den realen Wert wiedergibt, was durch die Ermittlung der Standardabweichung

**Tabelle F4.1** Kreuzreaktivitäten des neuen Antiserums (Pyren 100% gesetzt)

Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAK)	Kreuzreaktivität am Testmittelpunkt der Kalibrationskurve [%]
Naphthalin (NAP)	< 1
Acenaphthen (ACE)	< 1
Acenaphthylen (ACY)	8
Fluoren (FLU)	< 1
Phenanthren (PHE)	25
Anthracen (ANT)	6
Fluoranthren (FLA)	33
Pyren (PYR)	100
Benzo[a]anthracen (BAA)	11
Chrysen (CRY)	13
Benzo[b]fluoranthren (BBF)	2
Benzo[k]fluoranthren (BKF)	25
Benzo[a]pyren (BAP)	23
Dibenzo[a,h]anthracen (DBA)	3
Benzo[g,h,i]perylene (BGH)	4
Indeno[1,2,3-c,d]pyren (IND)	4

einer Messmethode unter den angegebenen Arbeitsbedingungen erfolgt. Diese wurde in der vorliegenden Untersuchung mit Hilfe von Wiederfindungsexperimenten bestimmt. Dabei wurden zwei verschiedene Kriterien herangezogen:

Anreicherungsvermögen (Dazu wurde eine Pyrenmenge aufgegeben, die deutlich unter der maximalen Kapazität lag.)

Maximale Kapazität (Dazu wurde Pyren im Überschuss zugesetzt.)

In vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Wiederfindungsraten von Immunadsorbentien auf Sol-Gel-Glas-Basis, die analog hergestellt wurden, über 90% liegen (Zühlke et al. 1995, Cichna et al. 1997). Deswegen wurde dieser Fragestellung nur noch wenig Aufmerksamkeit gewidmet. So wurde lediglich eine Säule mit einer Pyrenmenge beladen (880 ng), die ungefähr ihrer halben Maxi-

malkapazität (1800 ng) entsprach. Zwei Wiederholungen erbrachten Wiederfindungen zwischen 103 und 107 Prozent, also eine vollständige Retardation mit einer geringen Schwankungsbreite von 4% und geringer Überbestimmung.

Die Maximalkapazität wurde als Kriterium gewählt, um Einflüsse wie pH-Wert und Temperatur zu quantifizieren. Die Bestimmung erfolgte an sechs aufeinanderfolgenden Tagen (Abbildung F4.1). Die am ersten Tag ermittelte Kapazität wurde willkürlich zu 100% und die folgenden Messwerte wurden dazu ins Verhältnis gesetzt. Bei dieser Art der Auftragung beträgt die Differenz zwischen minimaler und maximaler Kapazität 17 Prozent bei einer Standardabweichung von 6 Prozent.

Die experimentell ermittelte maximale Kapazität kann der theoretischen Maximalkapazität gegenübergestellt werden. Letztere lässt sich berechnen, wenn man die eingesetzten Mengen an Antikörpern (Mol.gew. = 150 kD) und Pyren (Mol.gew. = 202 D) nach untenstehender Gleichung ins Verhältnis setzt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass jeder Antikörper (aus der Klasse der Immunglobuline G) zwei Analytmoleküle binden kann.

$$\text{Theoretische Kapazität } [\mu\text{g}] = \frac{\text{Menge Antikörper } [\mu\text{g}] \times 202 \text{ g mol}^{-1}}{150000 \text{ g mol}^{-1}} \times 2$$

Die Menge von 1 mg Antikörper hätte demnach eine theoretische Bindungskapazität von etwa 2,7 µg Pyren. In die Rechnung wurde jedoch nicht mit einbezogen, dass in einem polyklonalen Antiserum auch andere IgG-Antikörper enthalten sind, die kein Pyren binden. Da die IgG-Gesamtfraction aus dem Antiserum isoliert und für die Herstellung der Immunsorbent verwendet wurde, muss die theoretische Kapazität deutlich über der tatsächlichen (realen) Bindungskapazität liegen.

Von großem Interesse ist weiterhin die Frage, mit welcher Analytmenge man einen Adsorbent beladen kann, ohne dass ein Durchbruch erfolgt. Meist wird der Analyt bereits in der Nähe der maximalen Kapazität nicht mehr vollständig gebunden. Bei Durchbruchsexperimenten mit Immunsorbentern ist die Einstellung eines Gleichgewichts der Antikörper-Analyt-Bindung nicht unbedingt gewährleistet, da es sich um ein System in Bewegung handelt. Dies ist v.a. auch davon abhängig, wie schnell die Adsorbentssäule von der Pro-

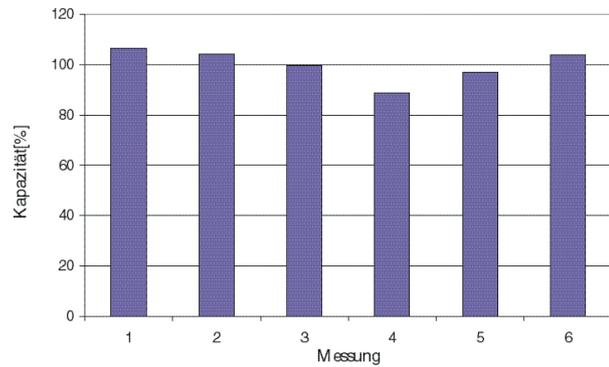


Abbildung F4.1 : Maximale Kapazität eines Immunsorbenters. Bestimmung an 6 aufeinanderfolgenden Tagen

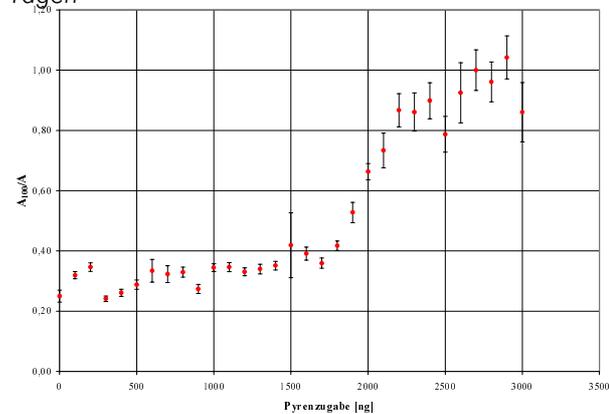
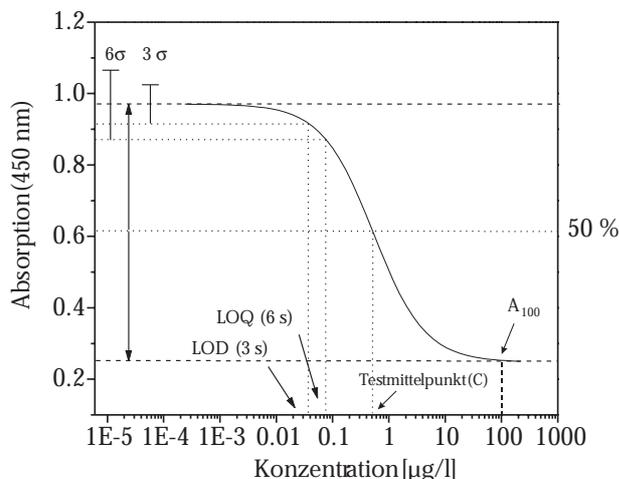


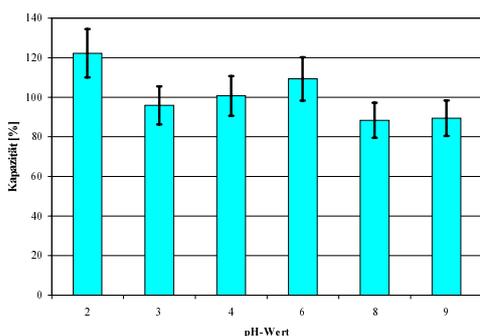
Abbildung F4.2: Durchbruchkurve für einen Immunsorbent. Pyren wurde mit dem ELISA bestimmt.

be durchströmt wird (Fluss) und wie das Trägermaterial beschaffen ist (Körnung, Größenverteilung, Porengröße).

Abbildung F4.2 zeigt eine Durchbruchkurve. Die Pyrenkonzentration in den einzelnen Fraktionen wurde mit dem ELISA bestimmt. Auf der Y-Achse ist der Quotient aus der Absorption im ELISA bei der Konzentration 100 µg/l (mit A100 bezeichnet) gegen die Absorption der gemessenen Fraktion (A) aufgetragen. Da im indirekten ELISA Format die Absorption mit zunehmender Analytkonzentration geringer wird, fängt der Quotient bei einem niedrigen Wert an und strebt in der Nähe des Durchbruchs gegen 1. Der Quotient ist auch für Fraktionen, die kein Pyren enthalten nicht Null, da A 100 immer ein Wert größer als Null ist und



**Abbildung F4.3:** Idealierte ELISA-Kalibrationskurve mit wichtigen Kenngrößen (Bestimmungsgrenze LOD, Nachweisgrenze LOQ und Testmittelpunkt C)



**Abbildung F4.4:** Abhängigkeit der relativen Kapazität einer Immunadsorbent vom pH-Wert der Probe.

die Absorption für A nicht unendlich groß sein kann (Abbildung F4.3).

Aus der Abbildung F4.2 kann man ersehen, dass der Durchbruch etwa bei einer aufgegebenen Pyrenmenge von ca. 1800-1900 ng beginnt (entspricht ca. 17% der theoretischen Kapazität). Dieser Wert entspricht demnach einen Anteil an spezifischen Pyren-Antikörpern im Antiserum von 17%, was sehr gut im Einklang steht mit bekannten Daten aus der Literatur (Angaben schwanken zwischen 5-20%).

### F4.3 Abhängigkeit der Kapazität vom pH-Wert der Probe

Proteine und somit auch Antikörper können bei niedrigen pH-Werten denaturieren, was unter Umständen irreversibel ist. Die Veränderung der räumlichen

Struktur des Antikörpers verhindert möglicherweise die Bindung des Antigens (Analyten) an den Antikörper. Das macht man sich häufig bei Anwendungen der Immunoaffinitätschromatographie zunutze, indem die Elution des Antigens durch Zugabe eines sauren Puffers durchgeführt wird. Bei der Anreicherung des Antigens aus einer Probe ist dieser Effekt jedoch nicht erwünscht. Es muss also unbedingt untersucht werden, inwieweit die Kapazität des Immunadsorbent durch einen niedrigen (unphysiologischen) pH-Wert in der Probe reduziert wird bzw. eine bleibende Schädigung der Antikörper zu beobachten ist.

Um dieser Frage nachzugehen, wurden Wasserproben mit verschiedenen pH-Werten und jeweils identischer Fracht an Pyren über die Säule geschickt und verglichen, ob es zu einer Verminderung der Kapazität kommt (temporär oder dauerhaft). Für das Experiment wurde der pH-Bereich gewählt, bei welchem das Sol-Gel-Glas noch stabil ist, d.h. zwischen pH 2 und 9. Da bei diesem Experiment verschiedene Adsorbent-säulen zum Einsatz kamen, musste eine relative Kapazität eingeführt werden, um die Einzelergebnisse miteinander vergleichen zu können. Hierzu wurde vor jedem Experiment die Kapazität der jeweiligen Säule mit einem Pyren-Standard in reinem Wasser (pH 6) bestimmt. Diese Ausgangskapazität wurde dann mit der Kapazität beim untersuchten pH-Wert ins Verhältnis gesetzt.

$$\text{Relative Kapazität [\%]} = \frac{\text{Kapazität (pH x)}}{\text{Kapazität (pH 6)}} \times 100$$

In Abbildung F4.4 wurde dargestellt, wie sich die relative Kapazität in Abhängigkeit vom pH-Wert der Probe verhält. Unter Berücksichtigung eines Fehlers von 10% (um diesen Wert schwanken die Kapazitätsmessungen einer Säule unter gleichen Messbedingungen) liegen alle Werte nahe bei 100%. Das bedeutet, dass das Adsorbentmaterial im untersuchten pH-Bereich eingesetzt werden kann, ohne dass mit einer Verringerung der Bindungskapazität gerechnet werden muss. Es muss jedoch betont werden, dass die ermittelten relativen Kapazitäten keine Schlussfolgerungen über die Auswirkung von längeren Einwirkungszeiten (mehr als 3 Stunden) extremer pH-Werte zulassen.

**Tabelle F4.2:** Pyren-Bindungskapazität zweier Adsorbersäulen vor und nach einem vierwöchigen Feldeinsatz in einem Bulk-Sammler (Messung c, siehe Tabelle F4.4).

Kapazität [ng Pyren]	Adsorber 1	Adsorber 2
Vor Feldeinsatz	4700 ± 470	4000 ± 400
Nach Feldeinsatz	5300 ± 530	3500 ± 350

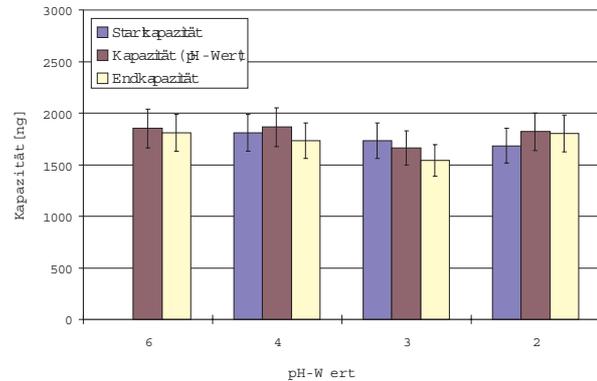
Betrachtet man jedoch die Kapazitätsschwankungen eines Adsorbers vor und nach einer Probenaufnahme mit abweichendem pH-Wert (vgl. Abbildung F4.5), so ergibt sich daraus ein erster Anhaltspunkt dafür, ob eine längere Einwirkung extremer (in diesem Fall saurer) pH-Werte die Antikörper dauerhaft schädigt. Dies konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Somit kann der Pyrenadsorber als relativ stabil gegenüber pH-Wert Einflüssen betrachtet werden

**F4.4 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Adsorberkapazität**

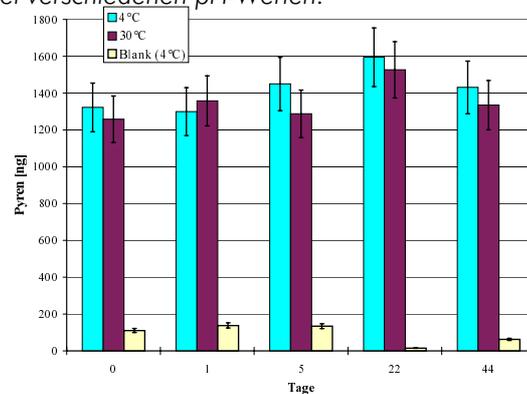
Wie vorher schon erwähnt, können Antikörper bei Lagerung unter Raumtemperatur (ohne Stabilisierung) nur begrenzte Zeit verwendet werden (mikrobielle Zersetzung). Das Sol-Gel-Glas, das den Antikörper umschließt, somit möglicherweise die Struktur des Proteins „stützt“ und gleichzeitig den Zutritt von Mikroorganismen verhindert, könnte einer Zerstörung entgegenwirken. Dies sollte geprüft werden. Auch bei dieser Untersuchung wurde der „aktuelle Zustand“ der Antikörper anhand von Veränderungen der Analyt-Bindungskapazität beurteilt.

Im Laborexperiment wurden zwei mit Antikörpern beladene Adsorbersäulen bei verschiedenen Temperaturen gelagert: Die eine bei 4°C im Kühlschrank, die zweite bei 30°C in einem Inkubator. Bei 4°C wurde eine Blanksäule (ohne Antikörper) als Kontrolle mitgeführt. Alle Säulen wurden in 0,01 molarem PBS-Puffer gelagert.

Aus Abbildung F4.6 ist ersichtlich, dass auch nach einer Zeit von sechs Wochen keine der beiden Immunsorber an Kapazität verloren hatten. Dies ist eine gute Voraussetzung für den Einsatz in einem nichttem-



**Abbildung F4.5:** Bindungskapazität eines Immunsorbers vor und nach der Kapazitätsbestimmung bei verschiedenen pH-Werten.



**Abbildung F4.6:** Untersuchung der Immunsorberkapazität in Abhängigkeit von Aufbewahrungszeit und -temperatur

perierten Niederschlagssammler. Natürlich sind die Bedingungen in der Realität extremer: Die Temperaturspitzen in einem geschlossenen Sammler liegen im Sommer bei intensiver Sonneneinstrahlung unter Umständen über 40°C (dies war die beobachtete Temperatur im Edelstahlssammler in Kehl). Hinzu kommen noch Aufheizungs- und Abkühlungsphasen, die das Material zusätzlich beanspruchen. Jedoch hat ein Versuch unter Realbedingungen gezeigt, dass das mit Antikörpern dotierte Sol-Gel-Glas auch bei dieser Belastung weitgehend seine Bindungskapazität behält (vgl. Tabelle F4.2).

Adsorber 1 und 2 befanden sich vier Wochen in einem Bulk-Sammler (von Anfang Juli bis Anfang August). Nach der analytischen Auswertung der Adsorber (Elution und Bestimmung der Pyren-Gehalte mit der HPLC), ergab ein Anreicherungstest mit einer wässrigen Pyrenlösung, dass die Bindungskapazität von

Adsorber 1 in vollem Ausmaß erhalten geblieben ist (ca. 111%), bei Adsorber 2 dagegen war ein geringer Verlust an Bindungskapazität (ca. 12%) zu beobachten. Beide Werte liegen aber noch im Bereich der Fehlergrenze (ca. 10%). Das Adsorbentmaterial könnte demzufolge mindestens ein weiteres Mal wiederverwendet werden. Die maximale Standzeit kann auf Basis dieser Ergebnisse jedoch noch nicht angegeben werden. Dazu müssen weitere Experimente durchgeführt werden.

#### F4.5 Adsorptionsmuster für 16 EPA-PAKs

Um zu klären, wie verschiedene, prioritäre PAKs von der Adsorbentkartusche zurückgehalten werden, wenn sie gleichzeitig aufgegeben werden, wurde eine Mischung aus den 16 EPA-PAKs auf jeweils eine mit Antikörpern beladene sowie eine unbeladene Säule gegeben. Weiterhin wurde untersucht, ob es bei unterschiedlichen PAK-Konzentrationen verschiedene Adsorptionsmuster gibt, d.h. ob es zu einer Konkurrenz um die aktiven Zentren der Antikörper kommt, ebenso wie es beim ELISA der Fall ist. Theoretisch sollte ein fließender Übergang zwischen der Adsorption bei kleinen PAK-Konzentrationen (viele PAKs werden gebunden) und dem aus den Kreuzreaktivitäten zu erwartenden Retardationsverhalten bei hohen PAK-Konzentrationen (v.a. Bindung von PAKs mit hoher Affinität zu den Antikörpern) zu beobachten sein. Mit HPLC und Fluoreszenzdetektion sind nur 15 der 16 PAKs detektierbar. Die Bestimmung von Acenaphthy-

len war somit nicht möglich.

Die drei Abbildungen F4.7-F4.9 zeigen Adsorptionsmuster, wie sie nach Aufgabe unterschiedlicher 16 EPA PAK-Gemische (Konzentration der Einzelsubstanzen: 100, 200 bzw. 400 ng) auf den Adsorbent erhalten wurden. Von einer PAK-Stammlösung in Acetonitril wurde eine entsprechende Menge so mit Reinstwasser verdünnt, dass die Konzentration für jedes PAK bei 1  $\mu\text{g/l}$  lag. Bei dieser Verdünnung sind bis auf Dibenzo[a,h]anthracen (Löslichkeit: 0,5  $\mu\text{g/l}$ ), Benzo[k]fluoranthren (Löslichkeit: 0,8  $\mu\text{g/l}$ ) und Indeno[1,2,3-c,d]pyren (Löslichkeit: 0,2  $\mu\text{g/l}$ ) alle Polyzyklen noch vollständig löslich. Von dieser Verdünnung wurden 100, 200 bzw. 400 ml auf den Immunadsorbent gegeben. In den Säulendiagrammen wurden für jede Einzelverbindung drei Parameter dargestellt: Die Kreuzreaktivität im ELISA (1. Säule), die prozentuale Wiederfindung mit dem Immunadsorbent (2. Säule) und die unspezifische Adsorption mit einer Blanksäule (nicht mit Antikörper beladen, 3. Säule).

Subtrahiert man den Blindwert (unspezifische Analytretardation einer Blanksäule) von der Wiederfindung des Immunadsorbent, erhält man die prozentuale Menge der PAKs, die allein von den Antikörpern zurückgehalten werden. Die Reihenfolge der PAKs in der Darstellung entspricht dem chromatographischen Trennungsgang. Was bei Abbildung F4.7 zuerst auffällt, ist die vollständige Wiederfindung von Pyren (20% Überbestimmung) und eine, gemessen an der

**Tabelle F4.3:** Aufgegebene und retardierte Analytmenge

	Eingesetzte Menge je Einzelverbindung [ng]		
	100	200	400
Summe der aufgegebenen Analyten [pmol]	7250	14500	29000
Retardierte Menge [pmol] (nach Abzug der unspezifischen Adsorption)	4000	6200	9500
Unspezifische Adsorption [pmol]	120	490	1520
Adsorptionsrate [%] (bezogen auf Gesamt-Analytmenge)	55	43	33
Adsorptionsrate [%] (bezogen auf maximale Pyren-Bindungskapazität des Adsorbent)	42	66	101

jeweiligen Kreuzreaktivität, unerwartet hohe Anreicherung vor allem der 2- und 3-Ring Polyzyklen. Hier kommt wahrscheinlich der deutliche Antikörperüberschuss im Vergleich zur aufgegebenen PAK-Gesamtmenge zum Tragen. Es werden also auch PAKs mit niedriger Affinität zu den Antikörpern zum Teil stark (NAP, ACE, FLU) angereichert. Die unspezifische Adsorption an die Glasmatrix war relativ gering und ausnahmslos nur bei den höher annelierten Verbindungen festzustellen.

Die beiden Abbildungen F4.8 und F4.9, die das Adsorptionsmuster für die aufgegebenen Mengen von 200 und 400 ng pro Einzelverbindung zeigen, sind sehr ähnlich. Mit zunehmender Konzentration der Analyten (bei gleicher Adsorberkapazität) zeigt das Adsorptionsmuster immer stärkere Ähnlichkeit mit dem Profil der Kreuzreaktivität. Das war zu erwarten, da sich die Bedingungen im Adsorber mehr und mehr denjenigen annähern, die bei einem ELISA anzutreffen sind, d.h. zunehmende Limitierung der Antikörper-Bindungsplätze mit steigender Analytkonzentration. In Abbildung F4.9 zeigen Polyzyklen mit hoher Kreuzreaktivität auch die höchsten Wiederfindungsraten (PYR, FLA, PHE, BKF, BAP). Einige Verbindungen (BAA, CRY, BBF, DBA, BGH, IND) weisen angesichts ihrer eher geringen Kreuzreaktivität noch relativ gute Wiederfindungsraten auf. Den Diagrammen lässt sich aber entnehmen, dass letztgenannte Verbindungen allerdings zunehmend durch unspezifische Adsorption an die Glasmatrix vom Adsorber retardiert werden. Vergleicht man alle drei Abbildungen, so fällt auf, dass die unspezifische Adsorption mit zunehmender Konzentration eine immer größere Rolle spielt, vor allem bei den höher annelierten Verbindungen, die zudem nur eine geringe Affinität zu den Antikörpern besitzen.

Die Kapazität des verwendeten Immunadsorbers wurde zuvor mit einem Pyren-Standard bestimmt und betrug 9400 pmol (1900 ng) Pyren. Sie stellt per Definition die maximale Menge dar, die von den immobilisierten Antikörpern dieses Adsorbers angereichert werden kann. Vergleicht man diesen Wert mit den PAK-Mengen aus Tabelle F4.3, so wird diese Annahme bestätigt. In keinem Versuch überstieg die adsorbierte und eluierte Menge aller PAKs die maximale Pyren-Bindungskapazität.

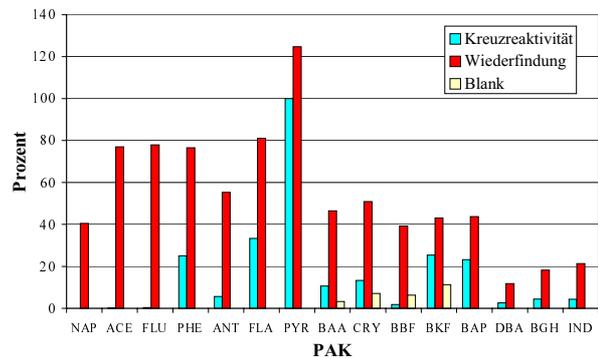


Abbildung F4.7: Adsorptionsmuster der Einzelverbindungen eines Gemisches der 16 EPA PAKs (Beladung mit 100 ng je Einzelverbindung)

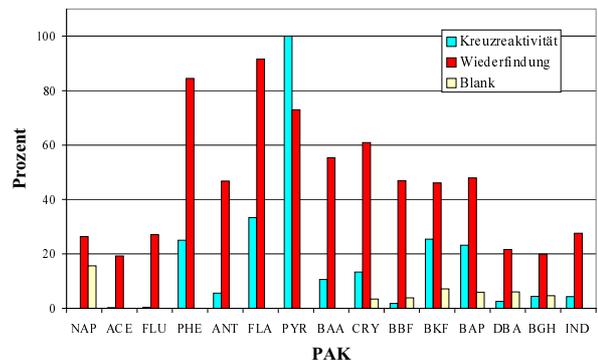


Abbildung F4.8: Adsorptionsmuster der Einzelverbindungen eines Gemisches der 16 EPA PAKs (Beladung mit 200 ng je Einzelverbindung)

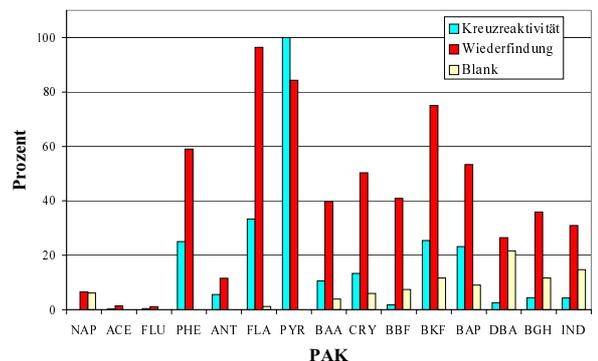


Abbildung F4.9: Adsorptionsmuster der Einzelverbindungen eines Gemisches der 16 EPA PAKs (Beladung mit 400 ng je Einzelverbindung)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die prozentuale Retardation gemessen an der aufgegebenen Gesamt-PAK-Menge (16 EPA PAKs) um so höher ist,

je geringer die aufgegebenen Mengen sind, d.h. je weniger es zu einer Konkurrenz um die freien Bindungsstellen der Antikörper kommt. Für die Verbindungen mit bis zu maximal drei kondensierten Benzolringen waren die Wiederfindungsraten nur bei kleinen Konzentrationen zufriedenstellend.

Wenn die unter Realbedingungen (Feldinsatz) zu bestimmenden PAK-Konzentrationen sehr viel niedriger sind (bei Betrachtung der 16 EPA PAKs) als die kleinste in dieser Versuchsreihe aufgegebene Analytmenge, wird eine Anreicherung dieser Verbindungen, allerdings in unterschiedlichem Ausmaß, mit dem Adsorbent möglich sein. Dabei ist nur für Pyren eine 100%ige Retardation zu erwarten (siehe auch Kapitel F4.6). Die anderen relevanten PAKs werden, je nach vorliegender Verteilung der Einzelverbindungen, unvollständig angereichert. In weiteren Experimenten sollte das Retardationsverhalten des Immunadsorbent v.a. mit deutlich niedrigeren (Niederschlagsrelevanten) Konzentrationen der Einzelsubstanzen geprüft werden. Was die geringen Wiederfindungen der höher anelierten Verbindungen ebenfalls mitverursacht haben könnte, ist deren geringe Wasserlöslichkeit. Es wäre demnach denkbar, dass ein beträchtlicher Anteil dieser Verbindungen an der Glaswand des Vorratsgefäßes adsorbiert wurde und deshalb nicht mit den Antikörpern des Adsorbent in Kontakt kam. Ein weiterer Faktor, der ebenfalls eine Rolle spielen könnte, wäre ein möglicher Photoabbau der PAKs während der Anreicherungsphase.

#### **F4.6 Pyren in Realproben: Vergleich von Immunadsorption und Flüssig-flüssig Extraktion**

Ein weiterer Schritt in Richtung Anwendung unter Feldbedingungen war die Immunadsorption von Polyzyklen aus Realproben (gesammelt in München-Großhadern) und der Vergleich mit etablierten Extraktionsmessmethoden erhält. Dieser Versuch beschränkt sich auf den Nachweis von Pyren im Regenwasser.

Die Analytik sowohl des Eluats aus der Adsorbentssäule sowie des Extraktes aus der Flüssig-flüssig-Extraktion wurde mit der HPLC durchgeführt. Die Pyren-Mengen in den gesammelten Proben waren so gering, dass die Bestimmung an der unteren Grenze des Messbereiches erfolgte. Aus dem Pyrengehalt des Adsorbenteluats

wurde eine Konzentration von 13 ng/l Regenwasser errechnet. Die Analyse des Extraktes lieferte eine Pyrenkonzentration von 15 ng/l. Die Werte sind praktisch identisch, wenn man die Messgenauigkeit bei dieser extrem niedrigen Konzentration berücksichtigt. So liegen zwar beide Werte über der Nachweisgrenze von etwa 9 ng/l, aber unter der Bestimmungsgrenze von 19 ng/l. Damit konnte zumindest für Pyren eine quantitative Anreicherung aus Regenwasserproben mit dem Immunadsorbent unter Laborbedingungen nachgewiesen werden.

#### **F4.7 Einsatz des Immunadsorbent in einem Bulk-Sammler unter Feldbedingungen**

##### **F4.7.1 Ergebnisse der Feldmessungen**

Im Verlauf des Projektes konnten vier Messungen (a - d) durchgeführt werden. Zwei davon wurden mit dem ersten Immunadsorbent (Prototyp 1, kleiner Innendurchmesser) und eine mit dem Prototyp 2 auf dem Messfeld der LfU Baden-Württemberg in Kehl durchgeführt. Eine weitere Messung wurde mit zwei Adsorbentssäulen (Prototyp 2, großer Innendurchmesser) für eine Parallelmessung in Bulk-Sammlern auf dem Messfeld des Instituts für Wasserchemie in München-Großhadern eingesetzt.

Kehl: 26.05.-09.06.98 (14 Tage), Prototyp 1

Kehl: 09.06.-21.07.98 (42 Tage), Prototyp 1

München: 10.07.-13.08.98 (34 Tage), Prototyp 2

Kehl: 21.07.-15.09.98 (56 Tage), Prototyp 2

Die Messwerte in Tabelle F4.4 geben die retardierten Mengen der angegebenen PAKs wieder. Für die Abschätzung des jährlichen Deposition ist der Eintrag auf einer bestimmten Bodenfläche über einen bestimmten Zeitraum von Interesse. In Tabelle F4.5 wurden deshalb die retardierten Mengen aus Tabelle F4.4 in PAK-Frachten (Menge pro Fläche [ng/m<sup>2</sup>] und Zeit) umgerechnet.

Eine Umrechnung der auf den Sammlern retardierten PAK-Mengen in die entsprechenden Konzentrationen des Regenwassers ist nur näherungsweise möglich, da die Niederschlagsmenge bzw. die mit dem Immunsorber in Kontakt gekommene Flüssigkeitsmenge nicht in allen Fällen bekannt ist. Insbesondere die Messungen a und b, die mit dem Prototyp 1 durchgeführt wurden, sind diesbezüglich nicht auswertbar, da die Adsorber nach kurzer Zeit verstopft waren.

Exakte Angaben liegen nur zur Messung c (Parallelmessung mit 2 Immunsorbern) vor. Durch jede Adsorbersäule flossen ca. 5 l Niederschlagswasser, woraus sich die mittlere PAK-Fracht pro Liter Niederschlag berechnen lässt (Tabelle F4.6). Die Adsorber der Messungen a und b wurden in ihrer Gesamtheit, d.h. Adsorbermaterial und Vorfilter eluiert. Bei Messung c wurden diese (Glaswolle-Pfropf als Vorfilter) getrennt untersucht, um eventuell zwischen gelösten und partikulär gebundenen Polyzyklen unterscheiden zu können.

**Tabelle F4.4:** Gemessene PAK-Gehalte in den Eluaten der Adsorber

PAK	Messung a [ng]	Messung b [ng]	Messung c [ng]						Messung d [ng]		
			Adsorber 1			Adsorber 2			GW	SP	Σ
			GW	SP	Σ	GW	SP	Σ			
NAP	81	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0	n.n.	37	37
ACE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0
FLU	6	n.n.	n.n.	2	2	n.n.	2	2	n.n.	n.n.	0
PHE	44	26	12	54	66	14	37	51	58	4	62
ANT	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0
FLA	n.n.	49	13	15	28	22	13	35	n.n.	12	12
PYR	28	33	14	98	112	19	42	61	45	48	93
BAA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0	20	2	22
CRY	3	28	7	n.n.	7	8	1	9	44	n.n.	44
BBF	n.n.	29	5	n.n.	5	8	n.n.	8	31	n.n.	31
BKF	1	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0	15	n.n.	15
BAP	n.n.	18	5	6	11	19	n.n.	19	34	n.n.	31
DBA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0
BGH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0
IND	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	0

n.n. = nicht nachweisbar; GW = Glaswolle-Pfropf; SP = SGG-Säulenpackung

**Tabelle F4.5:** Ermittelte PAK-Deposition (Menge pro Bodenfläche und Zeit)

PAK	Deposition: ng pro m <sup>2</sup> und Standzeit (t)					Deposition: ng pro m <sup>2</sup> und Tag				
	Messung					Messung				
	a (t=14d)	b (t=42d)	c1 (t=34d)	c2 (t=34d)	d (t=56d)	a	b	c1	c2	d
NAP	1650	n.n.	n.n.	n.n.	760	118	n.n.	n.n.	n.n.	14
FLU	120	n.n.	40	40	n.n.	8	n.n.	1	1	n.n.
PHE	900	540	1340	1040	1270	64	13	39	30	23
FLA	n.n.	1000	580	720	240	n.n.	24	17	21	4
PYR	560	680	2290	1250	1990	40	16	67	37	34
BAA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	450	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	8
CRY	50	570	130	200	910	4	14	4	6	16
BBF	n.n.	590	110	170	620	n.n.	14	3	5	11
BKF	30	n.n.	n.n.	n.n.	300	2	n.n.	n.n.	n.n.	5
BAP	n.n.	360	220	390	640	n.n.	9	7	12	11

Bei allen Messungen fällt auf (Tabelle F4.4), dass vor allem jene Polyzyklen zurückgehalten wurden, die eine hohe Kreuzreaktivität aufweisen (Pyren, Phenanthren, Fluoranthen). Möglicherweise ist die Affinität der Antikörper nur für diese Verbindungen groß genug, um einerseits eine Anreicherung und andererseits ein Auswaschen aus der Säule zu vermeiden. Dennoch

**Tabelle F4.6:** PAK-Gehalte im Niederschlagswasser (Messung c)

PAK	Adsorber 1	Adsorber 2
	[ng/l]	[ng/l]
Fluoren (FLU)	< 1	< 1
Phenanthren (PHE)	13	10
Fluoranthen (FLA)	6	7
Pyren (PYR)	22	12
Chrysen (CRY)	1	2
Benzo[b]fluoranthen (BBF)	1	2
Benzo[a]pyren (BAP)	2	4

finden sich ebenfalls nachweisbare Mengen an Chrysen, Benzo(a)pyren und Benzo(k)fluoranthen. Eine endgültige Aussage lässt sich auf Basis dieser Bestimmung aber noch nicht treffen, da die Konzentrationen aller PAKs nahe an der Nachweisgrenze der HPLC-Methode lagen, sodass einige Verbindungen zwar vom Immunadsorber angereichert wurden, aber die Konzentration für eine Quantifizierung zu gering war. Messung c sollte auch Erkenntnisse darüber bringen, wie gut die Reproduzierbarkeit der Immunadsorption ist. Der identische Versuchsaufbau und eine räumliche Distanz zwischen den Sammlern von nur zwei Metern sollte weitgehend gleiche Vorbedingungen garantieren. Betrachtet man die Resultate, kann positiv vermerkt werden, dass alle Ergebnispaare für die Einzelverbindungen sich in derselben Größenordnung bewegen. Allerdings sind dabei Abweichungen um bis zu 50 Prozent zu beobachten. Dies kann aber nicht zwangsläufig auf eine schlechte Performance der Immunadsorber zurückgeführt werden. Da sich alle Messwerte nahe an der Nachweisgrenze befinden, wären diese Abweichungen allein auch mit der Messungenauigkeit der HPLC erklärbar. Weitere Versuche müssen in diesem Punkt Klarheit schaffen.

#### **F4.7.2 Eignung der Immunadsorber für den Feldeinsatz – eine vorläufige Bilanz**

Der erste Immunadsorber-Prototyp hatte noch eine ganze Reihe von Nachteilen:

- Schnelles Verstopfen auf Grund der Unterdimensionierung der Querschnitte
- Anspruchsvollere Handhabung (mehrteilig)
- Dünne Glasrohre bedingen ein hohes Maß an Zerbrechlichkeit
- Starkes Algenwachstum unter Feldbedingungen

Beim Nachfolgermodell (Prototyp 2) wurden die oben genannten Mängel weitgehend behoben, doch auch dieses Modell ist noch verbesserungswürdig. So ist z.B. der Ablauf der Kartusche nur sehr umständlich verschließbar, was recht ungünstig ist für den Transport. Dieses Problem könnte durch das Anbringen eines Schliffes am Auslauf relativ leicht behoben werden. Umständlich gestaltet sich bislang auch die Elution der Säule für die Analyse. Zu lösen wäre das Problem, indem der Frittenteil, der das Adsorbermaterial zurückhält, mit einem Schliff an dem S-förmigen Rohr des Adsorbers befestigt wird. Zum Eluieren wäre dieser gerade Teil (mit dem Adsorbermaterial) bequem abnehmbar und wie eine konventionelle Adsorbersäule zu behandeln (zu eluieren).

Da das Adsorbermaterial ständig mit Wasser bedeckt sein muss, kam es bei den ersten Feldversuchen zu starkem Algenwachstum in den Adsorbern. Um dem abzuwehren, wurden Versuche mit einem Algizid durchgeführt. Als recht einfach und erfolgreich hat sich eine Behandlung mit Kupfersulfatlösung herausgestellt. Das Kupfer wird aus der wässrigen Lösung heraus von dem Sol-Gel-Glas Material adsorbiert und nur unmerklich beim Waschen wieder abgegeben (Depotwirkung). Eine Behandlung würde folglich für die Dauer einer gesamten Anreicherungsperiode genügen. Nachteilig dabei ist allerdings, dass durch diese Behandlung die maximale Kapazität des Adsorbers um etwa ein Drittel reduziert wird (Interferenzen des Metalles mit den Antikörpern?). Bei späteren Versuchen hat sich gezeigt, dass das Problem u.U. noch einfacher gelöst werden kann. So wird durch Ersatz des Phosphatpuffers, in dem das Adsorbermaterial üblicherweise aufbewahrt wird, durch Wasser, der

Nährstoff „Phosphat“ weitgehend entzogen. Auch nach einem vierwöchigen Einsatz (Messung c) wurde keinerlei Algenwachstum festgestellt.

## F5 Literatur

- Abraham, G. E. (1969): Solid-phase radioimmunoassay of Estradiol-17 $\beta$ . *J. Clin. Endocrinol. Metabol.* 29, 866-870
- Aharonson, N., Altstein, M., Avidan, G., Avnir, D., Bronshtein, A., Lewis, A., Liebermann, K., Ottolenghi, M., Plevaya, Y., Rottmann, C., Samuel, J., Shalom, S., Strinkovski, A., Turnianski, A. (1994): Recent Developments in Organically Doped Sol-Gel Sensors: A Microns-Scale Probe; Successful Trapping of Purified Polyclonal Antibodies; Solutions to the Dopant-Leaching Problem, in *Better Ceramics through Chemistry VI*. Sanchez, C., McCartney, M. L., Brinker, C. J., Cheetham, A. (Eds.), *Materials Res. Soc. Symp. Proc.*, 519-530
- Brinker, C. J., Smith, D. M., Deshpande, R., Davis, P. M., Hietala, S., Frye, G. C., Ashley, C. S., Assink R. A. (1992): Sol-Gel Processing of Controlled Pore Oxides, *Catal. Today*, 14, 155-163
- Cichna, M., Knopp, D., Niessner, R. (1997): Immunoaffinity Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Columns Prepared by the Sol-Gel Method, *Anal. Chim. Acta* 339, 241-250
- Cichna, M., Markl, P., Knopp, D., Niessner, R. (1997): Optimization of the Selectivity of Pyrene Immunoaffinity Columns Prepared by the Sol-Gel Method, *Chem. Mater.* 9, 2640-2646
- Hirose, A., Yamashita, H., Maekawa, T. (1994): Synthesis of Porous SiO<sub>2</sub> Spherical Particles by Sol-Gel-Methods in W/O Emulsion, *Anal. Sci.* 10, 737-741
- Livage, J. (1996): Bioactivity in Sol-Gel Glasses, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 322, Serie II b, 417-427
- Ubrich, N., Hubert, P., Dellacherie, E., Rivat, C. (1995): Importance of the Matrix and its Chemical Activation on the Stability of Immunoadsorbents, *J. Molec. Recogn.* 8, 111-115
- Wang, R., Narang, U., Prasad, P. U., Bright, F. V. (1994): Affinity of Antifluorescein Antibodies Encapsulated within a Transparent Sol-Gel Glass, *Anal. Chem.* 65, 2671-2675
- Yarmush, M. L., Weiss, A. M., Antonsen, K. P., Odde, D. J., Yarmush, D. M. (1992): Immunoaffinity Purification: Basic Principles and Operational Considerations, *Biotech. Adv.* 10, 413-446
- 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
- Zusman, R., Zusman, I. (1995): Gel Fibreglass as a New Support for Affinity Chromatography, *Biotechnol. Appl. Biochem.* 21, 161-172

# G Sammelverfahren für die atmosphärische Deposition persistenter organischer Schadstoffe - Normentwurf

NAWI B 7/AK 10, 3. Vorlage zur DIN-Norm

Der vorliegende Normentwurf wurde vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, Fachbereich Umweltanalytik (I), Arbeitsausschuss Bodenschutz und Bodensanierung unter Nutzungsaspekten (B 7), Arbeitskreis Bulksammler AK 10) aufgestellt.

## G0 Einleitung

### Allgemeines

Die atmosphärische Deposition persistenter, organischer Spurenstoffe kann unter anderem zu schädlichen Bodenveränderungen und zur Beeinträchtigung der Grundwasserqualität führen. Die atmosphärische Deposition wird mittels permanent offener Sammler (Bulksammler) ermittelt.

Die aus der Analyse von Bulksammlern ermittelte Deposition organischer Spurenstoffe ist eine konventionelle, auf die Höhe, die Geometrie und die Sorptionseigenschaften der Sammeleinrichtung, die Lagerbedingungen der deponierten Stoffe sowie das Probennahmeverfahren bezogene Größe. Die Normierung des Sammelverfahrens ist insbesondere für organische Spurenstoffe zwingend erforderlich, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

### Theoretische Grundlagen

Schwerflüchtige organische Spurenstoffe liegen in der Atmosphäre meist partikelgebunden vor und deren atmosphärische Deposition wird durch Bulksammler zu hohen Anteilen erfaßt. Mittelflüchtige organische Spurenstoffe, insbesondere solche mit einem Dampfdruck von über  $10^{-3}$  [Pa] wie 2-3-Ring PAK oder PCB liegen in der Atmosphäre häufig zu hohen Anteilen in der Gasphase vor. Diese Spurenstoffe werden mit Bulksammlern nur teilweise erfaßt. Mittel- bis schwerflüchtige, persistente organische Spurenstoffe reichern sich in Böden an. Leicht flüchtige organische Spurenstoffe hingegen wie BTX oder LHKW reichern sich in

Böden nicht an und werden durch Bulksammler auch nicht erfaßt.

Die Verteilung auf Partikel- und Gasphase hängt in starkem Maß von der Aerosoldichte und der Aerosolbeschaffenheit in der Atmosphäre sowie den klimatischen Bedingungen am Standort ab. Mit sinkender Aerosoldichte nimmt der an Partikel gebundene Anteil insbesondere bei mittelflüchtigen Spurenstoffen deutlich ab.

### Boden- und grundwasserrelevante Gesamtdeposition

Insbesondere bei geringer Aerosoldichte gelangen mittel- bis schwerflüchtige Spurenstoffe wie PAK, PCB und PCDD/F zum Teil über den Abbau abgestorbener Pflanzen in Böden. Die mit Hilfe von Bulksammlern ermittelte atmosphärische Deposition mittel- bis schwerflüchtiger organischer Spurenstoffe ist daher nur eine Teilgröße der bodenrelevanten Gesamtdeposition.

Ergänzend zur Depositionsmessung mittels Bulksammler sind daher Vegetationsuntersuchungen, Aktivmessungen oder Messungen mittels Passivsammler vorzusehen und die Gesamtdeposition auf Böden über Modellrechnungen abzuschätzen. Das Modell muss schließlich über wiederholte Bodenmessungen kalibriert werden. Der Bulksammler für organische Spurenstoffe ist hierfür eine wichtige Bezugsgröße. Dabei muss beachtet werden, daß organische Spurenstoffe wie niederchlorierte PCB aus Böden emittieren.

Für die Überwachung der Boden- und Grundwasserbeschaffenheit werden Jahresfrachten herangezogen, jedoch sind zumindest Quartalsangaben zur Plausibilisierung der saisonal variierenden Einträge vorteilhaft.

Ergänzende Messungen mittels wet-only-Sammler z.B. nach VDI 3870 Blatt 2 erlauben Aussagen über die an die Niederschlagsverteilung gekoppelten Stoffeinträge aus dem Stofffertransport.

### Anforderungen an die Sammelverfahren

Die vorliegende Norm beschreibt zwei Verfahren für die Sammlung atmosphärischer Deposition, eines nach dem Topf- oder Trichter-Flasche-Prinzip (Verfahren A) und ein zweites nach dem Trichter-Adsorber-Prinzip (Verfahren B).

Bei der Auswahl des Bulksammlers als Topf- oder Trichter-Flasche-Verfahren wurden folgende Anforderungen berücksichtigt:

- stromnetzunabhängiger Betrieb bei Schneehöhen bis 250 mm,
- Minimierung der Adsorption am Trichter und Gefäß,
- Minimierung des Wiederaustrags durch Verdunstung,
- Minimierung des Memoryeffektes,
- Minimierung der Erhitzung bei Sonneneinstrahlung,
- Einsatzmöglichkeit unter Waldvegetation,
- Verringerung der Betriebskosten durch Probenzwischenlagerung und Probenvereinigung vor der Analyse,
- Ausreichende Dimensionierung im Hinblick auf die Nachweisgrenzen,
- Frosttolleranz.

Bei der Auswahl des Trichter-Adsorber-Verfahrens wurden darüberhinaus folgende Anforderungen berücksichtigt:

- Verringerung der Betriebskosten durch ein langes Probenahmeintervall,
- Ausreichende Benetzbarkeit des Adsorbermaterials mit Wasser,
- Ausreichende Wasserdurchlässigkeit für Starkniederschlagsereignisse,
- Ausreichende Sorptionskapazität,
- Ausreichende Stabilität des gepackten Adsorberbetts,
- Ausreichende Wiederfindung bei der Extraktion.

Die mit Hilfe anderer Bulksammler, z.B. Auffanggefäße mit Glas oder Kunststoff zur Bestimmung des Staubniederschlags nach VDI 2119 Blatt 2 ermittelte Deposition kann für einzelne organische Spurenstoffe gut mit dem Verfahren nach dieser Norm korrelieren.

### G1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für die Ermittlung der jährlichen, atmosphärischen Deposition von persistenten, organischen Spurenstoffen auf Böden und anderen Oberflächen (3).

### G2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderungen oder Überarbeitungen eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN EN ISO 6468: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählter Organochlorpestizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole Gaschromatografisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion 02.97

DIN 38407 Teil 2: Bestimmung von 6 PAK in Wasser mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektor. - 10.95

ISO/CD 17495: Water quality - Determination of selected nitrophenols after solid phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. - 12.98

ISO/CD 17993: Water quality - Determination of 15 PAH in water by HPLC with fluorescence detection. - 05.99.

VDI-Richtlinie XXXX: Bestimmung der PCDF/D-Deposition durch Bergerhoff-Probenahme und gaschromatographische/hochauflösende Massenspektrometrie. KRdL-4/2/14 N 1999-03 - Arbeitspapier 08.1998.

## G3 Definitionen

### G3.1 Atmosphärische Deposition

Die atmosphärische Deposition ist eine auf Fläche und Zeit bezogene Masse. Im Sinne dieser Norm werden Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 1 mm, die eine Höhe von 160 cm über der Geländeoberkante Richtung Boden passieren, zur atmosphärischen Deposition gerechnet.

Im Sinne dieser Norm werden überdies die Stoffe zur atmosphärischen Deposition hinzugerechnet, die zum Zeitpunkt der Spülung der Auffangeinrichtung durch Nebel, Tau, Reif oder Adsorption aus der Gasphase an der Auffangeinrichtung niedergeschlagen oder adsorbiert sind.

Im Sinne dieser Norm gehören Teilchen größer 1 mm, wie Insektenleichen, Blätter, Äste oder sonstige Tier- und Pflanzenteile nicht zur atmosphärischen Deposition und müssen ggf. gesondert beprobt werden.

### G3.2 Persistente, organische Spurenstoffe

Unter persistenten, organischen Stoffen im Sinne dieser Norm werden Stoffe verstanden, die im Niederschlag in Konzentrationen bis kleiner 0,1 ng/l vorkommen und in Böden in Konzentrationen bis kleiner 1 ng/kg vorhanden sind.

Die unter standardisierten aeroben und anaeroben Bedingungen ermittelten Halbwertszeiten im Boden liegen häufig über einem Jahr.

Der Dampfdruck bei 20 bis 25 °C liegt in der Regel unter 1 Pa, der Siedepunkt bei Atmosphärendruck in der Regel über 250 °C.

Einige dieser Spurenstoffe besitzen eine geringe Wasser- und hohe Fettlöslichkeit, reichern sich im tierischen Fettgewebe und sind unter dem Begriff POP bekannt.

Im Anhang sind beispielhaft bodenrelevante organische Spurenstoffe aufgeführt.

## G4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Atmosphärische Depositionen werden über einen Glastrichter in einem Glasgefäß gesammelt (Bulksammler, Verfahren A) oder über einen Glastrichter in einem angeschlossenen Adsorber gefiltert und extrahiert (Bulksammler, Verfahren B). Teilchen größer 1 mm werden durch einen Grobfilter entfernt und verworfen.

Die am Glastrichter anhaftenden Partikel werden in festgelegten Abständen mit Methanol abgespült und aufgefangen (Spüllösung).

Die organischen Spurenstoffe können anschließend im Glasgefäß bzw. im Adsorber sowie in der Spüllösung analysiert werden.

Die Probe enthält die Summe der im Glasgefäß bzw. im Adsorber und in der Spüllösung analysierten Stoffmenge.

## G5 Chemikalien

### G5.1 Allgemeines

Als Reagenzien sind Chemikalien geeignet, die die Anforderungen für die Rückstandsanalytik erfüllen. Durch regelmäßige Blindwertbestimmung, die im allgemeinen nach der Einführung neuer Chargen durchzuführen sind, ist die Reinheit der Chemikalien zu prüfen. Für die zu untersuchenden Stoffe muss der Blindwert der Reagenzien und des verwendeten Wassers erheblich kleiner sein als der kleinste zu bestimmende Gehalt.

### G5.2 Chemikalien für die Probennahme

**G5.2.1 Methanol für die Rückstandsanalytik, Methanol Reinheit (GC) min. 99,9%**

### G5.3 Chemikalien für die Probenvorbereitung

**G5.3.1 Cyclohexan für die Rückstandsanalytik Cyclohexan Reinheit (GC) min 99,9 %**

**G5.3.2 Aceton für die Rückstandsanalytik, Aceton Reinheit (GC) min. 99,9%**

## G6 Geräte

### G6.1 Allgemeines

Alle Geräteoberflächen, die mit der zu sammelnden atmosphärischen Deposition in Kontakt kommen (Kontaktmaterialien) sind aus Borosilikatglas auszuführen. Für Dichtungen sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluor-Alkoxyalkan (PFA) oder Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen (FEP) zulässig. Alle Kontaktmaterialien müssen vor dem Feldeinsatz sorgfältig mit Methanol (5.2.1) gereinigt und mit Wasser nachgespült werden. Als Gehäusematerialien sind Edelstahl und Aluminium zulässig.

### G6.2 Glastrichter

In Abbildung 1 ist die Geometrie des Glastrichters dargestellt. Die Oberkante des Trichters ist in Anlehnung an den Standardregelmessgerät nach Hellmann nach außen abgeschrägt. Der Trichterinnendurchmesser, gemessen an der Mitte der Oberkante, beträgt 250 mm. Die Tiefe des zylindrischen Trichterteils beträgt 25 cm. Der konische Teil des Trichters weist nach innen eine Neigung von 50 Grad auf. Die Verbindung zwischen Trichter und Flasche weist einen Durchlaßdurchmesser von 10 mm auf. Der Trichterboden ist von außen mit einer weißen Abdeckung zu versehen, um die Attraktivität für Insekten und den Lichteinfall auf die Sammelflasche/-Kartusche zu mindern.

Im Ablauf ist ein 1 mm Grobfilter zu installieren. Um alternativ Glassammelgefäß (6.4), Adsorber (6.5) oder die Glasspülflasche (6.7.1) am Glastrichter anschließen zu können ist ein einheitlicher Anschluß vorzusehen. Hierfür bieten sich Schraubkappen mit einheitlichen Bohrungen mit eingelegter Silikondichtung mit PTFE-Stulpe oder einheitliche bewegliche Kugelschliffkupplungen mit PTFE-Dichtung an.

#### Option Schneeschmelzvorrichtung (Stromnetzanschluß)

Die Kapazität des Trichters ist für Schneehöhen bis 25 cm ausgelegt. Mit einem Temperaturfühler und einer Trichterheizung kann eine Vorrichtung zum langsamen Schmelzen von Schnee optional ergänzt werden, jedoch erfordert diese i.d.R. einen Stromnetzanschluß. Eine Aufheizung über 5 °C ist nicht zulässig.

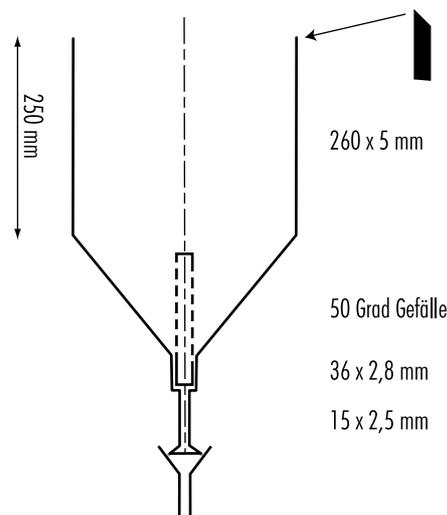


Abbildung 1: Geometrie des Trichters aus Borosilikatglas

### G6.3 Vogelabweisvorrichtung

Als Vogelvergrämungseinrichtung ist ein Nagel- oder Dornenkranz vorzusehen (z.B. Edelstahlstifte 3 mm seitlich an der Trichteroberkante im Abstand von 30 mm montiert, Winkel zur Trichterwandung 30 Grad, Höhe über Trichteroberkante 50 mm).

### G6.4 Glassammelgefäß (nur Verfahren A)

#### G6.4.1 Allgemeines

Die Öffnung des Glassammelgefäßes sollte groß genug für eine manuelle Reinigung sein (> 8 cm Durchmesser). Aus Gründen des Arbeitsschutzes muss der Transport von Glaskolben und -flaschen mit geeigneten Behältern erfolgen.

#### G6.4.2 Glaskolben

Bei möglicher Frosteinwirkung sind Glasrundkolben als Auffanggefäß zu verwenden, deren Volumen mehr als 200% der zu erwartenden Regenmenge faßt. Es werden Glasrundkolben von 8 bis 20 l mit der Schraubkappe GL 90 empfohlen (vgl. 6.2).

### G6.4.3 Glasflaschen

An frostfreien Messstellen, in frostfreien Sammelintervallen oder in Verbindung mit nachfolgenden Einrichtungen zur Vermeidung von Frostbruch können Glasflaschen als Sammelgefäß verwendet werden (z. B. 5 l Flaschen).

#### Thermostatische Frostsicherung

Eine thermostatische Frostsicherung erfordert i.d.R. einen Stromnetzanschluß. Eine Beheizung bis maximal 5 °C zulässig.

#### Chemische Frostsicherung

Bei der Anwendung eines Alkohols als Frostschutz ist durch parallel aufzustellende, überdachte Bulksammler die Anreicherung über die Gasphase als Blindwert zu messen und bei der Berechnung der atmosphärischen Deposition nach A.3 abzuziehen (Passivsammlereffekt).

Bei der Anwendung eines Salzes ist sicherzustellen, daß das Salz die zu untersuchende Substanz nicht beeinträchtigt.

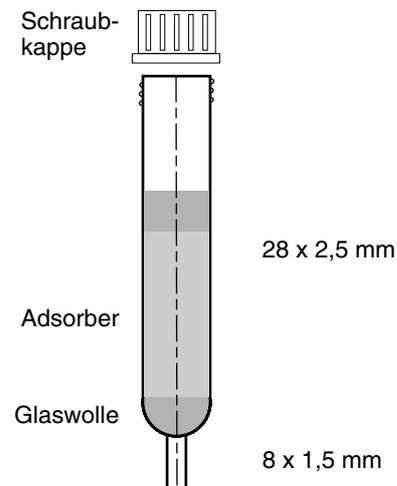
### G6.5 Adsorbersäule (nur Verfahren B)

#### G6.5.1 Polystyren mit N-Methylglucamin

Die Adsorbersäule besteht aus einer 250 mm langen Säule aus Borosilikatglas (Abbildung 2). Das Adsorbentmaterial wird in einer Höhe von 90 mm in die Glassäule gepackt. Über dem Adsorber und im Auslauf des Adsorbers werden 15 mm Glaswolle eingesetzt. Zur Verhinderung von Algenwuchs wird die Adsorbersäule abgedunkelt.

Als Adsorber kann 15 g makroporöses Polystyren mit N-Methylglucamin als funktionelle Gruppe mit folgenden Kenngrößen eingesetzt:

- Korndichte [g/cm<sup>3</sup>] 1,14
- Trockenraumdichte der Packung [g/cm<sup>3</sup>] 0,66
- Porosität des Betts 44%
- Porengröße der Partikel >50 nm
- Größe der Partikel 600-800 µm



**Abbildung 2** Aufbau der Adsorbersäule (nur Verfahren B)

### G6.6 Sammlergehäuse

Die Außenwand des Gehäuses muss als helle, im Idealfall spiegelnde Oberfläche beschaffen sein, um Strahlungsenergie zu reflektieren. Durch einen nach unten offenen Boden und seitliche, überdachte Lüftungsschlitze wird über die Nutzung eines „Kamineffektes“ die Erhitzung bei Sonneneinstrahlung zusätzlich minimiert. Die Sammelhöhe der Trichteroberkante beträgt  $160 \pm 10$  cm.

**G6.7 Geräte für die Probennahme****G6.7.1 Glasspülflasche, 0,5 l**

mit Schraubdeckel und PTFE-Dichtung sowie Normanschluß für den Trichter

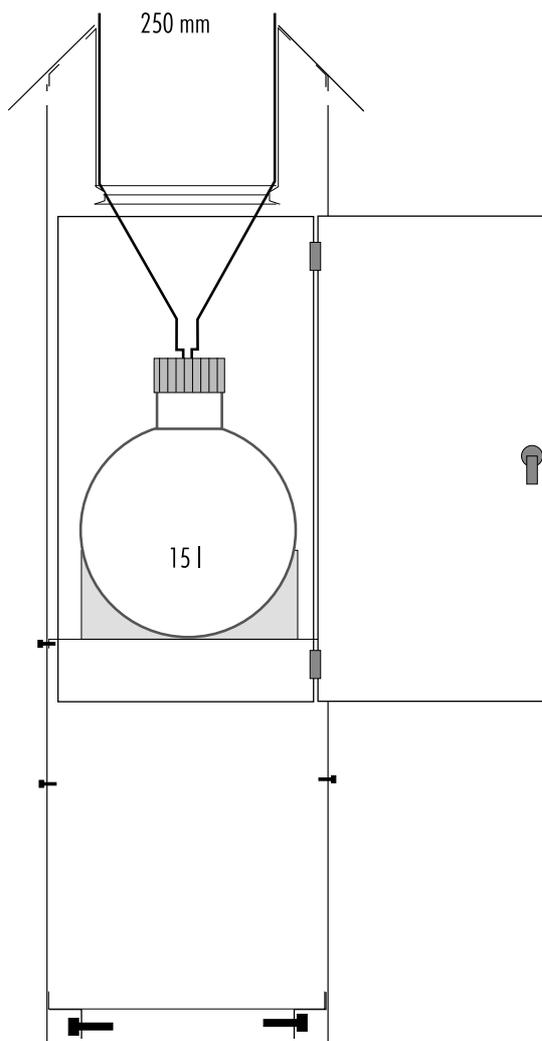
**G6.7.2 Glasspritze, 100 ml Nennvolumen****G6.7.3 Glasstab****G6.7.4 Pinzette****G6.7.5 Dosiereinrichtung, 20 ml Nennvolumen**

(z.B. Kippautomat, Pipette) mit 0,5 l Vorratsflasche

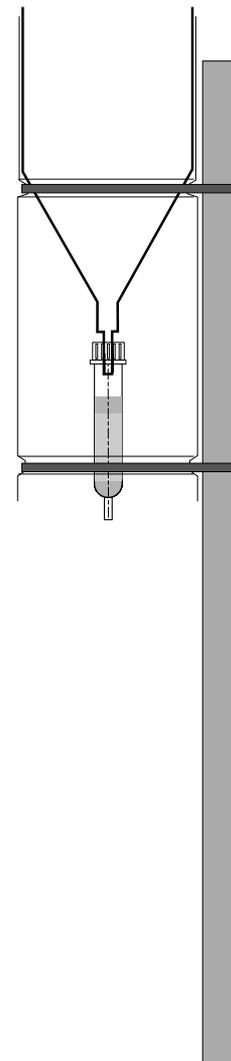
**G6.8 Geräte für die Probenaufbereitung****G6.8.1 Glasfaserfilter****G6.8.2 Extraktionseinrichtung**

(nur Verfahren B)

Edelstahlsäule mit Stahlgitter, 500  $\mu\text{m}$  über dem Auslauf (weiteres Zubehör: 250 ml Flasche, Vakuumpumpe ...)



**Abbildung 3:** Konstruktionsvorschlag für eine Trichter-Flasche-Einheit



**Abbildung 4:** Konstruktionsvorschlag für eine Trichter-Adsorber-Einheit

## **G7 Durchführung der Probenahme**

Bei den folgenden Arbeiten mit Chemikalien sind die einschlägigen Vorschriften und Sicherheitsdatenblätter zu beachten.

### **G7.1 Verfahren A (Trichter-Flasche)**

Der Glastrichter (6.2), die Vogelvergrämungseinrichtung (6.3) und das Glassammelgefäß (6.4) sind im Sammlergehäuse (6.6) zu montieren.

#### **G7.1.1 Probenentnahmeintervall Verfahren A**

Die Probenentnahme erfolgt im Abstand von 14 Tagen. Die Trichterspülung erfolgt im Abstand von  $30 \pm 2$  Tagen (4-Wochen- oder Monatsrythmus).

#### **G7.1.2 Probenentnahme Verfahren A**

Zur Probenentnahme wird das Glassammelgefäß (6.4) aus dem Sammler entnommen und der Originalprobe mit dem Kippautomat (6.11) 20 ml Cyclohexan (5.3) zugesetzt. Die Originalprobe wird dicht verschlossen.

Anschließend wird die Glasspülflasche (6.7.1) am Trichter installiert und der Trichter mit der Glasspritze (6.7.2) und 100 ml Methanol (5.2) vorsichtig abgespritzt. Anhaftende grobe Verunreinigungen werden dabei abgespült. Die Spülflasche wird entnommen und dicht verschlossen.

Die am Trichter verbleibenden groben Verunreinigungen werden anschließend mit der Pinzette (6.10) oder einem Papiertuch entfernt. Anschließend wird mit dest. Wasser nachgespült.

Anschließend wird an dem je nach Sammelintervall gespülten oder nicht gespülten Trichter ein Glasammelgefäß (6.4) angebracht.

Die Originalprobe und die Spüllösung werden innerhalb 24 Stunden ins Labor transportiert. Die Kühlung während des Transportes ist nicht erforderlich, wenn gewährleistet ist, daß sich die Proben nicht mehr als im Freiland erwärmen.

### **G7.1.3 Vereinigung von Teilproben**

In Abhängigkeit vom Ziel der Messungen können Teilproben zu 4 Wochenproben vereinigt werden. Die Zwischenlagerung der Proben erfolgt im Kühlschrank bei 4 Grad C.

### **G7.2 Verfahren B (Trichter-Adsorber)**

Der Glastrichter (6.2), die Vogelvergrämungseinrichtung (6.3) und die Adsorbersäule (6.5) sind im Sammlergehäuse (6.6) zu montieren.

#### **G7.2.1 Probenentnahmeintervall Verfahren B**

Die Probenentnahme und die Trichterspülung erfolgen im Abstand von  $90 \pm 6$  Tagen (12 Wochen- oder Quartalsrythmus).

#### **G7.2.2 Probenentnahme Verfahren B**

Zur Probenentnahme wird die Adsorbersäule (6.5) aus dem Sammler entnommen und dicht verschlossen (Originalprobe).

Anschließend wird die Glasspülflasche (6.7.1) am Trichter installiert und der Trichter mit der Glasspritze (6.7.2) und 100 ml Methanol (5.2) vorsichtig abgespritzt. Anhaftende grobe Verunreinigungen werden dabei abgespült. Die Spülflasche wird entnommen und dicht verschlossen.

Die am Trichter verbleibenden groben Verunreinigungen werden anschließend mit der Pinzette (6.10) oder einem Papiertuch entfernt. Anschließend wird mit dest. Wasser nachgespült.

Anschließend wird an dem je nach Sammelintervall gespülten oder nicht gespülten Trichter ein Glasammelgefäß (6.4) angebracht.

Anschließend wird an dem Trichter eine Adsorbersäule (6.5) angebracht.

Die Originalprobe und die Spüllösung werden innerhalb 24 Stunden zur Analyse ins Labor transportiert. Die Kühlung während des Transportes ist nicht erforderlich, wenn gewährleistet ist, daß sich die Proben nicht mehr als im Freiland erwärmen.

## G8 Durchführung der Probenaufbereitung

### G8.1 Probenaufbereitung der Niederschlagsproben (Trichter-Flasche-Verfahren)

Die Probenaufbereitung der Niederschlagsproben erfolgt durch

- Flüssig-Fest-Extraktion über Glasfaserfilter mit Trocknung und Aufschluß des Filters (analog VDI-Richtlinie PCDD/F-Deposition, GFA- Methode für PAK, UMEG-Methode für PAK, PCB, Pestizide) oder
- Flüssig-Flüssig-Extraktionen (analog DIN/ISO 6468, DIN 38407-8, UBA-Methode für wet-only-Sammler).

### G8.2 Aufbereitung der Adsorbersäule (Trichter-Adsorber-Verfahren)

Das Extraktionsverfahren muss eine Wiederfindung von 80% gewährleisten. Die Extraktionsmethode muss den zu untersuchenden Stoffen und verwendeten Adsorbentmaterialien angepaßt werden.

#### G8.2.1 Extraktion von Polystyren mit N-Methylglucamin

Das Adsorbentmaterial aus der Adsorbersäule wird vollständig in die Extraktionskartusche (6.12.1) überführt.

In die Extraktionskartusche werden anschließend 50 ml Aceton (5.4) gegeben. Nachdem das Aceton durchgezogen ist, wird das restliche noch im Adsorbentbett befindliche Aceton durch Anlegen eines Vakuums herausgesaugt.

Der Extraktionsschritt wird 4-fach durchgeführt, um eine vollständige Extraktion des Adsorbentmaterials zu garantieren.

Aufkonzentrieren der Schadstoffe ...

#### G8.3 Aufbereitung der Trichterspülproben

[Spülung mit dest. Wasser analog VDI-Entwurf PCDD/F bzw. GFA oder mit Methanol analog UBA bzw. UMEG ?]

## G9 Nachweis der Schadstoffe

Der Nachweis der Spurenstoffe erfolgt nach:

Untersuchungsparameter	Methode
Chlorbenzole	DIN 38407-2: 02.93
Chlorphenole	ISO/ DIS 8165-2: 01.97
Chloressigsäuren	...
Chlororganische Pflanzenschutzmittel	DIN 38407-2: 02.93
PAK	DIN 38407-8: 10.95
PCB, gesamt	DIN EN ISO 6468: 02.97 DIN 51527-1: 05.87 DIN 38407-3: 07.98
PCDD/F	VDI ...
Phenole	ISO/ DIS 8165-2: 01.97
Phthalate	...

## G10 Prüfbericht

Der Prüfbericht enthält die folgenden Angaben:

- a) einen Hinweis auf diese Norm;
- b) die vollständige Identifizierung der Depositionsprobe mit Standortbezeichnung, Sammlerbezeichnung, Sammelzeitraum, Probentyp (Niederschlag oder Spülung)
- c) Angabe des gewählten Verfahrens A) oder B) und der Probenaufbereitung Flüssig-Flüssig oder Flüssig-Fest
- d) Alle Einzelheiten, die nicht in dieser Norm festgelegt oder die wahlfrei sind sowie alle Faktoren, die das Analyseergebnis beeinflussen können.

## G11 Anhang A (informativ)

### G11.1 Einrichten der Messstelle

Die Immissionssituation muss repräsentativ für die jeweilige Bodennutzung (Acker, Grünland, Forst oder Siedlung) sein. Weitere Hinweise zum Einrichten der Messstelle sind in VDI 2119 Bl. 2, LAWA 1996 und DVWK 1994 enthalten.

### G11.2 Angabe der Ergebnisse

Die Angabe der mit dem Bulksammler für organische Spurenstoffe ermittelten Deposition ist in g/ha und Jahr, mg/ha und Jahr oder  $\mu\text{g}/\text{ha}$  und Jahr anzugeben.

**Tabelle 1:** Gefundene Chlororg. Pflanzenschutzmittel-, PAK- und Phthalat-Massen in 4 Parallelen im Extrakt der Adsorberkartuschen (Verfahren B) und in der Trichterspülung; PAK vom 05.01.99 - 02.03.99, Chlororg. Pflanzenschutzmittel und Phthalate vom 24.11.98 - 05.01.99 in Kehl [ $\mu\text{g}$ ].

	Adsorberkartusche				Trichterspülung			
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
<b>Chlororg. Pflanzenschutzmittel</b>								
Lindan	0,07	0,07	0,04	0,08	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
DDE	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
DDT	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>PAK</b>								
Nap	0,42	0,39	0,55	0,46	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-MN <sub>ap</sub>	0,15	0,14	0,17	0,18	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
1-MN <sub>ap</sub>	0,10	0,09	0,11	0,11	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Any	0,09	0,09	0,09	0,09	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ace	0,03	0,03	0,03	0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fl <sub>n</sub>	0,10	0,09	0,10	0,10	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Phe	0,66	0,64	0,64	0,65	< 0,02	0,01	< 0,02	< 0,02
Ant	0,05	0,06	0,06	0,05	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fth	0,67	0,67	0,66	0,67	0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Py	0,50	0,50	0,50	0,49	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
BaA	0,14	0,14	0,14	0,14	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Chr	0,33	0,35	0,37	0,36	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Bb <sub>f</sub> -Bk <sub>F</sub>	0,50	0,51	0,53	0,52	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
BaP	0,14	0,15	0,07	0,08	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Indeno	0,28	0,28	0,29	0,30	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
DahA	0,03	0,04	0,04	0,04	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
BghiP	0,20	0,21	0,21	0,21	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
<b>Phthalate</b>								
DMP	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
DEP	0,06	0,06	0,04	0,04	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
DBP	4,18	3,77	2,99	3,23	0,70	0,49	0,48	0,25
DEHP	13,20	15,80	6,99	8,25	0,39	0,18	0,76	0,20

### G11.3 Verfahrenskenngrößen

#### G11.3.1 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit von PAK-Messungen nach Verfahren B wurde im Zeitraum Mai 1998 bis Februar 1999 an der Umweltmessstelle Kehl ermittelt (MARTIN & GRATHWOHL 1999). Die Messungen erfolgten in Intervallen von 6 bzw. 8 Wochen. In Tabelle 1 sind Einzeldaten eines 8-Wochen-Messintervalles von 4 Parallelmessungen dargestellt.

Zur Berechnung des Variationskoeffizienten für echte Feld-Parallelmessungen (Tabelle 2) wurden zunächst zu den bei der Extraktion gefundenen Massen an PAK die bei der Trichterwäsche gefundenen Massen addiert und die Gesamtmassen auf die Deposition pro Tag und Quadratmeter [ $\mu\text{g d}^{-1} \text{m}^{-2}$ ] umgerechnet. Die dabei in Doppel- oder Vierfachmessungen ermittelte Deposition wurde auf Mittelwerte normiert. Die aus den so erhaltenen normierten Werten berechneten Variationskoeffizienten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Dabei wurden nur die Messwerte berücksichtigt, die über der Nachweisgrenze lagen.

**Tabelle 2:** Variationskoeffizienten für PAK und die Summe der 12 PAK (Phe - BghiP) aus Messungen in Kehl in 1998/99 (Verfahren B)

	Adsorberkartusche		Trichterspülung	
	n	Variationskoeffizient [%]	n	Variationskoeffizient [%]
<b>Chlororg. Pflanzenschutzmittel</b>				
DDE	<10	-	<10	-
DDD	<10	-	<10	-
DDT	<10	-	<10	-
Lindan	<10	-	<10	-
<b>PAK</b>				
Nap	20	7,3	20	20,0
1-MNap	16	5,7	16	20,0
2-MNap	16	7,2	12	7,7
Any	16	5,0	0	-
Ace	20	4,6	10	38,0
Fln	20	8,5	6	37,0
Phe	20	6,4	20	31,0
Ant	18	8,4	8	34,0
Fth	20	6,0	20	42,0
Py	20	7,0	20	41,0
BaA	20	6,3	20	49,0
Chr	20	6,9	20	37,0
Bbf-BkF	20	7,8	20	45,0
BaP	20	18,0	6	91,0
Indeno	20	11,0	0	-
DahA	20	12,0	0	-
BghiP	20	9,4	0	-
Summe	20	6,4	20	42,0
<b>Phthalate</b>				
DMP	18	15,0	<10	-
DEP	20	6,4	16	40,0
DBP	20	6,7	20	37,0
DEHP	20	17,0	20	28,0

**Tabelle 3:** Bodenrelevante, organische Spurenstoffe nach LfU/UBA [1997], ergänzt, typische Niederschlagskonzentrationen, Dampfdruck, aerosolgebundener Anteil nach Junge für stark und mittel verschmutzte Luft, Priorität nach JENSEN & ENDRES [1999]

	POP	typ. Niederschlagskonz. [ng/l]	Dampfdruck bei 20-25 °C [Pa]	adorb. Anteil bei 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> (mittel verschm.)	adorb. Anteil bei 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> (stark verschm.)	Priorität
BTX-Aromaten	-	<15 - 250	> 100	-	0,0%	nicht prioritär
Chlorbenzole	-	< 15	-	-	0,1%	nicht prioritär
Chlorphenole	-	-	-	-	0,0%	nicht prioritär
Pentachlorphenol (PCP 1986)	X	-	5,0E-03	0,4%	3,5%	nicht prioritär
Chloressigsäuren	-	-	-	-	-	Gruppe 1A
Monochloressigsäure	-	-	-	-	-	Gruppe 1A
Trichloressigsäure (TCA)	-	50 - 5.000	-	-	99,6%	Gruppe 1A
Chlorparaffine	-	-	-	-	-	Gruppe 1B
C10-13	-	-	-	-	-	-
C14-17	-	-	2,3E-03	0,8%	7,3%	-
C20-30	-	-	2,7E-02	0,1%	0,7%	-
Chlororg. Pflanzenschutzmittel	-	-	-	-	-	-
Aldrin (1979)	X	-	3,1E-03	0,6%	5,5%	Gruppe 1C
Chlordan (1971)	X	-	-	-	-	-
DDT + Metaboliten (1977)	X	-	2,5E-05	42%	88,0%	Gruppe 1B
DDE	X	0,1 - 20	9,9E-04	1,8%	15,4%	Gruppe 1C
DDD	X	0,1 - 2	-	-	-	-
Dieldrin	X	-	3,6E-04	4,8%	33,0%	Gruppe 1B
Endosulfan (1991)	X	-	1,4E-03	-	15,0%	-
Endrin (1982)	X	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol (HCB)	X	0,1 - 2	1,4E-03	1,3%	11,0%	nicht prioritär
Hexachlorcyclohexan (HCH)	-	-	-	-	-	-
α-HCH	X	0,1 - 5	5,3E-03	0,3%	3,3%	Gruppe 1A
β-HCH	-	-	4,3E-05	30%	81,0%	Gruppe 1A
γ-HCH (Lindan)	X	0,1 - 150	2,9E-03	0,6%	5,8%	Gruppe 1A
Heptachlor (1981)	X	0,1 - 1	-	-	-	-
Nitrofen (1980)	X	-	-	-	-	-
Quintozen (1987)	X	-	-	-	-	-
Hexabrombiphenyl	X	-	-	-	-	-
LHKW	-	-	-	-	-	nicht prioritär
Mirex	X	-	-	-	-	-
PAK	X	-	-	-	-	-
Naphthalin (2-Ring)	X	-	1,1E+01	-	0,0%	-
Acenaphthylen (3-Ring)	X	-	-	-	-	-
Acenaphthen (3-Ring)	X	-	3,1E-01	0,0%	0,1%	Gruppe 1B
Fluoren (3-Ring)	X	-	9,6E-02	0,0%	0,2%	Gruppe 1B
Phenanthren (3-Ring)	X	1 - 100	1,4E-02	0,1%	1,3%	Gruppe 1B
Anthracen (3-Ring)	X	0,1 - 5	-	-	-	Gruppe 1B
Fluoanthren (4-Ring)	X	1 - 150	7,0E-04	2,5%	20,0%	Gruppe 1B
Pyren (4-Ring)	X	1 - 100	8,2E-04	2,1%	18,0%	Gruppe 1A
Benz[a]anthracen (4-Ring)	X	1 - 25	2,5E-05	42,0%	88,0%	Gruppe 1B
Chrysen (5-Ring)	X	1 - 25	-	-	-	-
Benzo[b]fluoranthren (5-Ring)	X	1 - 25	-	-	-	-
Benzo[k]fluoranthren (5-Ring)	X	1 - 10	-	-	-	-
Benzo(a)pyren (5-Ring)	X	1 - 15	7,0E-05	96,0%	99,6%	Gruppe 1A
Dibenz[a,h]anthracen (5-Ring)	X	-	1,3E-08	99,9%	99,9%	Gruppe 1A
Benzo[g,h,i]perylene (6-Ring)	X	1 - 15	-	-	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pyren (6-Ring)	X	-	-	-	-	-

Tabelle 3: Fortsetzung

	POP	typ. Niederschlagskonz. [ng/l]	Dampfdruck bei 20-25 °C [Pa]	adorb. Anteil bei 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> (mittel verschm.)	adorb. Anteil bei 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> (stark verschm.)	Priorität
PCB 6	X	0,1 - 5	-	-	-	-
Trichlorbiphenyle (PCB 28)	X	-	1,3E+01	-	-	-
Tetrachlorbiphenyle (PCB52)	X	-	4,4E+00	-	-	-
Pentachlorbiphenyle (PCB101)	X	-	8,8E-01	-	-	-
Hexachlorbiphenyle (PCB 138,153)	X	-	2,0E-01	-	-	-
Heptachlorbiphenyle (PCB180)	X	-	4,8E-02	-	-	-
PCDD/F	-	-	-	-	-	-
2,3,7,8-TCDD	-	-	6,0E-07	99,2%	99,9%	-
1,2,3,7,8-PeCDD	-	-	5,8E-08	-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	-	5,1E-09	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-	-	7,5E-10	-	-	-
OCDD	-	-	1,1E-10	67%	95,4%	Gruppe 1C
2,3,7,8-TCDF	-	-	2E-06	13,0%	59,0%	-
OCDF	-	-	5,0E-10	99,9%	99,9%	Gruppe 1B
Phenole	-	-	-	-	-	-
Nonylphenol	-	-	1,0E+01	-	0,0%	nicht prioritär
Nitrophenol	-	-	-	-	-	Gruppe 1A
2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC)	-	-	8,7E-03	0,2%	2,0%	Gruppe 1A
Phthalate	-	-	-	-	-	-
Di-2-(ethylhexyl)phtalat (DEHP)	-	200 - 3.000	1,0E-05	1,8%	15,0%	Gruppe 1A
Dibutylphtalat (DBP)	-	50 - 1.000	9,7E-01	0,0%	0,0%	(Gruppe 1A)
Diethylphtalat (DEP)	-	-	2,4E-01	0,0%	0,1%	(Gruppe 1A)

## G12 Anhang B (informativ)

### G12.1 Literaturhinweise

- [1] BUA [Beratergremium umweltrelevanter Altstoffe] (1998): (in diesem Band).
- [2] DVWK [DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU e.V., Hrsg.] (1996): Erfassung der depositionsbedingten Schadstoffbelastung des Sickerwassers aus Waldstandorten - Einfluß auf die Grundwasserbeschaffenheit.-Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Entwurf: 61 S.; Bonn.
- [3] DVWK [DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU e.V., Hrsg.] (1994): Grundsätze zur Ermittlung der Stoffdeposition.- Merkblätter zur Wasserwirtschaft, 229: 23 S.; Bonn.
- [4] GRATHWOHL & MARTIN (1999): (unveröffentlicht).
- [5] LAWA [LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER, Hrsg.] (1996): Atmosphärische Deposition - Richtlinie für Beobachtung zund Auswertung der Niederschlagsbeschaffenheit.- , Entwurf 7/96: 79 S.; Berlin.
- [6] LfU/UBA [LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG UND UMWELTBUNDESAMT, Hrsg.] (1997): Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden – Fachgespräch.- Zentraler Fachdienst Wasser-Boden-Abfall der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Handbuch Boden, Band 5: 119 S.; Karlsruhe.
- [7] VDI [VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE Hrsg.] 2119 Blatt 2 (1996): Messen partikelförmiger Niederschläge - Bestimmung des Staubniederschlags mit Auffanggefäßen aus Glas (Bergerhoff-Verfahren) oder Kunststoff.- VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4: 12 S.; Düsseldorf.
- [8] VDI [VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE Hrsg.] 3870 Blatt 1 (1985): Messen von Regeninhalstoffen - Kriterien für Aufbau, Aufstellung und Betrieb von Regensammlern.- VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4: 4 S.; Düsseldorf.
- [9] VDI [VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE Hrsg.] 3870 Blatt 2 (1997): Messen von Regeninhalstoffen - Probenahme von Regenwasser - Sammelgerät ARS 721.- VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4: 10 S.; Düsseldorf.