

# STOFFVERHALTEN VON GASWERKSPEZIFISCHEN POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN (PAK)

## Anmerkungen des Herausgebers

Die Reihe "**Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung**" ergänzt die Veröffentlichungsreihe "**Materialien zur Altlastenbearbeitung**". Sie dient der zeitnahen Weitergabe von Arbeitshilfen, die von der Landesanstalt für Umweltschutz selbst oder in ihrem Auftrag durch Dritte erstellt werden.

In den "**Materialien zur Altlastenbearbeitung**" werden die wesentlichen Aspekte der Altlastenbearbeitung z.B. in Form von Leitfäden und Handbüchern systematisch und umfassend aufgearbeitet und dargestellt. Die jeweiligen Inhalte, die oftmals in konkrete Handlungsempfehlungen für den Anwender münden, bestimmen wesentlich die Vorgehensweise bei der Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg.

Demgegenüber behandeln die Veröffentlichungen in der Reihe "**Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung**" zumeist nur Teilbereiche der Altlastenbearbeitung oder dokumentieren einen Zwischenstand zu einem bestimmten Themenbereich.

## Impressum

Herausgeber	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
ISSN	0941-780x (Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten) 0944-3304 (Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle)
Verfasser	Dr. Heide Lore Fiedler Christina Mertens Matthias Morgenstern Markus Scheidt Prof. Dr. Otto Hutzinger
Redaktion	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Abteilung 5 - Boden, Abfall, Altlasten Referat 53 – Altlastenbewertung Dr. K.T. von der Trenck
Bezug über	Verlagsauslieferung der LfU bei der JVA Mannheim - Druckerei - Herzogenriedstr. 111 68169 Mannheim Telefax 0621/398-222
Preis	24.- DM

Nachdruck, auch auszugsweise - nur unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

Karlsruhe 1997

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

# Inhaltsverzeichnis

<b>IMPRESSUM</b> .....	<b>2</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>3</b>
<b>GLOSSAR</b> .....	<b>6</b>
<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 PAK im Überblick</b> .....	<b>11</b>
<b>1.2 Quellen</b> .....	<b>12</b>
1.2.1 Entstehungsmechanismen.....	13
1.2.2 Natürliche Quellen .....	14
1.2.3 Anthropogene Quellen .....	14
<b>1.3 Senken</b> .....	<b>21</b>
<b>1.4 Vorkommen in der Umwelt, ausgewählte Umweltkonzentrationen</b> .....	<b>22</b>
1.4.1 Hintergrundkonzentrationen in Böden.....	22
1.4.2 Hintergrundkonzentrationen im Grundwasser .....	32
1.4.3 Gesetzliche Regelungen.....	34
1.4.4 Grenz- und Richtwerte.....	36
<b>2. KLASSEN VON PAK UND UMWELTCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG IHRER WICHTIGSTEN VERTRETER</b> .....	<b>43</b>
<b>2.1 Reine polycyclische Kohlenwasserstoffe (PAK)</b> .....	<b>48</b>
2.1.1 ACENAPHTHEN.....	48
2.1.2 ACENAPHTHYLEN .....	50
2.1.3 ANTHRACEN .....	52
2.1.4 BENZ[a]ANTHRACEN .....	55
2.1.5 BENZO[b]FLUORANTHEN.....	58
2.1.6 BENZO[k]FLUORANTHEN.....	60
2.1.7 BENZO[ghi]PERYLEN .....	61
2.1.8 BENZO[a]PYREN .....	63
2.1.9 CHRYSEN .....	67
2.1.10 DIBENZ[ah]ANTHRACEN.....	70
2.1.11 FLUORANTHEN .....	72
2.1.12 FLUOREN .....	76
2.1.13 INDENO[1,2,3-cd]PYREN.....	78
2.1.14 NAPHTHALIN .....	80
2.1.15 PHENANTHREN.....	84
2.1.16 PYREN .....	87
2.1.17 Weitere wichtige PAK .....	89
<b>2.2 Stickstoffhaltige polycyclische Kohlenwasserstoffe (N-PAK)</b> .....	<b>93</b>
2.2.1 CARBAZOL .....	95

2.2.2 CHINOLIN .....	96
2.2.3 ISOCHINOLIN .....	98
<b>2.3 Schwefelhaltige polycyclische Kohlenwasserstoffe (S-PAK) .....</b>	<b>100</b>
<b>2.4 Substituierte polycyclische Kohlenwasserstoffe .....</b>	<b>101</b>
2.4.1 Alkylderivate der PAK .....	101
2.4.2 1- bzw. 2-METHYLNAPHTHALIN .....	101
2.4.3 Amino- und Cyano-PAK .....	106
2.4.4 1- und 2-NAPHTHYLAMIN .....	106
2.4.5 Nitro-PAK .....	108
<b>3 EXPOSITIONSPFADE FÜR MENSCH UND UMWELT UND UMWELTTOXIKOLOGIE</b>	<b>109</b>
<b>3.1 Expositionsabschätzung .....</b>	<b>110</b>
3.1.1 Exposition der Umwelt .....	110
3.1.2 Exposition des Menschen .....	111
3.1.3 Gefährdungsabschätzung .....	112
<b>3.2 Toxizität, Mutagenität und Karzinogenität der PAK .....</b>	<b>115</b>
3.2.1 Risikobewertung .....	118
<b>4 TRANSPORTVERHALTEN IN BODEN UND GRUNDWASSER .....</b>	<b>122</b>
<b>4.1 Transport in der Teerphase von kontaminierten Böden .....</b>	<b>124</b>
<b>4.2 Transport in der Wasserphase .....</b>	<b>127</b>
4.2.1 Advektion, Diffusion und Dispersion .....	127
4.2.2 Verteilungsprozesse .....	128
4.2.3 Wasserlöslichkeit .....	135
<b>4.3 Beurteilung des Verhaltens einer organischen Verbindung im Boden .....</b>	<b>144</b>
<b>5 ABBAU VON POLYCYCLISCHEN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN</b>	<b>144</b>
<b>5.1 Abiotische Abbauprozesse .....</b>	<b>145</b>
5.1.1 Hydrolyse .....	146
5.1.2 Redoxreaktionen .....	146
5.1.3 Photolyse .....	146
5.1.4 Komplexbildung .....	147
<b>5.2 Biotische Abbauprozesse .....</b>	<b>147</b>
5.2.1 Abbau organischer Substanzen im Boden .....	148
5.2.2 Laborsysteme .....	149
5.2.3 Abbau von PAK durch Mikroorganismen .....	153
5.2.4 Bewertung und Ausblick .....	195
<b>6 PROBENAHE UND ANALYTIK .....</b>	<b>197</b>
<b>6.1 Übersicht .....</b>	<b>197</b>
<b>6.2 Probenahme .....</b>	<b>199</b>
<b>6.3 Probentransport und -lagerung .....</b>	<b>201</b>
<b>6.4 Probenvorbereitung und Extraktion .....</b>	<b>201</b>
<b>6.5 Cleanup .....</b>	<b>204</b>
<b>6.6 Messung und Auswertung .....</b>	<b>204</b>
<b>6.7 Analyse nach EPA .....</b>	<b>206</b>
6.7.1 US-EPA Methode 610 .....	207
6.7.2 US-EPA-Methode 625 .....	209

---

6.7.3 Modifikationen der EPA-Methoden.....	210
<b>6.8 Neue Analysemethoden.....</b>	<b>212</b>
<b>7 ALTLASTENSTANDORTE UND IHRE SANIERUNG.....</b>	<b>212</b>
7.1 Sanierung PAK-kontaminierter Altlasten.....	213
7.2 Stufenweise Erkundung und Analysenplanung.....	214
7.3 Festlegen der Sanierungsziele.....	215
7.4 Sanierungsverfahren .....	219
7.4.1 Sicherungsverfahren.....	219
7.4.2 Dekontaminationsverfahren .....	220
7.5 Offene Fragen.....	225
<b>8 LITERATUR .....</b>	<b>226</b>
<b>9 GESETZLICHE REGELUNGEN, VERORDNUNGEN UND RICHTLINIEN ZU PAK IN BÖDEN UND GRUNDWASSER.....</b>	<b>252</b>
9.1 Europäische Union.....	252
9.2 Bundesrepublik Deutschland.....	253
9.3 Länder .....	255
9.3.1 Baden-Württemberg .....	255
9.3.2 Übrige Bundesländer .....	256
9.4 Ausland .....	257
9.5 Sonstige.....	258

## Glossar

a	lat.: <i>annum</i> , Jahr
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ADI-Wert	engl.: Acceptable Daily Intake; akzeptierbare tägliche Aufnahmemenge
allg.	allgemein
anthropogen	durch den Menschen verursacht
aquatisch	im oder aus dem Wasser bestehend; wasserhaltig
atm.	Atmosphäre, nicht SI-gerechte Einheit zur Messung des Drucks; 1 atm = 101.325 Pa
BaP	Benzo[a]pyren
BAT	Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte
BCF	engl.: biological concentration factor, Biokonzentrationsfaktor
B-Wert	Belastungswert (Baden-Württemberg)
BEI	engl.: Biological Exposure Index, Biologische Arbeitsplatzexpositionsindex (ACGIH)
BOD	engl.: Biological Oxygen Demand, biologischer Sauerstoffbedarf
BZE-W	bundesweite Bodenzustanderhebung im Walde, durchgeführt zu Beginn der 1990er Jahre im Rahmen der Waldschadensforschung
bzw.	beziehungsweise
CAS	Chemical Abstracts Service, USA
cm	Zentimeter, 10 <sup>-2</sup> Meter
°C	Grad Celsius
d	lat.: <i>dies</i> , Tag
DC	Dünnschichtchromatographie
DGMK	Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.
DIN	Deutsches Institut für Normung, e.V.
DOC	Dissolved Organic Carbon
DTA-Wert	Duldbare Tägliche Aufnahme
DWEL	engl.: "Drinking Water Equivalent Level", Trinkwassermenge äquivalente Aufnahmemenge (US-EPA)
ECAO	Environmental Criteria and Assessment Office, Umweltkriterien- und Bewertungsabteilung der US-EPA
ecd, ECD	engl.: Electron Capture Detection, Elektroneneinfangdetektion
ECETOC	engl.: European Chemical Industry, Ecology & Toxicology Centre, Ökologisches und Toxikologisches Zentrum der Europäischen Chemischen Industrie (Brüssel)
EC <sub>50</sub>	die Konzentration, bei der 50 % der Versuchsorganismen einen Schädigungseffekt aufweisen

EEL	engl.: Environmental Exposure Level, nach in der Umwelt gemessenen Daten gemessenen oder geschätzte Aufnahmemenge
EG	Europäische Gemeinschaft, heute: Europäische Union
EKA	Expositionsäquivalente für krebserzeugende Arbeitsstoffe
engl.:	englisch
EPA-PAK	16 polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die bei der Analyse nach der "National Priority Pollutant List" der Vereinigten Staaten zu überprüfen sind: Naphthalin, Acenaphtylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthacen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Dibenz-[a,h]anthracen, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren
<i>et al.</i>	lat.: <i>et alii</i> , und andere
etc.	lat.: <i>et cetera</i> , und weitere
EU	Europäische Union
Exposition	Ausgesetztsein
E-Wert	Emissionswert; E <sub>max</sub> : maximal zulässiger Emissionswert
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
GEM	engl.: Genetically Engineered Microorganism, genetisch veränderte Mikroorganismen
gentoxisch	Schäden am Erbmateriale von Zellen verursachend
ggf.	gegebenenfalls
h	lat.: <i>hora</i> ; Stunde
Heterocyclus	ringförmiges Molekülsystem, in welchem eines oder mehrere Kohlenstoffatome durch andere Atome, z.B. Stickstoff- oder Schwefelatome ersetzt sind (N-PAK, S-PAK)
Hintergrundwerte	Istzustand der geogenen und ubiquitären anthropogenen Gehalte (nach LABO, 1995)
HPLC	engl.: High Pressure Liquid Chromatography, Hochdruckflüssigkeitschromatographie
H-Wert	Hintergrundwert
IARC	engl.: International Association for Research on Cancer, Internationale Vereinigung für Krebsforschung
i.d.R.	in der Regel
ISO	engl.: International Standardisation Organisation, Internationale Organisation für Standardisierung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	engl.: Intervention Value; Wert, bei dem Sanierungsmaßnahmen einzuleiten sind (Niederlande)
K <sub>H</sub>	Henrykonstante

K <sub>ow</sub>	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
k.A.	keine Angabe
karzinogen	krebsauslösend
kanzerogen	krebserzeugend
kg	Kilogramm, 1000 Gramm
kontaminiert	in Kontakt mit gesundheitsschädlichen Stoffen
l	Liter
LABO	Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAGA	Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
lat.	lateinisch
LAWA	Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LC <sub>50</sub>	Konzentration, bei der 50 % der Versuchsorganismen gestorben sind
LfU	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
log	Logarithmus zur Basis 10
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MCGL	engl.: Maximum Contaminant Level Goal, maximaler Kontaminationszielwert (US-EPA)
MCL	engl.: Maximum Contaminant Level, maximaler Kontaminationswert; soll möglichst nahe beim MCGL liegen
<i>meta</i>	Kennzeichnung der 1,3-Stellung von zwei Substituenten an einem Benzolring
mg	Milligramm, 10 <sup>-3</sup> Gramm
mm	Millimeter, 10 <sup>-3</sup> Meter
MRL-Wert	engl.: Minimal Risk Level, Konzentration/Aufnahmemenge von geringstem Risiko
MS(D)	Massenspektrometrie(-detektion)
MTEL	engl.: Maximum Tolerable Exposure Levels, maximal tolerierbare Aufnahmemenge
MU-BW	ehemaliges Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg; heute: Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg
mutagen	Gene verändernd
nd	engl.: not detectable, nicht nachweisbar
ng	Nanogramm, 10 <sup>-9</sup> Gramm
NG	Nachweisgrenze
NMR-Spektroskopie	engl.: Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz; spektroskopisches Verfahren zur Strukturaufklärung. Es beruht auf der Resonanz-Wechselwirkung zwischen Radiowellen (d.h. einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld) und bestimmten Atomkernen der zu untersuchenden Substanz, die sich in einem starken äußeren, homogenen Magnetfeld befindet
n.n.	nicht nachweisbar

NRW	Nordrhein-Westfalen
N-PAK	heterocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der mindestens ein Stickstoffatom im aromatischen System enthält
OERR	Office of Emergency and Remedial Response, Abteilung für Unfälle und Sanierungsmaßnahmen der US-EPA
OPPTS	engl.: Office of Pesticides, Pollution Prevention and Toxic Substances, Abteilung für Pestizide, Umweltverschmutzung und Giftstoffe der US-EPA
<i>ortho</i>	Kennzeichnung der 1,2-Stellung von zwei Substituenten an einem Benzolring
O-PAK	heterocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der mindestens ein Sauerstoffatom im aromatischen System enthält
Pa	Pascal, Einheit zur Messung des Drucks
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, engl.: polycyclic oder polynuclear aromatic hydrocarbons bzw. compounds, PAH bzw. PAC
PAK nach TVO	6 polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die nach der bundesdeutschen Trinkwasserverordnung (TVO) zu überprüfen sind: Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Fluoranthren
<i>para</i>	Kennzeichnung der 1,4-Stellung von zwei Substituenten an einem Benzolring
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PTWI	engl.: Provisionable Tolerable Weekly Intake; vorläufig tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge
P-Wert	Prüfwert; $P_{max}$ : Toleranzgrenze
Referenzwerte	aus Hintergrundwerten abgeleitete Werte für die Stoffkonzentration in nicht spezifisch belasteten Medien (z.B. allgemeine geogene und anthropogene Hintergrundgehalte des Bodens)
RfC	engl.: Reference Concentration, Referenzkonzentration (US-EPA)
RfD	engl.: Reference Dose, Referenzdosis (US-EPA)
RZ	Richtzahlen
s	Sekunde
s.	siehe
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
SRU	Sachverständigenrat für Umweltfragen der Bundesrepublik Deutschland

S-PAK	heterocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der mindestens ein Schwefelatom im aromatischen System enthält
TA	Technische Anleitung
TC	engl.: Technical Committee, Technisches Komitee
TDI-Wert	engl.: Tolerable Daily Intake, tolerierbare tägliche Aufnahmemenge
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktoren
teratogen	Mißbildungen verursachend
thermisch	durch, mit oder von Wärme
TLV	engl.: Threshold-Limit-Values; US-amerikanische Arbeitsplatz-Grenzwerte
TOC	engl.: Total Organic Carbon, Gesamtkohlenstoffgehalt (einer Probe)
Tracer	Markierungsstoff
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TRK	Technische Richtkonzentration
TS	Trockensubstanz
TV	engl.: Target Value, Zielwert (Niederlande)
TVO, TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TWA	engl.: Time Weighted Average
ubiquitär	in allen Umweltkompartimenten vorhanden
Umweltkompartiment	Boden, Wasser, Luft
UN	engl.: United Nations, Vereinte Nationen
USA	engl.: United States of America, Vereinigte Staaten von Amerika
(US-) EPA	engl.: United States Environmental Protection Agency, US-amerikanische Umweltbehörde
u.U.	unter Umständen
UV(D)	Ultraviolett (-detektor)
vgl.	vergleiche
VwV	Verwaltungsvorschrift
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
WFR	Wiederfindungsrate
WGK	Wassergüteklasse
WHO	engl.: World Health Organisation, Weltgesundheitsorganisation
z.B.	zum Beispiel
ZHK	zulässige Höchstkonzentration
µg	Mikrogramm, 10 <sup>-6</sup> Gramm
µl	Mikroliter, 10 <sup>-6</sup> Liter

# 1. Einleitung

Die Themen Bodenkontamination, Bodensanierung und Bodenschutz sind heute auch über das rein wissenschaftliche Interesse hinaus von großer Bedeutung. Gleichermaßen genießen sie wachsende Aufmerksamkeit in Industrie, Gesellschaft und Gesetzgebung. Altlasten ebenso wie die ubiquitäre permanente Belastung unserer Böden und Gewässer stellen ein hohes Gefährdungspotential für Ökosysteme dar.

Seit Blumer im Jahr 1961 mit Benzo[a]pyren erstmals einen potentiell karzinogenen polycyclischen Kohlenwasserstoff in Böden nachwies, ist das Interesse an dieser Stoffgruppe beständig gewachsen. Heute werden darüber hinaus auch zahlreiche weitere polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) analysiert und bewertet. PAK sind sowohl industriell hergestellt worden als auch unerwünschte Nebenprodukte von thermischen Prozessen. Eine besondere Bedeutung kommt ihnen zudem aufgrund ihrer ubiquitären Verbreitung zu, da zahlreiche Vertreter dieser Gruppe von Chemikalien ein hohes (öko-) toxisches Potential besitzen.

Im folgenden stehen das Stoffverhalten und die Ökotoxikologie von PAK im Mittelpunkt der Betrachtungen. Neben physikalischen Prozessen in der Umwelt, speziell im Boden, denen PAK ausgesetzt sind, werden insbesondere auch die Fähigkeiten von Mikroorganismen, natürliche und anthropogene PAK im Boden abzubauen erläutert sowie Hinweise auf moderne Technologien zur Bodensanierung gegeben.

## 1.1 PAK im Überblick

Die Stoffklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK, engl.: polycyclic oder polynuclear aromatic hydrocarbons bzw. compounds, PAH bzw. PAC) umfaßt eine Vielzahl organischer Substanzen, die biogen, geogen oder anthropogen synthetisiert werden (Fliegner und Reinirkens, 1993). Chemisch betrachtet handelt es sich um organische Kohlenwasserstoffverbindungen, die mindestens zwei kondensierte Benzolringe besitzen. Einzelne Wasserstoffatome können dabei durch funktionelle Gruppen substituiert sein. Auch entsprechende Heterocyclen werden zu den PAK gezählt; von besonderer Bedeutung sind stickstoff-, sauerstoff-, bzw. schwefelhaltige Aromaten (N-PAK, O-PAK bzw. S-PAK). Dabei ist in der Regel nur je ein C-Atom durch ein Heteroatom ersetzt (Nishioka *et al.*, 1986; Schmidt *et al.*, 1988). Es wurden aber auch gemischte S- und N-Aromaten gefunden.

Gemeinsam ist allen PAK eine mäßige bis sehr geringe Wasserlöslichkeit und eine meist hohe biologische Resistenz (vgl. Kapitel 2). Ihre umweltchemische Bedeutung liegt im krebserzeugenden (kanzerogenen), krebserlösenden (karzinogenen), Mißbildungen verursachenden (teratogenen) und anderwärts gentoxischen (mutagenen) Potential einiger Einzelsubstanzen, sowie in ihrer ubiquitären Verbreitung in allen Umweltkompartimenten (Fliegner und Reinirkens, 1993).

Die Analyse erfolgt in Deutschland entweder in Bezug auf die sechs PAK, die nach der Trinkwasserverordnung (TVO) von 1990 untersucht werden müssen, meist inzwischen jedoch nach EPA Methode 610, die 16 verschiedene Substanzen in die Untersuchung mit einbezieht (Tabelle 1-1):

Tabelle 1-1: PAK der "National Priority Pollutant List" der US-EPA (= "16 EPA-PAK")

Nr.	Name nach IUPAC <sup>1</sup>	Abkürzung	Molmasse
1	Naphthalin <sup>3</sup>	NAP	128
2	Acenaphthylen	ACY	154
3	Acenaphthen	ACE	154
4	Fluoren	FLO	166
5	Phenanthren <sup>3</sup>	PHE	178
6	Anthracen <sup>3</sup>	ANT	178
7	Fluoranthen <sup>2,3</sup>	FLU	202
8	Pyren	PYR	202
9	Benz[a]anthracen <sup>3</sup>	BaA	228
10	Chrysen <sup>3</sup>	CHR	228
11	Benzo[b]fluoranthen <sup>2</sup>	BbF	252
12	Benzo[k]fluoranthen <sup>2,3</sup>	BkF	252
13	Benzo[a]pyren <sup>2,3</sup>	BaP	252
14	Dibenz[ah]anthracen	DBahA	252
15	Benzo[ghi]perylen <sup>2,3</sup>	BghiP	276
16	Indeno[1,2,3-cd]pyren <sup>2,3</sup>	ID	276

Legende:

- 1) = International Union of Pure and Applied Chemistry
- 2) = sechs PAK der Trinkwasserverordnung 1990 der Bundesrepublik Deutschland
- 3) = 10 Leit-PAK des Leitfadens Bodensanierung der Niederlande

## 1.2 Quellen

Aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen in vielfältiger Weise bei natürlichen und industriellen Prozessen, zumeist durch die unvollständige Verbrennung organischer Substanzen. An kleinste Luftpartikel gebunden werden sie über weite Strecken über den Luftweg verbreitet und reichern sich in Böden oder Sedimenten an.

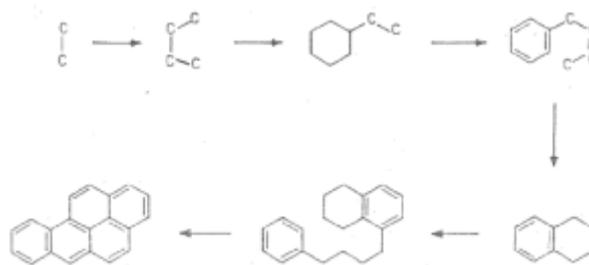
Erste Studien über die Verteilung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Umwelt gehen zurück auf das Jahr 1947, als erstmalig Chrysen im Boden nachgewiesen wurde. Bis Mitte der sechziger Jahre dieses Jahrhunderts waren 15 - 20 unsubstituierte Aromaten in der Umwelt nachgewiesen. Mit der Entwicklung moderner analytischer Methoden (Hochdruckflüssigkeitschromatographie = HPLC, Gaschromatographie/Massenspektrometrie = GC/MS) und Extraktionsverfahren können allerdings heute in einer einzigen Bodenprobe

bis zu über tausend aromatische Verbindungen isoliert und nachgewiesen werden (Alef, 1994b).

### 1.2.1 Entstehungsmechanismen

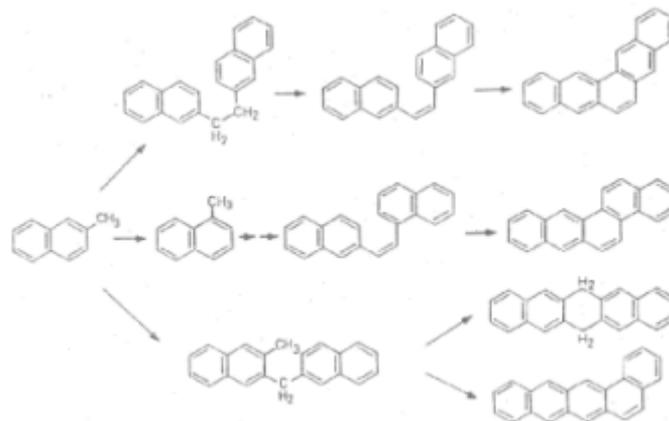
PAK entstehen bei der thermischen Zersetzung von Kohle, Zellulose, Tabak und verschiedenen Kunststoffmaterialien unter pyrolytischen Bedingungen, d.h. unter Sauerstoffmangel. Auch bei guter Sauerstoffversorgung findet nicht immer eine vollständige Verbrennung des organischen Materials zu  $\text{CO}_2$  statt (Grimmer, 1983).

Die Bildung der PAK verläuft zumeist über Radikale, die sich bei hohen Temperaturen rasch zusammenfügen. Diese hochreaktiven Übergangsspezies werden stabilisiert durch Ring-schluß, Kondensation, Dehydrierung, Diels-Alder-Reaktionen und andere Reaktionsmechanismen. Abbildung 1-1 zeigt einen möglichen Entstehungsmechanismus von Benzo[a]pyren, welches häufig als Indikatorsubstanz analysiert wird (Zander, 1980):



**Abbildung 1-1: Vorschlag zum Entstehungsmechanismus von Benzo[a]pyren bei Verbrennungsprozessen (Zander, 1980)**

Liegen im Brennstoff bereits aromatische Systeme vor, so können diese als Vorläufer für höherkondensierte PAK dienen (Abbildung 1-2).



**Abbildung 1-2: Bildung von höherkondensierten PAK aus kleineren Vorläufern (Zander, 1980)**

Kohle enthält neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch bedeutende Mengen an Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Die Mengen dieser Elemente schwanken allerdings stark je nach Herkunftsort der Kohle. Unter pyrolytischen Bedingungen, d.h. bei Verbrennungsprozessen, die unter Sauerstoffmangel stattfinden, entstehen daher auch heterocyclische Aromaten. Heterocyclische N-, O-, und S-PAK sind demnach typische Verbindungen für die Pyrolyse stickstoff- und schwefelhaltiger C-Quellen. Obwohl sie hauptsächlich bei der Kohleverbrennung entstehen, sind sie jedoch keine reinen Kohletracer, da sie auch aus der Verbrennung anderer Stoffe (z.B. Kunststoffe, Erdgas) hervorgehen können.

### 1.2.2 Natürliche Quellen

Die meisten natürlichen Verbrennungsprozesse laufen unter Sauerstoffmangel ab und begünstigen daher die Bildung von PAK. Als wichtigste natürliche Quellen für die Entstehung von PAK sind zu nennen:

- Vulkanausbrüche, bei denen größere Mengen an Erdgas und Erdöl freigesetzt werden (IARC, 1983, nach Ilnitsky *et al.*, 1977)
- Eruptionen der Tiefseeergräben,
- Gewitter (N-PAK bei Blitzen)
- Wald- und Steppenbrände (Freeman und Cattell, 1990, McMahon und Tsoukalas, 1978),
- Inkohlung (engl.: carbonisation) von organischem Material (unter Luftabschluss, bei hohen Drücken) innerhalb von geologischen Zeiträumen als geochemischer Prozeß,
- in geringem Umfang auch Synthese durch biochemische Prozesse bei Mikroorganismen (Hase und Hites, 1976) und Pflanzen (Gibson, 1976),
- vereinzelt zudem mineralische PAK-Verbindungen (Curtesit, Idrialit, Pendletonit) in der Nähe von Quecksilbererzen und heißen Quellen (Blumer, 1975); auch im Weltraum wurden PAK nachgewiesen (Szczepanski und Vala, 1993).

### 1.2.3 Anthropogene Quellen

Bestand vormals ein Fließgleichgewicht zwischen der natürlich produzierten Menge an PAK und ihrem Abbau, so dominierten seit Beginn der Industrialisierung im 20. Jahrhundert anthropogene Quellen bei weitem über die Menge an PAK, die auf natürliche Weise abgebaut werden können (Sims und Overcash, 1983). Wenige PAK werden dabei im Labormaßstab direkt synthetisiert und meist als analytische Standards verwendet (Bjorseth und Ramdahl, 1985). Unter Vernachlässigung dieser Mengen bilden unvollständige Verbrennungs- bzw. Pyrolyseprozesse (Hausbrand, Abgase aus Verkehr, Industrie und Gewerbe) sowie partikuläre Einträge aus Aschen oder Reifenabrieb die wichtigsten anthropogenen PAK-Quellen für die ubiquitäre Belastung der Böden (Fliegner und Reinirkens, 1993).

Der produzierten PAK-Menge nach die bedeutendsten anthropogenen Quellen sind:

- Aluminium- und Stahlverhüttung durch die entstehenden Teere,

- fossile Energieträger (Kohle, Erdöl, Erdgas und ihre industrielle Raffinierung und Weiterverarbeitung),
- Hausbrand und Verbrennung von Gartenabfällen,
- Creosote, Teere, Pech und Asphalt (Bitumen), deren Produktionsprozesse und Anwendungen,
- Verbrennungsmotoren, insbesondere von Automobilen (Nitro-PAK),
- Müllverbrennung (Kunststoffe),
- Tabakrauch.

Zum Vergleich der Bedeutung unterschiedlicher Emittentengruppen, die für die atmosphärische PAK-Belastung verantwortlich gemacht werden, sei folgende Abschätzung aus den Vereinigten Staaten herangezogen, die sich an der spezifischen Verteilung bestimmter PAK-Muster orientiert (Tabelle 1-2):

**Tabelle 1-2: Quellen atmosphärischen PAK-Eintrags in den Vereinigten Staaten (nach Benner et al., 1989)**

Quellen atmosphärischen PAK-Eintrags	Prozentualer Anteil am Gesamteintrag
Kraftfahrzeuge	35
Aluminiumherstellung	17
Waldbrände	17
Hausfeuerungsanlagen	12
Kohleproduktion	11
Energiegewinnung	6
Müllverbrennung	3

Die Gesamtemissionen an PAK in der BRD (West) wurden auf insgesamt 500-1000 t/a geschätzt (Vogl *et al.*, 1995). Hinzu kommt regionaler Eintrag über Oberflächenwasser bei Überschwemmungen und das Ein- bzw. Aufbringen von Klärschlämmen und Kompost (Fliegner und Reinirkens, 1993).

Von diesen Arten des Eintrags in die Luft und dessen Transport sind direkte Ablagerungen zu trennen, wie sie von Produktionsrückständen des Steinkohlebergbaus, von Kokereien, Gaswerken oder petrochemischen Betrieben vorkommen (Fliegner und Reinirkens, 1993), die sowohl auf dem jeweiligen Betriebsgelände als auch auf Deponien für PAK-belastete Altstoffe beträchtliche Kontaminationen hervorgerufen haben. Es handelt sich dabei um Grundstücke stillgelegter Anlagen zur Produktion oder Lagerung von Mineralöl-, Teeröl- und Kohleprodukten. Dazu gehören Tanklager, Raffinerien, Destillationsbetriebe und Tankstellen ebenso wie beispielsweise Betriebe der Ölvergütung in der Stahlverarbeitung und Imprägnieranstalten (Heckemanns, 1994). Zu den dort befindlichen emissionsverdächtigen Anlagen zählen beispielsweise die Prozeßfelder, Tanks, Verlade-

und Transport- oder Destillationsseinrichtung einer Raffinerie, die Teerdruckschneider, Gaswäscher und Benzol-/Ammoniakwäscher der Kokerei-Nebengewinnung.

Von besonderem Interesse sind im Rahmen dieser Studie die ehemaligen Stadtgaswerke. 1798 wurde in Edinburgh, Schottland, der Einsatz von Kohlegas zur Straßen- und Wohnungsbeleuchtung demonstriert (Berkowitz, 1985). 1830 wurde die erste englische Teerdestillation in Betrieb genommen, 1860 folgte durch Rütgers die erste deutsche Destillation in Erkner bei Berlin (Collin, 1965).

Nach dem zweiten Weltkrieg verlor die Kohlevergasung durch den zunehmenden Einsatz von Erdöl und Erdgas an Bedeutung. 1953 waren im Bundesgebiet 263 Anlagen mit eigener Gaserzeugung in Betrieb, 1958 noch 236, und bis 1983 hatte das letzte Gaswerk seinen Betrieb eingestellt (Anonymus, 1986). Ähnlich verlief die Entwicklung für die technisch verwandten Kokereien (Abbildung 1-3, Tabelle 1-3).

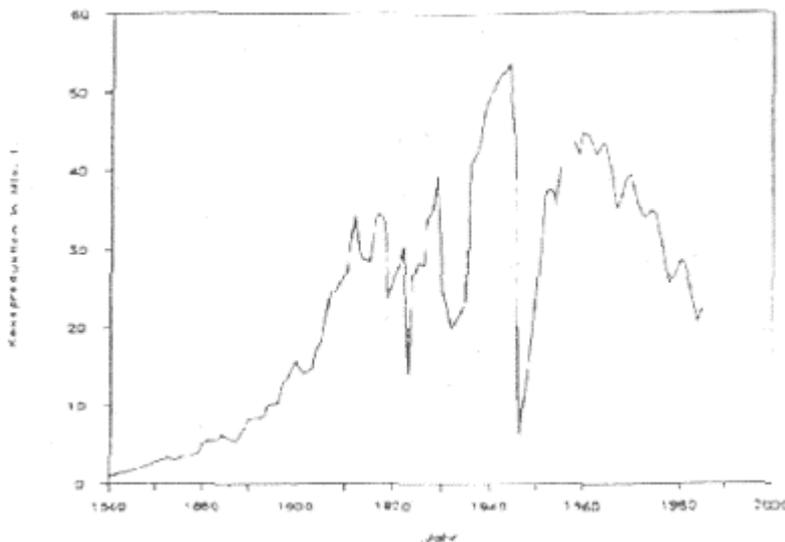


Abbildung 1-1: Kokserzeugung in Deutschland (Richter *et al.*, 1988)

Tabelle 1-3: Anzahl der in Betrieb befindlichen Kokereien (nach Anonymus, 1986)

Art der Kokereien	Anzahl 1953	Anzahl 1984
Zechenkokereien	68	13
Hüttenkokereien	11	7

Die heute noch bei auf Steinkohle basierenden Prozessen anfallenden Teere sind hochkomplexe Gemische aus Kohlenwasserstoffen, phenolischen Substanzen, sowie Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelheterocyclen mit entsprechend unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften. Mehr als 400 Einzelsubstanzen wurden bislang identifiziert und ihre Gesamtzahl wird auf rund 10.000 geschätzt (IARC, 1985).

Tabelle 1-4 gibt geschätzte Produktionsmengen von Rohteer an. Die Teerproduktion ist dabei eng mit der Stahlproduktion verknüpft, weil der größte Anteil des Rohteeres aus der Verkokung stammt. In den USA und den westeuropäischen Industrienationen hat daher die Teerproduktion abgenommen, dagegen in Asien, Südamerika und Australien zugenommen (IARC, 1985).

**Tabelle 1-4: Geschätzte Produktionsmengen an Rohteer in Tausend Tonnen (nach IARC, 1985)**

Land	Produktions- menge (in 1000 Tonnen)		
	1975	1980	1981
Benelux-Staaten	390	280	240
Bundesrepublik Deutschland (alte Bundesländer)	1350	1120	1089
Deutsche Demokratische Republik (neue Bundesländer)	1000	-	-
Frankreich	460	430	426
Großbritannien	719	450	403
Italien	300	308	298
Japan	2000	-	-
Kanada	-	-	223
Polen	760	-	-
frühere Sowjetunion	3500	-	-
Spanien	200	163	162
Südafrika	-	382	292
frühere Tschechoslowakei	250	-	-
Vereinigte Staaten	-	2375	-

Der Steinkohlen-Rohteer wird in der Bundesrepublik Deutschland destillativ aufgetrennt in die Fraktionen Leichtöl, Carbolöl, Naphthalinöl, Waschöl, Anthracenöl und Normalpech als Destillationsrückstand. Diese Fraktionen finden entweder unmittelbar oder nach entsprechender Aufarbeitung verschiedene Verwendungszwecke. Dazu gehören der Einsatz als Elektroden- oder Hartpeche, Herstellung von Korrosionsschutzmitteln, Bindemitteln, aber auch Straßenteeren, Dachbahnteeren, Lacken und Farben. Nicht selten wird in der Analytik Teer als Matrix herangezogen, um die Leistungsfähigkeit eines Analysenganges oder chromatographischen Verfahrens zu demonstrieren.

Eine Vielzahl wichtiger aromatischer Kohlenwasserstoffe wird durch Kristallisation der Destillatfraktionen gewonnen, z.B. Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren und Anthracen (Lehmann *et al.*, 1984). Nur wenige im Steinkohlenteer enthaltenen PAK liegen in Konzentrationen über

1 % (Gew.) vor: Naphthalin (ca. 10 %), Phenanthren (ca. 5 %), Fluoranthen (ca. 3 %), Pyren, Fluoren, Acenaphthylen (jeweils ca. 2 %), Anthracen (ca. 1,5 %) und Chrysen (ca. 1 %) (Zander, 1995).

Aufgrund der großen Anzahl der PAK im Teer sind quantitative Bestimmungen sehr aufwendig und in der Literatur selten zu finden. Für Monitoring-Zwecke (technische Überwachung) beschränkt man sich auf die Analyse von nur wenigen, meist unsubstituierten PAK. Ausgewählt werden häufig die Hauptbestandteile (Naphthalin, Anthracen, Fluoranthen), oder karzinogene PAK (insbesondere Benzo[a]pyren).

Die wichtigsten Teere sind:

Kohleteer, allgemein :

CAS-Nummer: 8007-45-2

CAS-Name Coal tar

Hochtemperaturteer:

CAS-Nummer: 65996-89-6

CAS-Name Tar, coal, high-temp.

Niedrigtemperaturteer:

CAS-Nummer: 65996-90-9

CAS-Name Tar, coal, low-temp.

Aufschluß über Eigenschaften und chemische Zusammensetzung von Steinkohlenteeren und ihren Destillationsprodukten geben Tabelle 1-5 und Tabelle 1-6:

**Tabelle 1-5: Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedener Steinkohlenteere (nach Collin, 1965)**

	Kokereiteere	Gaswerksteere	Gaswerksteere	Schwelteere
		Horizontalretortenteere	Vertikalretortenteere	
Dichte bei 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1,14-1,25	1,15-1,33	1,07-1,16	0,96-1,14
Naphthalin (%)	5-15	3-8	0-4	0-2
Saure Öle (Phenole) (%)	0,5-5	0,5-4	5-11	10-45
Feste Paraffine (%)	0-Spuren	0-Spuren	0-5	3-15
Verkokungsrückstand (%)	12-40	15-40	15-30	5-15
Benzol-Unlösliche (%)	2-20	20-45	2-8	0,5-10
Asche (%)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1,5
Wasser (%)	<5	< 5	< 5	< 5
Siedeanalyse: (%)				
Leichtöl bis 180°C (%)	0,2-2	1-4	1-4	0-12
Mittelöl 180-230°C (%)	3-10	6-9	8-12	2-23
Schweröl 230-270°C (%)	7-15	9-12	11-13	8-22
270-300°C (%)	3-7	3-5	6-8	5-10
300°C bis Pech (%)	12-30	9-13	7-15	10-30
Pech E.P. 67°C (%)	45-65	55-70	50-60	30-50

Tabelle 1-6: Hauptdestillationsfraktionen und Rückstände von Teer (nach IARC, 1985)

## A. Produkte aus Hochtemperaturteeren (&gt; 700 °C)

Name nach Chemical Abstracts	CAS Registrier-nummer	Temperaturintervall bei Destillation (°C)	Hauptbestandteile
Leichtöl/ „Overheads“	65996-78-3	< 180	hauptsächlich Toluol, Xylole, Benzole und Indeno-Naphtha
Carbol-Öl		180-205	hauptsächlich höhere Alkylbenzole, Phenole und Alkylphenole, Inden, Xylole und Naphthalin
Naphthalin-Öl		200-230	hauptsächl. Naphthalin, Methylnaphthalin und geringere Anteile an Alkylbenzolen, Thionaphthalin und Alkylphenolen; normalerweise alkalisch gewaschen, um die Säuren zu gewinnen; reines Naphthalin kann auch durch Auskristallisieren und Zentrifugieren gewonnen werden
Creosot/ Waschöl	801-58-9	230-290	hauptsächlich Alkyl-naphthaline, Naphthalin, Diphenylacenaphthen, Fluoren und geringere Anteile an höheren Phenolen
Leichtes Anthracen-Öl		260-310	hauptsächlich Anthracen, Phenanthren und Carbazol, mit geringen Anteilen an Fluoren und Pyren; eine anthracenreiche Fraktion kann durch Kristallisation und Zentrifugation gewonnen werden
Schweres Anthracen-Öl/ „Base oil“		> 310	hauptsächlich polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe höheren Molekulargewichts
Mittleres Weich-Pech	65996-93-2	Rest	40-50 % PAK mit 4 bis 7 Ringen

## B. Produkte aus Niedrigtemperaturteeren (&lt; 700 °C)

Name nach Chemical Abstracts	CAS Registrier-nummer	Temperaturintervall bei Destillation (°C)	Hauptbestandteile
Leichtöl		90-160	vorwiegend C <sub>6</sub> bis C <sub>10</sub> -Kohlenwasserstoffe
Mittelöl		160-240	vorwiegend Phenole, Kohlenwasserstoffe und aromatische Nitrobasen
Schwer-/Wachs-öl		240-360/ 235-450	beide enthalten Kohlenwasserstoffe, Schweröl und Phenole
Pech		Rest	grundsätzlich PAK und Phenole

Die Substanzen Naphthalin, Anthracen, Pyren, Phenanthren, Indol und Carbazol werden zwar industriell in großen Mengen dargestellt, werden jedoch aus Teeren gewonnen, die ihrerseits Rückstände aus Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen sind.

Teere, die bei der Produktion von Stadtgas ständig anfielen, wurden oft nur als lästige Nebenprodukte betrachtet. Man entsorgte sie durch Lagerung in unbefestigten oder befestigten Gruben und Terrainmulden oder Verpressung ins Erdreich durch Injektionsbrunnen. Selbst nachdem Steinkohlenteer zunehmend als Rohstoff für die chemische Industrie diente, waren derartige Methoden für die schwerverkäuflichen Fraktionen der Steinkohledestillation weiterhin verbreitet.

Die Teere versickerten häufig noch während der Produktionszeiträume kontinuierlich ins Erdreich. Zu weiteren schwerwiegenden Verunreinigungen kam es nicht selten bei der Einstellung der Produktion. Bei Abriß oder Umbau der Betriebsgebäude wurden häufig die in den Anlagen verbleibenden Teermassen großflächig über das gesamte Gelände verteilt. Die nur wenig befestigten Teergruben hielten der mechanischen Beanspruchung nicht stand oder wurden sogar gesprengt (Kircher und Plümmen, 1988). Da Gaswerke strategische Ziele von Bombenangriffen bildeten, entstanden darüberhinaus weitere Bodenkontaminationen aufgrund von Kriegsschäden. Zudem verursachten Bauarbeiten auf aufgelassenem Gelände einen vermehrten Eintrag von PAK ins Grundwasser, wenn dabei nicht kartierte Teergruben oder Leitungen beschädigt wurden. Viele dieser Altlasten sind bis heute nicht bekannt (Fliegner und Reinirkens, 1993).

### 1.3 Senken

PAK werden dem Stoffkreislauf durch physikalische und biologische Prozesse entzogen. Zu diesen Prozessen zählen:

- Sedimentation (Jones *et al.*, 1989; Gschwend und Hites, 1981; Matzner *et al.*, 1981),
- photolytischer Abbau,
- Metabolismus durch Pflanzen (u.a. Einbau in die Zellstrukturen),
- Metabolismus durch Tiere und Mikroorganismen.

Über die Quantifizierung dieser Prozesse in Form von Stoffbilanzen ist bisher nichts bekannt. Offenbar reichern sich jedoch die PAK in Böden und Sedimenten in zunehmendem Maße an (Jones *et al.*, 1989; Gschwend und Hites, 1981).

## 1.4 Vorkommen in der Umwelt, ausgewählte Umweltkonzentrationen

Wie viele organische Umweltchemikalien sind auch PAK in der Umwelt ubiquitär vorhanden (Fliegner und Reinirkens, 1993). Der Eintrag in die Umwelt erfolgt beständig durch die genannten unvollständigen Verbrennungsprozesse und ihre Rückstände. Dabei ist eine enge Korrelation zwischen Industrialisierungsgrad und der Konzentrationshöhe von PAK in der Umwelt festzustellen (Fliegner und Reinirkens, 1993; IARC, 1983).

PAK wurden bereits in zahlreichen Umweltmedien nachgewiesen. Dazu gehören

- Atmosphäre (z.B. Mücke *et al.*, 1991; Grimmer, 1983),
- aquatische Systeme (z.B. Starke *et al.*, 1991; Readmann *et al.*, 1984; Hellmann, 1982, Borneff und Kunte, 1963),
- Böden (z.B. LfU, 1996; Hofmann-Kamensky, 1993; Bayerisches Geologisches Landesamt 1993; Tebaay *et al.*, 1993a und 1993b; Crößmann, 1992; Hembrock-Heger und König, 1990; Wild, 1990; Jones *et al.*, 1989; Ellwardt, 1976; Borneff und Kunte, 1963; Blumer, 1961),
- Klärschlamm (z.B. Starke *et al.*, 1991; Grimmer *et al.*, 1980),
- Straßenuntergrund (z.B. Münch, 1991),
- Pflanzen und Transferprozesse (z.B. Preußner *et al.*, 1993; Crößmann, 1992; Hembrock-Heger und König, 1990),

Exposition für den Menschen ist nach zahlreichen Studien vor allem gegeben durch direktes Inhalieren von Tabakrauch oder anderweitig kontaminierter Luft, sowie durch die Aufnahme kontaminierter Nahrung (insbesondere wenn gebraten oder gegrillt) und Getränke und Hautkontakt zu Ruß, Teeren und Ölen (IARC, 1983).

### 1.4.1 Hintergrundkonzentrationen in Böden

Hintergrundwerte als Konzentrationsangaben spiegeln die naturbedingte bzw. allgemein vorhandene anthropogene Zusatzbelastung der Böden wider. Die PAK-Gehalte in humosen Oberböden schwanken zwischen  $< 0,5$  mg/kg bzw.  $< 1$  mg/kg in „unbelasteten“ Ackerböden (Jones *et al.*, 1989; Joneck und Prinz, 1994) und mehreren mg/kg, z.B. in belasteten Auenböden (Tebaay *et al.*, 1993a und 1993b) und Waldstandorten in belasteten Regionen (Hofmann-Kamensky, 1993); in Auflagehorizonten emittentennaher Waldstandorte wurden bis zu 200 mg/kg gemessen (Wilcke, 1996). Dies schließt punktuelle Belastungsschwerpunkte - z.B. durch PAK-kontaminierte Altstandorte von Produktionsstätten - aus. Die in diesen Böden gemessenen PAK-Konzentrationen liegen in der Regel bedeutend über den Hintergrundwerten, die durch die ubiquitären Immissionen gemessen werden. Für bestimmte Fragestellungen und konkrete Einzelsituationen können die ermittelten Hintergrundwerte als Referenzwerte herangezogen werden (LABO, 1995).

### 1.4.1.1 Definitionen

Die „Einheitlichen Bewertungsgrundsätze zu vorhandenen Bodenverunreinigungen/Altlasten“ der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), der Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) und der Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) vom Mai 1993 definiert „Referenz- bzw. Hintergrundwerte“ angelehnt an die Definition des Sachverständigenrates für Umweltfragen (SRU) folgendermaßen: „Referenz- bzw. Hintergrundwerte sind Werte für die Stoffkonzentration in nicht spezifisch belasteten Medien (z.B. allgemeine geogene und anthropogene Hintergrundgehalte des Bodens).

Besonders hilfreich sind statistisch ermittelte Hintergrundwerte, die lokal, regional oder überregional die geogene und allgemeine anthropogene Belastung des Bodens, des Grundwassers usw., wiedergeben. Diese allgemeine Definition ergänzend geben Referenz- und Hintergrundgehalte für Böden (i.S. von „geogenem Grundgehalt“) als „empirische Befunde (...) die naturbedingten Hintergrundgehalte sowie die allgemein vorhandene anthropogene Zusatzbelastung an. (...). Wegen starker räumlicher Variationen sind in der Regel regionale Differenzierungen erforderlich und in bestimmten Gebieten kann eine gesonderte Darstellung der natürlichen Grundgehalte hilfreich sein. Zusätzlich kann eine Differenzierung nach Bodennutzungen oder -horizonten erforderlich sein, da die Konzentration und Verteilung von Schadstoffen in den wirkungsrelevanten Bodenhorizonten in starkem Maße von der Bodenart und der Nutzung beeinflusst wird“ (LABO/LAGA/LAWA, 1993, zit. nach LABO, 1995, S. 7-8).

Die LABO (1995) unterscheidet zwischen

- **geogenem Grundgehalt** eines Bodens als „Stoffbestand eines Bodens, der sich aus dem Ausgangsgestein (lithogener Anteil), ggfs. Vererzungen (chalkogener Anteil) und der durch pedogenetische Prozesse beeinflussten Umverteilung (Anreicherung oder Verarmung) von Stoffen im Boden ergibt“ (zit. nach LABO, 1995, S. 9)
- **Hintergrundgehalt** eines Bodens, der sich zusammensetzt „aus dem geogenen Grundgehalt eines Bodens und der ubiquitären Stoffverteilung als Folge diffuser Einträge in den Boden“ (zit. nach LABO, 1995, S. 9).

**Hintergrundwerte** sind nach LABO (1995) zusammengefaßt der „Istzustand der geogenen und ubiquitären anthropogenen Gehalte“ (zit. nach LABO, 1995, S. 8) und geben damit „repräsentative Werte für allgemein verbreitete Hintergrundgehalte eines Stoffes oder einer Stoffgruppe in Böden“ an (zit. nach LABO, 1995, S. 10). Die Bezeichnung entspricht auch der Verwendung des englischen Begriffes „background (level)“ (LABO, 1995).

**Referenzwerte** sind demgegenüber eine Interpretation des verfügbaren Datenmaterials zu Hintergrundwerten. Sie können in Bezug auf eine bestimmte Fragestellung aus den Hintergrundwerten abgeleitet und in spezifischer Form ausgewertet werden.

Umweltrelevant ist dabei vor allem die PAK-Kontamination über die Atmosphäre sowie ihr Eintrag und demzufolge ihre Anreicherung in Böden. Vor allem in Oberböden kann eine bedeutende Anreicherung von PAK stattfinden. Dies gilt insbesondere in Wäldern und Rabatten als eine Folge der Filterwirkung (Wilcke, 1996; Joneck und Prinz, 1994; Fliegner und Reinirgens, 1993).

### 1.4.1.3 Untersuchungen im Ausland

Systematische Untersuchungen von Böden und Sedimenten in Europa (Jones *et al.*, 1989) und Kanada (Smith and Levy, 1990) ergaben zudem jeweils wachsende PAK-Konzentrationen im Verlaufe des letzten Jahrhunderts. Untersuchungen von Böden in England, die über 100 Jahre landwirtschaftlich genutzt wurden, zeigten PAK-Einträge von 4,56 mg/m<sup>3</sup> im Jahr (Jones *et al.*, 1989). Die Untersuchungen belegen, daß in den untersuchten Böden seit 1920 die PAK-Gehalte deutlich um das vier- bis fünffache zunahmen.

Vogt *et al.* (1987) analysierten einige Bodenproben in den Vereinigten Staaten und erhielten folgende Ergebnisse:

**Tabelle 1-7: Durchschnittliche Konzentration individueller PAK in ng/g (nach Vogt *et al.*, 1987)**

PAK	Kontaminierter Boden	Unkontaminierter Boden
Naphthalin	48,3	46,2
Acenaphthalin	53,6	1,7
Fluoren	80,2	n.d.
Phenanthren	352,9	30,0
Fluoranthren	572,7	22,3
Pyren	459,1	19,7
Chrysen/Triphenylen	993,8	38,3
Benzo[a]pyren	321,0	14,5

n.d. = nicht detektierbar

Die kontaminierten Proben stammten aus der Nähe von Aluminium- und Eisensilikatwerken; die Konzentrationen an PAK liegen deutlich über den in Europa gefundenen Hintergrundkonzentrationen (Vogt *et al.*, 1987).

### 1.4.1.4 Untersuchungen in Deutschland

In Deutschland hat sich die Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) um eine umfassende Bestandsaufnahmen der repräsentativen, empirischen Untersuchungen von Stoffgehalten in Böden bemüht. Die dabei ermittelten Hintergrundwerte geben großräumigen Überblick über die Belastungssituation, besitzen allerdings kleinräumig noch keine ausreichende Repräsentativität. Probleme bestehen in der Vollständigkeit der durch Daten abgedeckten Verhältnisse ebenso, wie in der bisher noch nicht ausreichend standardisierten Erhebung des Datenmaterials (LABO, 1995). Die LABO differenziert für organische Stoffe in Böden die Hintergrundwerte nach Nutzung (Horizonten) und siedlungsstrukturellem Gebiets-

typ. Da die Datenkollektive üblicherweise nicht normalverteilt sind, werden nach Möglichkeit Angaben zum 50. Perzentil (Median) und 90. Perzentil gemacht (LABO, 1995).

Die Werte wurden länderspezifisch erhoben und liegen in unterschiedlicher Qualität und Quantität vor, weshalb eine statistische Verrechnung im Sinne von länderübergreifenden Werten nicht sinnvoll erscheint. Allerdings können die Hintergrundwerte zur Herleitung von Referenzwerten für regional oder auch bundesweit relevante Fragestellungen verwendet werden. Diese Referenzwerte sollten sich dabei den jeweiligen fachlichen Anforderungen (z.B. in Form von Verordnungen und Richtlinien) sowie den spezifischen regionalen Gegebenheiten orientieren (LABO, 1995).

In "unbelasteten" Ackerböden Deutschlands liegen die Konzentrationen i.d.R. unter 1 mg/kg Trockensubstanz. In der Nähe von Emittenten wird dieser Wert jedoch mitunter sehr deutlich überschritten (Tebaay *et al.*, 1991). Eine Zusammenstellung der Werte einiger PAK bieten Fliegner und Reinirkens in folgender Tabelle 1-8. Die Referenzwerte wurden von Tebaay *et al.* (1993a) aus ihren Untersuchungen abgeleitet.

**Tabelle 1-8: PAK-Hintergrundgehalte in mg/kg in Böden nach verschiedenen Autoren (nach Fliegner und Reinirkens, 1993)**

Art der Bewirtschaftung	Region	Fluoranthren	Benz[a]anthracen	Benzo[b]fluoranthren	Benzo[k]fluoranthren	Benzo[a]pyren	Benzo[ghi]perylen
Acker-/Dauergrünland, Wald/Forst; (Referenzwerte nach Tebaay <i>et al.</i> , 1993a)	nicht regionalisiert	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
landwirtschaftlich genutzte Flächen in ländlichen Bereichen und in Großstadtrandgebieten in NRW (König <i>et al.</i> , 1991)		< 0,3	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	< 0,2
Ackerland (Späte und Werner, 1991)	ländl. Gebiete	0,06	k.A.	k.A.	k.A.	0,025	k.A.
	Großstadtrand	0,06	k.A.	k.A.	k.A.	0,025	k.A.
	Großstadt	-	k.A.	k.A.	k.A.	-	k.A.
Grünland (Späte und Werner, 1991)	ländl. Gebiete	0,71	k.A.	k.A.	k.A.	0,09	k.A.
	Großstadtrand	0,85	k.A.	k.A.	k.A.	0,41	k.A.
	Großstadt	1,55	k.A.	k.A.	k.A.	0,77	k.A.
Kleingärten (Späte und Werner, 1991)	ländl. Gebiete	-	k.A.	k.A.	k.A.	0,08	k.A.
	Großstadtrand	0,46	k.A.	k.A.	k.A.	0,19	k.A.
	Großstadt	2,20	k.A.	k.A.	k.A.	0,88	k.A.
Ackerland (Crößmann, 1992)	ländl. Raum	0,22	k.A.	k.A.	k.A.	0,06	k.A.
	Randzone Ballungsraum	0,31	k.A.	k.A.	k.A.	0,11	k.A.
	Ballungsraum (Ruhegebiet)	0,74	k.A.	k.A.	k.A.	0,21	k.A.
Kleingärten (Crößmann, 1992)	ländl. Raum	0,17	k.A.	k.A.	k.A.	0,07	k.A.
	Randzone Ballungsraum	0,69	k.A.	k.A.	k.A.	0,25	k.A.
	Ballungsraum (Ruhegebiet)	1,27	k.A.	k.A.	k.A.	0,68	k.A.

**Anmerkung:** Die Konzentrationsangaben bei Späte und Werner (1991) sowie bei Crößmann (1992) geben die Mediane der ermittelten Datenkollektive wieder.

Zudem wurde im Rahmen der bundesweiten Bodenzustanderhebung im Walde (BZE-W) im Rahmen der Waldschadensforschung an 62 ausgewählten Waldstandorten (alte Bundeslän-

der) neben einigen Schwermetallen (Cadmium, Blei, Kupfer und Zink) auch Benzo[a]pyren als Leitsubstanz für organische Schadstoffe untersucht (Bachmann *et al.*, 1994; LABO, 1995). Das Ergebnis umfaßt horizont- und tiefenstufenspezifische Einzelwerte sowie eine Auswertung nach Perzentilwerten:

**Tabelle 1-9: Hintergrundwerte an Benzo[a]pyren in Waldböden (nach LABO,1995)**

Bodenhorizont	Anzahl der Proben	Konzentration an Benzo[a]pyren in mg/kg Boden
<b>Wald Oberboden, Typ O</b>		
50. Perzentil	62	0,024
90. Perzentil	62	0,127
<b>Wald Auflage, Typ O</b>		
50. Perzentil	60	0,120
90. Perzentil	60	0,608

#### 1.4.1.4 Untersuchungen der Bundesländer

Die Länder Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen führten Untersuchungen zur PAK-Hintergrundbelastung von Böden durch. Die Analyse bezog sich jeweils auf die sechs nach der Trinkwasserverordnung von 1990 zu untersuchenden PAK bzw. eine erweiterte Liste nach der "Pollutant Priority List" der Umweltbehörde der Vereinigten Staaten (US Environmental Protection Agency, US-EPA).

Daneben wurden durch die Landesanstalt für Landschaftsentwicklung und Forstplanung Nordrhein-Westfalen (LÖLF, 1992) Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen zusammengefaßt zu einem Band „Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden NRW“. Ziel war die Ableitung von Prüfwerten zur Beurteilung von Altlasten und flächenhaften Bodenbelastungen.

Aus den neuen Bundesländern liegen bisher keine Daten zu Hintergrundgehalten an PAK vor; die umfangreichen „Systematischen Bodenuntersuchungen der DDR“ des Agrochemischen Untersuchungs- und Beratungsdienst der DDR (ACUB) beziehen sich nur auf Schwermetallgehalte in landwirtschaftlichen Nutzflächen.

In **Baden-Württemberg** führt die Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) Bodendauerbeobachtungen von organischen Schadstoffen - darunter die 16 PAK nach der US Environmental Protection Agency - an landesweit 151 Standorten durch. Die Ergebnisse sind aufgeschlüsselt nach unterschiedlicher Nutzung (Wald, Grünland, Acker) und Bodentiefe (Auflage, Oberböden, Unterböden, Untergrund). Die Daten werden durch den Zentralen Fachdienst Wasser-Boden-Abfall-Altlasten in einem Bodenzustandskataster im Rahmen der Materialien zum Bodenschutz zur Verfügung gestellt (Tabelle 1-10, nach LfU, 1996):

**Tabelle 1-10: Gehalte an 16 PAK nach US-EPA in den Böden des Bodenmeßnetzes Baden-Württembergs; statistische Kenngrößen der Verteilungskurve untergliedert nach Tiefe und Nutzung; Angaben in µg/kg Boden, ohne Differenzierung nach Ausgangssubstraten; NG = 10 µg/kg (nach LfU, 1996)**

Bereich Auflage	Wald (n = 61)	Grünland (n = 3)	Acker (n = 0)
Minimum	226	50	-
10. Perzentil	386	-	-
25. Perzentil	716	-	-
50. Perzentil (Median)	1147	425	-
75. Perzentil	1862	-	-
90. Perzentil	2977	-	-
Maximum	13817	908	-
Bereich Oberböden	Wald (n = 116)	Grünland (n = 65)	Acker (n = 58)
Minimum	< NG	< NG	< NG
10. Perzentil	< NG	< NG	63
25. Perzentil	10	109	128
50. Perzentil (Median)	254	255	193
75. Perzentil	921	354	360
90. Perzentil	1993	525	543
Maximum	9005	1193	735
Bereich Unterböden	Wald (n = 66)	Grünland (n = 47)	Acker (n = 68)
Minimum	< NG	< NG	< NG
10. Perzentil	< NG	< NG	< NG
25. Perzentil	< NG	< NG	< NG
50. Perzentil (Median)	< NG	< NG	< NG
75. Perzentil	24	25	20
90. Perzentil	40	50	94
Maximum	203	200	710
Bereich Untergrund	Wald (n = 38)	Grünland (n = 25)	Acker (n = 44)
Minimum	< NG	< NG	< NG
10. Perzentil	< NG	< NG	< NG
25. Perzentil	< NG	< NG	< NG
50. Perzentil (Median)	< NG	< NG	< NG
75. Perzentil	20	< NG	< NG
90. Perzentil	26	< NG	< NG
Maximum	35	< NG	40

Die Böden werden dabei entsprechend der „Vierten Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten organischer Schadstoffe im Boden (VwV Organische Schadstoffe) vom 10. Dezember 1995“ untersucht. Diese definiert polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als die Summe der 16 PAK nach EPA-Liste 610 (vgl. Tabelle 1-1), wobei explizit Benzo[a]pyren (BaP) als Einzelsubstanz hervorgehoben wird, die entsprechend der VDLUFA-Vorschriften zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden, Klärschlämmen und Komposten analysiert werden sollen (MU-BW, 1996, UM & SM BW, 1993). Als Hintergrundwert (H-Wert) für Mineralböden (Oberböden) wird in der VwV Organische Schadstoffe für die

Summe der 16 PAK nach EPA 1 mg/kg Boden, für Benzo[a]pyren allein 0,1 mg/kg Boden angegeben (MU-BW, 1996).

Im Auftrag des Bayerischen Geologischen Landesamts legten in **Bayern** Joneck und Prinz (1993) eine „Inventur organischer Schadstoffe in Böden Bayerns“ vor. Landesweit waren dazu Bodenproben entnommen und auf ihren Gehalt an über 30 verschiedenen organischen Einzelverbindungen untersucht worden. Dazu gehörten neben den PAK Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Chrysen, Fluoranthen, Phenanthren und Pyren auch verschiedene polychlorierte Biphenyle (PCB), Chlorphenole und Pestizide. Die Auswertung bezieht auch hier die Nutzungsart der Böden mit ein (Tabelle 1-11).

**Tabelle 1-11: Ausgewählte PAK-Hintergrundgehalte in mg/kg Trockensubstanz von Oberböden Bayerns in ländlichen Gebieten (I) und Verdichtungsräumen (II) (Fliegner und Reinirkens, 1993)**

ausgewählte PAK	für Ackerland		für Grünland		für Forst/Auflage		für Forst/Oberboden		für Grünflächen (Parks/Rasen)		für gärtnerisch genutzte Standorte
	Mediane		Mediane		Mediane		Mediane		Mediane		Mediane
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	undifferen.
B(a)P	0,008	0,025	0,008	0,003	0,058	0,011	0,016	0,035	--	0,174	0,301
B(ghi)P	0,005	0,020	0,028	0,003	0,067	0,008	0,019	0,015	--	0,108	0,228
Chr	0,024	0,025	0,042	0,051	0,060	0,045	0,060	0,031	--	0,161	
Flu	0,042	0,083	0,082	0,071	0,128	0,092	0,077	0,70	--	0,274	
Phe	0,060	0,298	0,062	0,017	0,207	0,50	0,126	0,184	--	0,122	
Pyr	0,040	0,030	0,060	0,069	0,213	0,064	0,040	0,044	--	0,247	
B(b)F											0,342
B(k)F											0,158
Id											0,217

Soweit angesichts des relativ geringen Stichprobenumfangs (zwischen 30 und 85 Einzelproben) generalisiert werden kann, besitzen PAK demnach in den Böden Bayerns hinsichtlich ihres Verbreitungsgrades und ihres Konzentrationsniveaus durchaus überregionale, flächendeckende Bedeutung (LABO, 1995). Bei den Untersuchungen ist allerdings zu berücksichtigen, daß keine Angaben über die spezifische Beschaffenheit des Bodens gemacht wird. Jedoch ist z.B. der Gehalt an organischem Bodenmaterial oder die Tonmineralien-garnitur entscheidend für das Verhalten der PAK im Boden.

Mit die umfangreichste Erhebung über Bodenbelastung an PAK wurde im Auftrag des Bodenschutzentrums des Landes **Nordrhein-Westfalen** mit der Studie „Vorliegende Referenzwerte für PAK in Böden Nordrhein-Westfalens“ erstellt, in der 3994 Datensätze von 2818 Standorten ausgewertet wurden (Fliegner und Reinirkens, 1993). Die Studie ergänzte die Datenauswertungen von Späte *et al.* (1991) zu „Hintergrundgehalten ausgewählter Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens“. Die Auswertung erfolgte nach den Nutzungsarten Kleingärten, Kinderspielplätze, Acker, Grünland und Wald/Forst, die jeweils in zwei bis drei Bodentiefenstufen beprobt worden waren. Von der Analyse explizit ausgeschlossen waren Werte von Altlasten- bzw. Altlastenverdachtsflächen. Die Erhebung umfaßte prinzipiell alle 16 PAK nach US-EPA; allerdings konnten aufgrund mangelnder Analysedaten meist nicht für alle 16 Substanzen statistisch relevante Aussagen getroffen werden.

In der Regel steigen die Konzentrationen mit zunehmender Nähe zur Bodenoberfläche deutlich an; sie weisen damit vor allem auf einen atmosphärischen Eintrag hin. Im Vergleich zu den Untersuchungen der Böden in Bayern (Joneck und Prinz, 1993) ergeben sich in Nordrhein-Westfalen offenbar durchweg höhere Konzentrationen. Eine Interpretation ist jedoch nicht möglich, da zum einen die Daten auf unterschiedliche Weise gewonnen wurden, zum anderen die bayerische Inventur in den einzelnen Kategorien auch nur auf eine sehr geringe Probenzahl zurückgeht (Fliegner und Reinirkens, 1993).

Fliegner und Reinirkens (1993) differenzieren in ihren Auswertungen darüber hinausgehend auch nach drei Gebietskategorien: Typ I entspricht einer hohen Siedlungsdichte mit starkem industriellen Besatz, Typ II mittlerer Besiedlungsdichte und industriellem Besatz bei geringem ländlichen Einfluß und Typ III einer geringen Siedlungsdichte (einschl. Mittelstädte in ländlicher Umgebung), kaum Industrie und starker land- bzw. forstwirtschaftlicher Prägung. Während Böden des Typ I geprägt sind durch ein höheres Verkehrsaufkommen und einen stärkeren Einfluß des Hausbrandes bzw. industrieller Verbrennung, besitzen bei Typ III mit relativ niedrigem Emissionsniveau lokale Quellen gegenüber den regionalen eine geringere Bedeutung (Fliegner und Reinirkens, 1993).

Die detaillierte Auswertung der Hintergrundkonzentrationen der in Nordrhein-Westfalen analysierten PAK ist dem Anhang der genannten Studie zu entnehmen. Hier sollen lediglich einige Werte für Leitsubstanzen Benzo[a]pyren und Fluoranthen in verschiedenen Bodentiefen kurz zusammengefaßt dargestellt sein (Tabelle 1-12):

**Tabelle 1-12: PAK-Konzentrationen in Böden Nordrhein-Westfalens in verschiedenen Nutzungsarten für die Leitparameter Benzo[a]pyren (B[a]p) und Fluoranthen (FLU); Angaben in mg/kg TS (nach Fliegner und Reinirkens, 1993)**

Nutzungsart/ Bodentiefe	Anzahl Proben	Minimum	Maximum	Median	90. Perzentil	95. Perzentil
<b>Acker<sup>1</sup></b>						
B[a]p	322	0,002	1,7	0,044	0,2	0,3
FLU	156	0,023	3,0	0,08	0,4	0,6
<b>Acker<sup>2</sup></b>						
B[a]p	30	0,003	0,06	0,025	0,025	0,025
FLU	30	0,025	0,75	0,025	0,07	0,08
<b>Dauergrünland<sup>1</sup></b>						
B[a]p	82	0,005	1,1	0,09	0,42	0,76
FLU	52	0,003	2,7	0,166	1,5	1,7
<b>Dauergrünland<sup>1a</sup></b>						
B[a]p	82	0,01	7,4	0,21	0,83	0,96
FLU	71	0,03	2,8	0,78	1,9	2,1
<b>Wald/Forst<sup>1</sup></b>						
B[a]p	53	0,003	1,308	0,025	0,64	1,207
FLU	40	0,025	5,002	0,267	1,874	5,112
<b>Wald/Forst<sup>4</sup></b>						
B[a]p	40	0,001	6,672	0,193	2,434	3,881
FLU	38	0,023	7,699	0,567	1,874	5,112
<b>Kleingärten<sup>1</sup></b>						
B[a]p	780	0,005	11,0	0,37	1,4	2,1
FLU	528	0,022	58,0	0,96	3,3	4,6
<b>Kleingärten<sup>2</sup></b>						
B[a]p	427	0,005	9,5	0,19	0,98	1,9
FLU	428	0,01	25,7	0,32	1,9	3,2
<b>Kleingärten<sup>3</sup></b>						
B[a]p	375	0,005	8,4	0,06	0,43	0,93
FLU	375	0,005	20,0	0,08	0,83	2,1

Legende:

- 1) Beprobungstiefe: 0-30 cm
- 1a) Beprobungstiefe: 0-10 cm
- 2) Beprobungstiefe: 30-60 cm
- 3) Beprobungstiefe: 60-90 cm
- 4) Wald/Auflage bis +10 cm

Die in Nordrhein-Westfalen ermittelten Werte verstehen sich als Referenzwerte und können damit als Orientierungshilfe für nutzungs- und raumbezogene Beurteilungen herangezogen werden. Sie gehen ein in das Bodeninformationssystem des Bodenschutzzentrums Nordrhein-Westfalen, das unter anderem Daten über umweltrelevante Stoffe in den Böden Nordrhein-Westfalens zusammenstellt. Allerdings reichen sie für eine abschließende Beurteilung der Hintergrundsbelastung noch nicht aus. Geringe Kenntnisse bestehen vor allem im ländlichen Raum über Böden land- und forstwirtschaftlicher Nutzung. Auch Siedlungsböden sind nur über die Nutzung als Kleingärten und Kinderspielplätze erfaßt, wobei diese sicherlich sensible Nutzungsarten darstellen. Eine Übertragbarkeit auf Böden anderer Nutzungsart ist jedoch nicht möglich (Fliegner und Reinirkens, 1993).

#### 1.4.1.5 Werte aus länderspezifischen Regelwerken und weiteren Vorschlägen

In einigen Bundesländern wurden bereits aus unterschiedlichen Anlässen Hintergrundwerte in Verwaltungsvorschriften, Erlassen, u.ä. festgelegt. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 1-13: Hintergrundwerte aus verschiedenen Regelwerken und Listen; Angaben in mg/kg (nach Ewers *et al.*, 1994)**

Bezeichnung	Benzo(a)pyren	Summe PAK nach TrinkwV	Summe 16 EPA-PAK	Unspezifizierte PAK
Orientierungswert I (BMU, 1993)	0,2	-	1	-
BW I (Eikmann, Kloke, 1993)	1	-	-	-
Güteklasse I (Institut f. Gütesicherung, 1991)	0,05	-	-	-
ländliche Gebiete (König, 1990)	0,01-0,1	-	-	-
städtische Gebiete (König, 1990)	0,1-1,0	-	1	-
Z <sub>0</sub> (LAGA, 1993)	-	-	5 (oft urbanes Gebiet)	-
A-Wert (Niederlande, 1994)	0,1	-	1,0	-
H-B-Wert (UM & SM BW, 1993)	-	-	1,0	0,05
Berlin, 1993	0,02 - 0,1	-	-	6 - 31,3
Orientierungswerte unbelasteter Böden (Hessen, 1992)	-	-	5	-
oSW 1 (Rheinland-Pfalz, 1992)	-	-	1	-

Nach Ansicht der LABO (1995) sind diese Beurteilungshilfen allerdings nicht in der erforderlichen Weise differenziert und statistisch aufgeschlüsselt. Beispielsweise ist den Orientierungshilfen und Regelwerken oftmals nicht zu entnehmen, ob es sich um Durchschnittswerte oder Obergrenzen von Stoffgehalten in Böden handelt. Auch berücksichtigt die Angabe eines einzigen Hintergrundwertes für alle Böden nicht die notwendige Differenzierung durch Substrat, Nutzung und Gebietstyp.

### **1.4.2 Hintergrundkonzentrationen im Grundwasser**

Baden-Württemberg betreibt ein Grundwasserbeschaffenheitsmeßnetz mit mehreren Teilmeßnetzen, die regelmäßig beprobt werden. Die ermittelten Konzentrationen der Inhaltsstoffe der insgesamt 2463 Meßstellen werden statistisch erfaßt und ausgewertet. Die Eckdaten der Statistik (Median, 75. und 90. Perzentilwert sowie Maximalwert) dienen als Orientierungshilfe zur Feststellung von Abweichungen von der üblichen Beschaffenheit des Grundwassers (LfU, 1996b). Durch ein Basismeßnetz von über 100 Meßstellen soll die natürliche, von menschlichen Einwirkungen weitgehend verschonte Konzentration an Fremdstoffen im Wasser erfaßt werden. Dabei ergibt sich eine Bandbreite, innerhalb derer die Konzentrationen u.a. durch geogene Einflüsse schwanken können. Ein Grobraster-Meßnetz mit ca. 450 Meßstellen erfaßt zusätzlich anthropogen erhöhte Hintergrundwerte. Es umfaßt beispielhaft Emittenten- und Vorfeldmeßstellen und Probenahmestellen zur Rohwasserüberwachung (LfU, 1994). So wurden landesweit folgende Überschreitungen von Hintergrundkonzentrationen der PAK im Grundwasser gemessen (Tabelle 1-14):

**Tabelle 1-14: Hintergrund-Konzentrationen ausgewählter PAK im Grundwasser Baden-Württembergs****(1) = MU-BW, 1990; (2) = Grimm-Strele und Feuerstein, 1991;****(3) = MU-BW, 1989; (4) = LfU, 1994e**

Substanz	Allgemeine Hintergrundkonzentration (1)	Basismessnetz (2) & (4)	Grobrastermessnetz (2) & (4)	Nachweisgrenze (3)
Anthracen	<0,05 µg/l	Σ 16 EPA-PAK >NG in 35 von 4247 & in 158 von 10399 Proben	k.A.	50 ng/l (DC-Screening, HPLC)
Benzo[a]pyren	< 0,05 µg/l	Σ 6 TrinkwV- PAK > NG in 7 von 268 & 40/669 Proben, Σ 16 EPA-PAK >NG in 35/4247 & 158/10399 Proben	Σ 6 TrinkwV- PAK >NG in 66 von 332 & 126 von 596 Proben	50 ng/l (DC-Screening, HPLC)
Benzo[b]fluoranthen	k.A.	Σ 6 TrinkwV- PAK > NG in 7 von 268 & 40/669 Proben, Σ 16 EPA-PAK >NG in 35/4247 & 158/10399 Proben	Σ 6 TrinkwV- PAK >NG in 66 von 332 & 126 von 596 Proben	50 ng/l (DC-Screening, HPLC), 18 ng/l (HPLC-FID/UV) (HSDB, 1992)
Chrysen	k.A.	Σ 16 EPA-PAK >NG in 35 von 4247 & in 158 von 10399 Proben	k.A.	50 ng/l (DC-Screening, HPLC), 15 ng/l (HPLC) (HSDB, 1992)
Fluoranthen	< 0,05 µg/l	Σ 6 TrinkwV- PAK > NG in 7 von 268 & 40/669 Proben, Σ 16 EPA-PAK >NG in 35/4247 & 158/10399 Proben	Σ 6 TrinkwV- PAK >NG in 66 von 332 & in 126 von 596 Proben	50 ng/l (DC-Screening, HPLC)
Naphthalin	< 0,05 µg/l	Σ 16 EPA-PAK >NG in 35 von 4247 & in 158 von 10399 Proben	k.A.	50 ng/l (DC-Screening, HPLC)

Legende:

DC: Dünnschichtchromatographie;

EPA: Environmental Protection Agency, US-amerikanische Umweltbehörde;

FID: Flammenionisationsdetektor;

HPLC: High Pressure Liquid Chromatography, Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie;

NG: Nachweisgrenze;

TrinkwV: Trinkwasserverordnung Bundesrepublik Deutschland; UV: Ultraviolett-detektor.

### 1.4.3 Gesetzliche Regelungen

Die wichtigsten in Deutschland geltenden gesetzlichen Regelungen, die für PAK in Böden und Grundwasser relevant sind, umfassen (nach Vogl *et al.*, 1995):

#### Wasserrecht

- EU-Ebene: EG-Richtlinie vom 15.7.1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG):  
Nach dieser Richtlinie wird die zulässige Höchstkonzentration von PAK auf 0,2 µg/l (für die Summe aus sechs PAK) festgelegt.
- Bundes-Ebene: Wasserhaushaltsgesetz (WHG) - Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts:  
Der Geltungsbereich umschließt oberirdische Gewässer, Küstengewässer und das Grundwasser. Umgesetzt wird es z.B. in der Trinkwasserverordnung vom 2.5.1986 (BGBl. I, S. 760): Hier wird der Grenzwert für PAK in Trinkwasser ebenfalls auf 0,2 µg/l (für die Summe aus sechs PAK) festgelegt.
- Ergänzend ist das landesspezifische Wassergesetz (WG) für Baden-Württemberg zu sehen.

#### Bodenschutzrecht

- Für Baden-Württemberg sind Regelungen im Rahmen des Bodenschutzgesetzes (BodenSchG) getroffen worden, die insbesondere in der „Vierten Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten organischer Schadstoffe im Boden (VwV Organische Schadstoffe)“ ausgeführt sind (MU-BW, 1996). Ob ein zukünftiges Bundesbodenschutzgesetz auch Grenzwerte für PAK in Böden und Grundwasser eingeführt werden, bleibt abzuwarten.

#### Immissionsschutzrecht

- Bundes-Ebene: Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) - Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge. Technische Regelungen (einschließlich z.B. Immissionsgrenzwerte) sind festgelegt in der Technischen Anleitung Luft (TA Luft) - Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz vom 27.2.1986 (GMBI. S. 95, 202). Hier wird ein Emissionsgrenzwert für Benzo[a]pyren angegeben (Klasse I). Emissionen von Steinkohlenteer-, Steinkohlenteerpech- und Steinkohlenteeröldämpfen mit kanzerogenem Potential und Gemische sind nach dem Grundsatz der Verhältnismäßigkeit so weit wie möglich zu begrenzen. Auch die Emissionen aus Altanlagen werden begrenzt.

#### Baurecht

- Bundes-Ebene: Baugesetzbuch (BauGB); es enthält auch in Bezug auf Altlastensanierung bauplanrechtliche Bestimmungen.
- Ergänzend enthält die Landesbauordnung (LBO) Baden-Württembergs insbesondere Bestimmungen zur Genehmigungspflicht von baulichen Anlagen sowie über deren ordnungsgemäße Errichtung.

### Naturschutzrecht

- Naturschutz und Landespflege sind landeshoheitliche Rechtsgebiete; in Baden-Württemberg ist das Naturschutzrecht verankert im Gesetz zum Schutz der Natur, zur Pflege der Landschaft und über die Erholungsvorsorge in der freien Landschaft (Naturschutzgesetz, NatSchG). Es kommt zur Anwendung, wenn schutzwürdige Bereiche, z.B. Natur- und Landschaftsschutzgebiete oder Lebensbereiche geschützter Pflanzen- und Tierarten von einer Sanierungsmaßnahme oder deren Auswirkungen betroffen sind.

### Abfallrecht

- Bundes-Ebene: Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz - AbfG). Technische bzw. organisatorische Regelungen sind getroffen in der Zweiten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall). Es ist betroffen, wenn besonder überwachtungsbedürftige Abfälle oder Reststoffe anfallen.
- In Baden-Württemberg ist außerdem insbesondere das Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen und die Behandlung von Altlasten (Landesabfallgesetz, LAbfG) von Bedeutung. Die näheren Regelungen bezüglich der Behandlung von Altlasten finden sich in der Verwaltungsvorschrift „Orientierungswerte für die Behandlung von Altlasten und Schadensfällen“ (UM & SM BW, 1993)

### Transportbestimmungen

- Der Transport wird geregelt durch die jeweilige Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn oder Binnenschifffahrt.

### Sonstige Regelungen

- Gefahrstoffverordnung vom 26.8.1986 (BGBl. I, S. 1470):  
Peche, Teere und Teeröle in Bitumen gehören zu den krebserzeugenden Arbeitsstoffen nach Anhang II, Nr. 1.
- Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900 vom 24.9.1986; BArbl. 11/86, S. 37): bisher keine TRK für einzelne PAK.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: Einstufung von Steinkohlenteer, Steinkohlenteerpech und Steinkohlenteerölen mit kanzerogenem Potential sowie von Gemischen mit ihnen in die Gruppe A1 der krebserzeugenden Arbeitsstoffe (Stoffe, die beim Menschen erfahrungsgemäß bösartige Geschwülste zu verursachen vermögen). Bitumen wird in die Gruppe B der krebserzeugenden Arbeitsstoffe (Stoffe, bei denen ein nennenswertes kanzerogenes Potential zu vermuten ist) eingestuft. In der Mitteilung XIV von 1983 werden Pyrolyseprodukte aus organischem Material in Abschnitt V (Besondere Arbeitsstoffe) gesondert abgehandelt.
- Fleisch-Verordnung, 35. Bekanntmachung der Neufassung der Fleischverordnung vom 21.1.1981 (BGBl. I, S. 89) § 1 Abs. 2:  
Der Gehalt an Benzo[a]pyren (3,4-Benzpyren) in geräucherten Fleischerzeugnissen darf 1 µg/kg nicht überschreiten.

### 1.4.4 Grenz- und Richtwerte

Grenz- und Richtwerte können für unterschiedliche Regelungsbereiche erstellt werden:

1. bezogen auf das Medium,
2. bezogen auf den Expositionspfad,
3. bezogen auf ein Schutzgut (i.d.R. der Mensch).

Medienbezogen sind z.B. die Orientierungswerte Baden-Württembergs und die Werte aus der „Hollandliste“.

Die Behandlung von Altlasten und Schadensfällen, also mehr punktförmigen Kontaminationen, wird in Baden-Württemberg durch die VwV „Orientierungswerte für die Behandlung von Altlasten und Schadensfällen“ (UM & SM BW, 1993) geregelt. Dagegen fallen flächenhafte Bodenverunreinigungen in der Bereich der VwV „Organische Schadstoffe“ zum Bodenschutzgesetz (MU-BW, 1996). Beide Verwaltungsvorschriften enthalten untereinander abgestimmte Orientierungswerte zur Bewertung von PAK:

- **Hintergrundwert (H-Wert)**  
„der Wert, der nach seinem Gehalt den Hintergrundbereich nach oben hin abgrenzt“ (VwV Organische Schadstoffe). Entsprechend bilden diese Werte die Obergrenze der Hintergrundwerte für Böden im ländlichen Raum; bei deutlicher Überschreitung sind Art und Umfang einer Kontamination weiter zu erkunden. Wird der Hintergrundwert überschritten, so ist zu prüfen, ob aus Vorsorgegründen Handlungsempfehlungen gegeben werden sollten, um eine weitere Anreicherung zu minimieren.
- **Prüfwert (P-Wert)**  
„der Schadstoffgehalt im Boden, bei dessen Überschreitung eine einzelfallbezogene Prüfung auf Beeinträchtigung des Bodens als Filter und Puffer für Schadstoffe gegenüber den Schutzgütern Menschen, Tiere, Pflanzen und Wasser vorzunehmen ist (...). Prüfwerte gelten für alle Böden, soweit nicht anderes bestimmt ist“. Bei Überschreitung des Wertes wird eine Bodenbelastung vermutet (§9 Abs. 1 Nr. 1 BodenSchG) und entsprechende Maßnahmen sind einzuleiten (MU-BW, 1996).  
Der **P-P-Wert** ist ein Prüfwert zum Schutz von Boden und Schutzgut Pflanzen; bei Überschreitung ist eine weitere Prüfung nach den Verwaltungsvorschriften zu §19 Abs. 3 des Bodenschutzgesetzes vorzunehmen; dennoch kann eine uneingeschränkte landwirtschaftliche oder gartenbauliche Nutzung möglich sein (UM & SM BW, 1993).  
Der **PM<sub>1</sub>**-Wert gilt als Prüfwert für Kinderspielflächen; nach Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis ist bei empfindlichster Nutzung (unversiegelte Spielplatzanlage) selbst bei Kleinkindern als empfindlichster Zielgruppe keine gesundheitliche Gefährdung zu erwarten (Expositionsannahme: 15 kg Körpergewicht, 0,5 g/d orale Bodenaufnahme bzw. 5 m<sup>3</sup>/d Atemvolumen). Der **PM<sub>2</sub>**-Wert ist Prüfwert für Siedlungsflächen. Er wurde als einzelfallbezogene Mindestanforderung abgeleitet; ebenfalls unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit von Kleinkindern erstellt, allerdings unter der Annahme einer um den Faktor 5 niedrigeren Exposition aufgrund von Pflanzenbewuchs und teilweiser Abdeckung des Bodens. Der **PM<sub>3</sub>**-Wert gibt einen Prüfwert für Gewerbeflächen und wurde ebenfalls als einzelfallbezogene Mindestanforderung abgeleitet. Er ist

i.d.R. wegen des Körpergewichtsverhältnisses Erwachsener/Kleinkind von 60kg/15kg um den Faktor 4 höher als der PM<sub>2</sub>-Wert (UM & SM BW, 1993).

- **Belastungswert (B-Wert)**

„der Schadstoffgehalt im Boden bzw. der nach Anlage 1 (der VwV organische Schadstoffe, erg. d. Autoren) abgeschätzte Schadstoffgehalt im Bodensickerwasser oder Kontaktgrundwasser, bei dessen Überschreitung eine Bodenbelastung vorliegt (...). Belastungswerte gelten für alle Böden, soweit nicht anderes bestimmt ist“.

Beim Überschreiten des Belastungswertes ist der Anbau von Nahrungs- und Futterpflanzen grundsätzlich nicht mehr zulässig, es sei denn es kann analytisch nachgewiesen werden, daß trotz erhöhter Schadstoffkonzentration in Böden nur ein minimaler Transfer in angebaute Pflanzen stattfindet und die direkt oder indirekt gewonnenen Lebens- bzw. Futtermittel keine erhöhten Schadstoffgehalte besitzen. Dagegen ist die Anlage von Zierrasen und der Anbau von Zierpflanzen oder von Pflanzen zur Gewinnung nachwachsender Rohstoffe erlaubt. Intensität und Dauer von Überwachungsmaßnahmen hängen vom Ausmaß der Bodenbelastung sowie der Persistenz und der Mobilisierbarkeit des vorliegenden Schadstoffes ab. Durch Folgeuntersuchungen (i.d.R. in zweijährigem Abstand) kann festgestellt werden, ob noch eine Bodenbelastung vorliegt (MU-BW, 1996).

Für PAK zusammengefaßt nennt die „VwV Organische Schadstoffe“ folgende Orientierungswerte (Tabelle 1-15) :

**Tabelle 1-15: Einstufung der PAK-Gehalte in Böden nach verschiedenen Orientierungswerten (nach MU-BW, 1996; UM&SM BW, 1993)**

	Orientierungswerte	
Bezeichnung der Werte	Summe der 16 Pak nach EPA (in mg/kg Boden)	Einzelsubstanz Benzo[a]pyren (in mg/kg Boden)
Hintergrundwert (H-Wert) für Mineralboden (Oberboden)	1,00	0,10
Hintergrundwert (H-Wert) für organische Auflagen (ohne Streuhorizont)	3,00	0,16
Prüfwert für Böden mit unterschiedlichen Nutzungen zum Schutz von Menschen:		
Kinderspielfläche	5,00	0,50
Siedlungsfläche	25,00	2,50
Gewerbefläche	100,00	10,00
Prüfwert für Boden (ausgenommen organische Auflagen) zum Schutz von Wasser	5,00	0,20
Belastungswert für Böden zum Schutz von Nahrungs- und Futterpflanzen sowie von Tieren (Aufnahme von Bodenmaterial)	10,00	1,00

Belastungswert für Böden zum Schutz von Wasser (Bodensickerwasser und Kontaktgrundwasser)	ohne Naphthalin: 0,15 µg/l Lösung;  Naphthalin: 2,00 µg/l Lösung;	k.A.
-------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------	------

In der Verwaltungsvorschrift "Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen" des Umweltministeriums und des Sozialministeriums von Baden-Württemberg sind zudem Hintergrundwerte (H), Prüfwerte (P), Toleranzwerte ( $P_{max}$ ) und maximal zulässige Emissionswerte ( $E_{max}$ ) für das Grundwasser zusammengestellt worden. Zusammengefaßt haben die Werte folgende Bedeutung:

- **Hintergrundwert (H-W-Wert = 0,05 µg/l):**  
Obergrenze der Hintergrundwerte für Grundwasser im ländlichen Raum, bei deren deutlicher Überschreitung Art und Umfang einer Kontamination nachzugehen ist; gleichzeitig grundsätzlich angestrebtes Sanierungsziel.
- **Prüfwert (P-W-Wert = 0,15 µg/l):**  
Prüfwerte zum Schutz von Grundwasser und Grundwassernutzungen; bei Überschreitung dieser Werte ist in der Regel eine Erkundung und Sanierungsvorplanung notwendig, die bezogen auf den jeweiligen Einzelfall erfolgt; bei Sanierung sind dadurch allgemeine Mindestanforderungen gegeben; diese gelten als Sanierungsziele für die Schutzgüter Grundwasser/Grundwassernutzung, wenn aus Gründen der Verhältnismäßigkeit oder der Umweltbilanz die H-W-Werte nicht zu erreichen sind.
- **$P_{max}$ -Wert (= 0,8 µg/l):**  
Werte „bis zu deren Überschreitung die Abgrenzung des sanierungsbedürftigen Teils einer Altlast oder eines Schadenfalles bei einem Sanierungsziel auf Stufe 2 ohne detaillierten rechnerischen Nachweis überschlägig erfolgen kann" (UM & SM BW, 1993);  
der  $P_{max}$ -W-Wert gibt die Obergrenze des Toleranzbereiches für den Prüfwert im toxikologischen Sinne an.
- **$E_{max}$ -Wert (= 0,3 g/d):**  
maximal zulässige Emissionsfrachten für den Schutz von Grundwasser. Werden im Eluat aus dem Schadensherd aus Gründen der Verhältnismäßigkeit oder der Umweltbilanz höhere Schadstoffkonzentrationen zugelassen, als durch P-W vorgegeben, so wird die Menge des Schadstoffes, die in den Grundwasserkörper gelangen darf, durch die maximal zulässige Emissionsfracht und gleichzeitig immissionsseitig durch den P-W-Wert begrenzt. Damit geben der  $E_{max}$ -Wert als Frachtbegrenzung und der P-W-Wert als Immissionsbegrenzung zusammen die Grenze des Ermessensspielraums für das Sanierungsziel an.

Auch in Hamburg wurden für die Baubehörde Untersuchungswerte (U-Werte) und Sanierungswerte (S-Werte) für PAK in Böden aufgestellt:

- U-Wert für PAK ist 20 mg/kg, für chlorierte PAK 1 mg/kg;
- S-Wert für PAK ist 200 mg/kg, für chlorierte PAK 10 mg/kg.

In diese Kategorie fallen auch Bodenbewertungen nach Eikmann und Kloke von 1980, die jedoch für PAK nicht relevant sind.

Eine weitere mediumbezogene Bewertung erfolgt in den Niederlanden. Die „Target Values (TV)“ und „Intervention Values (IV)“ für Trinkwasser entsprechen den A- bzw. C-Werten der alten „Hollandliste“ (Leideraad bodemsanering) für die Bodenbelastung. Für die Bewertung werden im einzelnen folgende Werte herangezogen:

TV: „Target Value“, Zielwert.

IV: „Intervention Value“; Wert, bei dem Sanierungsmaßnahmen einzuleiten sind

A: „Referenzwert“ für die Hintergrundbelastung; B: „Prüfwert für (nähere) Untersuchung“; C: „Prüfwert für Sanierung(suntersuchungen)“

Für Böden ist Sanierungsbedarf gegeben, wenn die Summe von zehn PAK (Anthracen, Benz[a]anthracen, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Chrysen, Phenanthren, Fluoranthren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Naphthalin und Benzo[ghi]perylen) die Konzentration von 40 mg/kg Trockenmasse überschreitet. Für Trinkwasser gelten folgende Werte (Tabelle 1-16):

**Tabelle 1-16: Eingreifwerte für PAK-Konzentrationen im Grundwasser nach der Hollandliste (nach Rippen, 1994a)**

Substanz	Eingreifwert (in µg/l)
Naphthalin	<b>70</b>
Anthracen und Phenanthren	<b>5</b>
Fluoranthren	<b>1</b>
Benz[a]anthracen	<b>0,5</b>
Chrysen, Benzo[a]pyren, Benzo[ghi]perylen, Benzo[k]fluoranthren, Indeno[1,2,3-cd]pyren	<b>0,05</b>

Eine andere Art Orientierungswerte beziehen sich auf die Bewertung von aufzubringendem Bodenmaterial. Beispiele dafür sind die von der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall entwickelten Technischen Regeln zu „Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen“ (LAGA, 1994). In diesem Zusammenhang kann auch der „Leitfaden zum Schutz der Böden beim Auftrag von kultivierbarem Bodenaushub“ des Umweltministeriums Baden-Württemberg gesehen werden (v.d. Trenck, 1997; GDCh, 1996; MU-BW, 1994).

Eine Umsetzung existiert auch in Hessen (Tabelle 1-17). Kontaminierter Erdaushub darf nicht mehr verwertet werden, wenn der Boden nach Maßgabe der Eluat-Werte als verunreinigt betrachtet werden muß.

**Tabelle 1-17: Orientierungswerte zur Entsorgung PAK-belasteter Böden in Hessen, bezogen auf die Summe der 16 PAK nach EPA (nach Rippen, 1994a)**

Medium	Orientierungswert Summe der 16 PAK nach EPA)
Unbelasteter Boden	
Eluat	< 0,002 mg/l
Feststoff	< 5 mg/kg Trockensubstanz
Belasteter Boden	
Eluat	> 0,02 mg/l
Feststoff	> 150 mg/kg Trockensubstanz

Weitere Grenz- und Richtwerte beziehen sich auf den „Expositionspfad Trinkwasser“ bzw. „Boden“. Dazu sind folgende Werte zu rechnen:

- Grenzwerte nach der „Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung, TrinkwV)“ vom 22. Mai 1986 in der novellierten Fassung vom 5. Dezember 1990;
- „Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln“, Bundesgesundheitsblatt 5/1991, S. 224-226;
- „Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln“ (Schadstoff-Höchstmengenverordnung, SHmV) vom 23. März 1988 (BGBl. I, S. 422);
- EG-Richtlinie 80/778/EWG von 1980, die zwischen Richtzahlen (RZ) und zulässigen Höchstkonzentrationen (ZHK) unterscheidet;
- WHO-Richtwerte von 1993, bei denen es sich um humantoxikologisch festgelegte Werte handelt, die in den „Guidelines for drinking-water quality“ enthalten sind;
- US-EPA-Richtwerte; von den verschiedenen Werten sind dabei von Bedeutung:  
 DWEL: „Drinking Water Equivalent Level“; wird aus der Referenzdosis abgeleitet unter der Annahme von 70 kg Körpergewicht und 2 Liter Wasserkonsum pro Tag; geht von einer Schadstoffbelastung des Individuums aus, die zu 100 % über das Trinkwasser erfolgt.  
 MCGL: „Maximum Contaminant Level Goal“; abgeleitet aus dem DWEL-Wert berücksichtigt er den relativen Anteil des Trinkwassers an der Gesamtbelastung; liegen keine Daten dazu vor, wird in der Regel angenommen, daß 20 % der Belastung an organischen Schadstoffen und 10 % der Belastung an anorganischen Schadstoffen über das Trinkwasser erfolgt; für als potentiell kanzerogen eingestufte Substanzen wird ein Sicherheitsfaktor von 10 einberechnet, für als bekannte oder wahrscheinliche Humankanzerogene gilt der MCGL-Wert von 0.

MCL: „Maximum Contaminant Level“; soll so nahe an dem MCGL-Wert liegen, wie es analytisch, technisch und ökonomisch möglich ist. Bei als bekannte oder wahrscheinliche Humankanzerogene eingestuft Substanzen ist der MCL die Trinkwasserkonzentration, bei der für die gesamte Lebenszeit ein zusätzliches Krebsrisiko von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  besteht.

Zahlreiche sehr ähnlich definierte Werte können schließlich als schutzgutspezifische Richt- und Grenzwerte betrachtet werden. Dazu gehören:

- ADI-Wert  
„Acceptable Daily Intake“; definiert als die "auf ein Kilogramm Körpergewicht bezogene Menge, die ein Mensch nach derzeitigem Stand des Wissens täglich ohne gesundheitliche Schädigungen mit der Nahrung ein Leben lang aufnehmen kann" (LfU, 1994, S. 31); ADI-Werte wurden von der WHO u.a. auch für zahlreiche Pestizide aufgestellt auf der Basis von NOEL/LOEL-Werten unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors

Vergleichbar sind:

- TDI-Wert („Tolerable Daily Intake“);
- DTA-Wert (Duldbare Tägliche Aufnahme); und
- PTWI-Wert („Provisionable Tolerable Weekly Intake“);
- MRL-Wert („Minimal Risk Level“)  
ebenfalls von NOEL/LOEL unter Einbeziehung von Sicherheitsfaktoren abgeleitet; Modifikation der Referenzdosen (RfD, RfC, s.u.); unterscheidet zwischen oraler und inhalativer Aufnahme sowie nach Expositionsdauer:  
akut: bis zu 14 Tagen, subchronisch: 14 Tage bis 1 Jahr, chronisch: über 1 Jahr;
- RfD-, RfC-Werte (US-EPA)  
„Reference Dose“ bzw. „Reference Concentration“; der RfD-Wert „ist ein nach Aufnahmepfaden differenzierter, abgeschätzter Wert der täglichen Aufnahme, bei dem nach dem Stand der Kenntnisse keine nachteiligen Effekte erwartet werden. Die EPA leitet in der Regel sowohl chronische als auch subchronische RfD- und RfC-Werte ab“ (LfU, 1994, S. 32). Der RfC-Wert für die Inhalation wird aus Dosisangaben berechnet, die von der Annahme von 70 kg Körpergewicht, 20 m<sup>3</sup> Atemvolumen pro Tag und 24 Stunden Exposition pro Tag ausgehen. Eine Unterscheidung erfolgt nach oraler Aufnahme (Angabe in mg/(kg-d)) und inhalativer Aufnahme (Angabe in mg/m<sup>3</sup>).
- MAK-Wert  
maximale Arbeitsplatzkonzentration; in der Liste der „Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe“ zusammengestellte Höchstkonzentrationen für die Luft an Arbeitsplätzen.
- TRK:  
Technische Richtkonzentration für karzinogene und mutagene Substanzen (für die entsprechenden Stoffe wird kein MAK-Wert angegeben):  
Krebsgruppen:  
IIIA: eindeutig als krebserzeugend ausgewiesene Arbeitsstoffe, mit IIIA1: Stoffe, die erfahrungsgemäß beim Menschen krebserzeugend wirken; IIIA2: Stoffe, die bislang nur im Tierversuch krebserzeugend wirkten, allerdings unter Bedingungen, die der möglichen Exposition des Menschen am Arbeitsplatz vergleichbar sind bzw. aus denen eine Vergleichbarkeit abgeleitet werden kann.  
IIIB: Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential.  
Teratogenitätsgruppen:  
A: Risiko der Fruchtschädigung sicher nachgewiesen; Schädigung kann auch bei Einhaltung des MAK- bzw. BAT-Wertes auftreten.

B: Risiko der Fruchtschädigung wahrscheinlich; Schädigung kann auch bei Einhaltung des MAK- bzw. BAT-Wertes nicht ausgeschlossen werden.

C: Risiko der Fruchtschädigung braucht bei Einhaltung des MAK- und des BAT-Wertes nicht befürchtet zu werden.

D: Einstufung in eine der Gruppen A-C bisher nicht möglich.

- BAT-Wert:  
Biologischer Arbeitsstofftoleranzwert
- EKA:  
Expositionsäquivalente für krebserzeugende Arbeitsstoffe
- TLV-Werte:  
„Threshold-Limit-Values“; US-amerikanische Arbeitsplatz-Grenzwerte; nach der „American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)“ (1991).  
Kanzergene unterteilt die ACGIH nach  
A1: bestätigtes Humankanzerogen,  
A2: vermutetes Humankanzerogen,
- TWA-Werte:  
„Time Weighted Average“, Arbeitsplatzgrenzwerte der ACGIH (1991), die sich auf 8 Stunden pro Tag bei 5 Expositionstagen pro Woche beziehen,
- BEI-Werte:  
Biological Exposure Indices, ebenfalls nach der ACGIH (1991) entwickelt

Die Ableitung von Sanierungszielwerten muß jedoch im Einzelfall vom Kostenträger, dem beteiligten Planungsbüro, der Genehmigungsbehörde und den betroffenen Fachbehörden festgelegt werden. Dies geschieht mit Rücksicht auf den jeweiligen Standort in Bezug auf Nutzung und potentielle Expositionspfade für Mensch und Umwelt (Rippen, 1994a).

## 2. Klassen von PAK und umweltchemische Charakterisierung ihrer wichtigsten Vertreter

Thermische Zersetzung von Kohle, Zellulose, Tabak und verschiedenen Kunststoffmaterialien unter gleichen Bedingungen liefert die gleichen PAK in ähnlichen Verhältnissen (Grimmer, 1983). Daher ist es nicht möglich, einen einzigen PAK zur Charakterisierung einer Quelle heranzuziehen und ihn als Tracer zu verwenden. Ebenso wenig gelingt es, die Existenz bestimmter PAK (z.B. Benzo[a]pyren) in einem Verbrennungsrückstand mit Sicherheit auszuschließen. Man kann jedoch zeigen, daß bei der Analyse mehrerer PAK die abgeleiteten PAK-Profile von der Bildungstemperatur abhängen (Grimmer, 1983).

Eine klare Auftrennung des komplexen Stoffgemisches "PAK" nach der jeweiligen Herkunft wäre zwar wünschenswert, ist demnach jedoch prinzipiell unmöglich. Die im folgenden dennoch durchgeführte Unterteilung richtet sich allein nach der mengenmäßigen Bedeutung der einzelnen PAK und kann deshalb nur als Hilfestellung dahingehend verstanden werden, welche Stoffe man in erster Linie zu erwarten hat. Sie richtet sich inhaltlich nach den in den Tabelle 2-1 und Tabelle 2-5 gegebenen Informationen und spiegelt in ihrer jeweiligen Reihenfolge die quantitative Bedeutung der Stoffe wieder.

Insbesondere bei Steinkohlenteeren unterscheidet man Tieftemperatur- ( $T < 700\text{ °C}$ ) und Hochtemperaturteere ( $900 < T < 1300\text{ °C}$ ); Kokerei- und Gaswerksteere gehören zu den letzteren.

Tieftemperaturteere (auch Schwelteere genannt) enthalten nur etwa 40-50 % - in hohem Ausmaß alkylsubstituierte - Aromaten. Dazu kommen vor allem Phenole, Hydroaromaten, Paraffine und Olefine.

Hochtemperaturteere besitzen dagegen einen höheren Gehalt an - meist unsubstituierten - polycyclischen Aromaten, also thermostabilen Stoffen, die durch Dehydrierung, Cracking, und Dealkylierung aus den für Tieftemperaturteere typischen Substanzen entstehen. Allgemein gilt, daß mit steigender Verkohlungstemperatur der Gehalt an Paraffinen und Phenolen ab- und die Aromatisierung zunimmt.

Im folgenden findet sich eine Zusammenstellung der bedeutendsten identifizierbaren Substanzen in verschiedenen Teeren, darunter auch PAK. Auch das Pech enthält sehr wahrscheinlich einige der im folgenden aufgelisteten karzinogenen PAK. Einige niedermolare Fraktionen können nicht oder nur zum Teil den PAK zugeordnet werden, sind aber zum Teil von erheblicher toxikologischer Bedeutung. Sie sollen daher hier zunächst Erwähnung finden:

**Teersäuren:** Eine für Niedrigtemperaturteere typische Gruppe. Gemeinhin werden unter diesem Begriff Phenole, Kresole und Xylole (s.u.) zusammengefaßt. Es handelt sich demzufolge um ein komplexes Substanzgemisch aus hydroxyl-substituierten Aromaten. Eine eigene CAS-Nummer existiert nicht.

**Xylenole (Dimethylphenole):** Diese Gruppe umfaßt sechs Stellungsisomere mit gemeinsamen Eigenschaften (Molare Masse = 122,16; Summenformel =  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ; kaum wasserlöslich; bei Raumtemperatur Feststoffe) und differierenden Eigenschaften (Smp. 26-75 °C; Sdp. 211-220 °C). Sie sind stark bakterientoxisch und gehören definitionsgemäß nicht

zu den PAK.

**Naphtha:** Bezeichnung für cycloalkanreiches Erdöl bzw. für bestimmte Erdölfraktionen aus Destillations- oder Crack-Prozessen.

**Teerbasen:** Oberbegriff für eine Gruppe stickstoffhaltiger Aromaten wie Chinolin, Isochinolin, Methylchinolin, Pyridin, Picoline, Ethylpyridin und Lutidine. Bisher konnte nur ein geringer Anteil der in Niedrigtemperaturteeren vorkommenden basischen Stoffe identifiziert werden (IARC, 1985).

Lutidine (= Dimethylpyridine) und Picoline (= Methylpyridine) zählen nicht zu den PAK.

**Kresol** (Methylphenol): Kommt in drei Isomeren vor (o-, m-, p-Kresol) und zählt ebenfalls nicht zu den PAK, ist aber typischer Teerbestandteil. Aufgrund seiner toxischen Eigenschaften (haut- und schleimhautreizend; MAK = 22 mg/m<sup>3</sup>; DFG, 1996) auch stark desinfizierende Wirkung und sehr hohen Wasserlöslichkeit (m-Kresol: 23 g/l, o-Kresol: 31 g/l, p-Kresol 19,4 g/l bei 25 °C) können Kresole große Bedeutung bei der Gefährdungsabschätzung erlangen (Wassergefährdungsklasse = 2). Die Anwesenheit von Kresol erkennt man leicht am typischen "Carbolsäure"-Geruch .

**Tabelle 2-1: Konzentrationen (Gew.- %) von PAK in Hochtemperaturkohlenteeren (IARC, 1985)**

PAH	Concentration (%)	PAH	Concentration (%)
Naphthalene	10	Benzo[e]pyrene	0.50
Anthracene	1.5	Benzo[a]fluoranthene	0.30
Phenanthrene	5.0	Benzo[b]fluoranthene	0.30
Pyrene	2.1	Benzo[j]fluoranthene	0.30
Fluoranthene	3.3	Benzo[k]fluoranthene	0.40
Tetracene (naphthacene)	0.25	Dibenz[a,j]anthracene	0.10
Benz[a]anthracene	0.65	Dibenz[a,h]anthracene	0.10
Chrysene	1.1	Picene	0.15
Triphenylene	0.13	Bezo[ghi]perylene	0.55
Perylene	0.25	Anthanthrene	0.18
Benzo[a]pyrene	0.55	Indeno[1,2,3-co]pyrene	0.50

**Tabelle 2-2: Konzentrationen (Gew.-%) von PAK in Teeren verschiedener Herkunft und Prozesse (IARC, 1985)**

	Average weight % of dry tar					
	High temperature processes				Low-temperature processes	
	Coke-oven tars			CVR <sup>a</sup> tars	Conventional low-temperature tars	Lurgi tars
	UK	FRG	USA	UK	UK	UK
Benzene	0.25	0.4	0.12	0.22	0.01	0.02
Toluene	0.22	0.3	0.25	0.22	0.12	0.05
ortho-Xylene	0.04	-	0.04	0.06	0.05	0.05
meta-Xylene	0.11	0.2	0.07	0.13	0.10	0.07
para-Xylene	0.04	-	0.03	0.05	0.04	0.03
Ethylbenzene	0.02	-	0.02	0.03	0.02	0.04
Styrene	0.04	-	0.02	0.04	0.01	0.01
Phenol	0.57	0.5	0.61	0.99	1.44	0.97
ortho-Cresol	0.32	0.2	0.25	1.33	1.48	1.14
meta-Cresol	0.45	0.4	0.45	1.01	0.98	1.83
para-Cresol	0.27	0.2	0.27	0.86	0.87	1.51
Xylenols	0.48	-	0.36	3.08	6.36	5.55
High-boiling tar acids	0.91	-	0.83	8.09	12.89	11.95
Naphtha	1.18	-	0.97	3.21	3.63	3.02
Naphthalene	8.94	10.0	8.80	3.18	0.65	2.01
$\alpha$ -Methylnaphthalene	0.72	0.5	0.65	0.54	0.23	0.63
$\beta$ -Methylnaphthalene	1.32	1.5	1.23	0.68	0.19	1.05
Acenaphthene	0.96	0.3	1.05	0.66	0.19	0.57
Fluorene	0.88	2.0	0.64	0.51	0.13	0.62
Diphenylene oxide	1.50	1.4	-	0.68	0.19	0.57
Anthracene	1.00	1.8	0.75	0.26	0.06	0.32
Phenanthrene	6.30	5.7	2.66	1.75	1.60	0.28
Carbazole	1.33	1.5	0.60	0.89	1.29	0.22
Tar bases <sup>c</sup>	1.77	0.73	2.08	2.09	2.09	2.50
Medium-soft pitch	59.8	54.4	63.5	43.7	26.0	33.1

#### Legende

- aus McNeil, 1983
- CVR = "continuous vertical-retort process"; kontinuierlicher Vertikalretorten-Prozeß
- "Tar bases" bestehen hier unter anderem aus Chinolin, Isochinolin, Methylchinolinen, Pyridinen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolin, Ethylpyridin und Lutidin; allerdings konnte bisher nur ein Teil der basischen Bestandteile in CVR oder Niedrigtemperaturteeren identifiziert werden

Bei den Gaswerksteeren kann eine Differenzierung nach dem jeweiligen Herstellungsverfahren erfolgen. Die meistens diskontinuierlichen Horizontalretorten werden bei Temperaturen ähnlich denen für die Kokserzeugung betrieben und liefern daher Teere, die den Kokerei- und damit Hochtemperaturteeren gleichzustellen sind.

Vertikalretorten, häufig kontinuierlich beschickt, werden bei niedrigeren Temperaturen gefahren. Teere aus Vertikalretorten haben daher einen größeren Anteil an geradkettigen und verzweigt-kettigen Paraffinen und können 20-30 % Phenole enthalten; dazu zeigen sie tendenziell einen höheren Gehalt an basischen Teerbestandteilen (Carbazol, Chinolin, Isochinolin, Methylchinolin) (IARC, 1985). Mit ihren Eigenschaften nehmen die Vertikalretortenteere eine Mittelstellung zwischen Hoch- und Tieftemperaturteeren ein. Wie Tabelle 2-2 zeigt, ähnelt ihre quantitative Zusammensetzung stark der von Niedrigtemperaturteeren.

Grundsätzlich ist zu beachten, daß die Zusammensetzung von Teeren eines bestimmten Temperaturbereiches erheblichen Schwankungen ausgesetzt sein kann. Im einzelnen ist sie abhängig von der Natur der Kohle, dem Typ des Koksofens bzw. der Gaswerksretorten, der Verkohlungs-temperatur und der Verkohlungszeit.

Im folgenden werden die wichtigsten PAK in alphabetischer Reihenfolge nach folgendem Schema vorgestellt:

#### **Chemische Identität** mit Angaben über

- CA-Name (Name nach den Chemical Abstracts)
- CAS-Nr. (Chemical Abstract Nummer)
- Sonstige Nummern (EG-Nr., UN-Nr., RTECS-Nr., ecomed-Nr., ECDIN-Nr.)
- Summenformel
- Molare Masse (in g/mol)
- Strukturformel (in der Regel Konstitutionsformel als Skelettformel, wobei jeder Knick oder Eckpunkt für eine  $\text{CH}_n$ -Gruppierung steht; gegebenenfalls auch Stereoformel)

#### **Chemische und physikalische Eigenschaften** mit Angaben über

- Aggregatzustand (in Abhängigkeit von der Temperatur),
- Farbe,
- Geruch,
- Dichte (in  $\text{g/cm}^3$ ),
- Schmelzpunkt (Smp., in  $^\circ\text{C}$ ),
- Siedepunkt (Sdp., in  $^\circ\text{C}$ ),
- Wasserlöslichkeit (in g/l),
- Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient  $\log K_{ow}$ ,
- Dampfdruck (bei verschiedenen Temperaturen), Dampfdruckkurve (falls vorhanden),
- Brennbarkeit,
- Henry-Konstante.

#### **Umweltverhalten** mit Angaben über

- Hydrolyse, Photolyse,
- besondere Sorptionseigenschaften,
- Verteilungskoeffizient  $K_{oc}$  (Verteilung zwischen Wasser und organischem Kohlenstoff),
- Akkumulationsverhalten, Biokonzentrationsfaktor BCF,
- Stoffwechselprodukte (Metaboliten).

**Toxizität** mit Angaben über

- Wirkungsweise (letale Dosis LD<sub>50</sub> bzw. letale Konzentration LC<sub>50</sub> mit Angabe des Versuchsorganismus)
- Karzinogenität: deutsche MAK-Liste bzw. US-amerikanische TLV-Liste (vgl. Kapitel 1.4.4 Grenz- und Richtwerte) bzw. relative Angaben (+ = schwach karzinogen, ++ = moderat karzinogen, +++ = stark karzinogen, ++++ = sehr stark karzinogen, +++++ = extrem stark karzinogen; \* = als Karzinogen nachgewiesen),  
altlastenspezifische standardisierte toxikologische Bewertung nach Dieter *et al.* (1990):  
A: eindeutig humankarzinogen  
B<sub>1</sub>: eindeutig karzinogen im Tierversuch als Initiator oder Anfangsverdacht aus Humandaten bei wahrscheinlicher Initiatorwirkung  
B<sub>2</sub>: Initiatorwirkung im Tierversuch zweifelhaft, aber begründeter Anfangsverdacht aus Tier- und Strukturdaten,  
B<sub>3</sub>: oral wie Gruppe C, andere Pfade aber wie B<sub>2</sub>/B<sub>1</sub>/A  
C: nicht karzinogen bei adäquater Testung  
D: nicht adäquat getestet, aber kein Verdacht aus Strukturdaten;  
Tumorverursachende Dosis TD<sub>50</sub> ("Tumorigenic Dose fifty" nach Gold *et al.*, 1989):  
diejenige Dosis pro kg Körpergewicht pro Tag, die über die Lebenszeit des Versuchstiers die Wahrscheinlichkeit halbiert, daß das Tier innerhalb dieses Zeitraums keinen Tumor bekommt;  
nach EPA: *unit risk* = Krebsrisiko pro Konzentrationseinheit (*slope factor* = Krebsrisiko pro Dosisseinheit); Einstufungen:  
A: Humankarzinogen,  
B: wahrscheinliches Humankarzinogen;  
    B1: beschränkte Hinweise auf Krebserzeugung beim Menschen  
    B2: ausreichend Hinweise auf Krebserzeugung bei Versuchstieren mit inadäquaten Hinweisen auf Krebserzeugung beim Menschen  
C: mögliches Humankarzinogen  
D: nicht klassifizierbar hinsichtlich einer Kanzerogenität beim Menschen  
E: Beweise für die Nicht-Kanzerogenität beim Menschen  
siehe auch Tabelle 2-6, S. 86 ff.
- Mutagenität

**Richt- und Grenzwerte**, wie sie in Kapitel 1.4.4 Grenz- und Richtwerte erläutert wurden

**Alle Daten und Angaben in den folgenden Teilkapiteln wurden - sofern nicht anders angegeben - entnommen aus Futoma *et al.* (1981), Jones und Freudenthal (1978), Rippen (Stand 6/1997), Verschueren (1983), Vogl *et al.* (1995), den Chemical Abstracts (Subject Index, 1995), Römpps Chemie Lexikon (8. Aufl., 1994) und Zander (1980).**

## 2.1 Reine polycyclische Kohlenwasserstoffe (PAK)

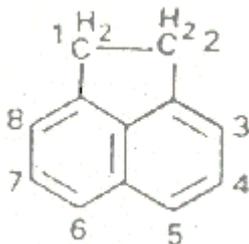
In den folgenden Unterkapiteln werden polycyclische Kohlenwasserstoffe vorgestellt, die ausschließlich aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind. Sie besitzen keinerlei Beimengungen an anderen Elementen. Derivate und Heterocyclen werden in den weiteren Teilkapiteln behandelt.

### 2.1.1 ACENAPHTHEN

Chemische Identität

CA-Name:	Acenaphthylene, 1,2-dihydro-
CAS-Nr.:	83-32-9
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 201-469-6, RTECS-Nr. AB 1000000
Summenformel:	$C_{12}H_{10}$
Molare Masse:	154,21 g/mol
Synonyme, Abkürzungen:	ACE

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (kristallin) bei 25 °C
Farbe:	farblos
Geruch:	Geruchsschwellenwert Wasser 0,02 - 0,22 mg/l
Dichte:	1,07 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt:	96 °C
Siedepunkt:	278 °C
Wasserlöslichkeit:	3,8 mg/l bei 25 °C
log K <sub>ow</sub> :	4,2
Dampfdruck:	0,31 Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	k.A.

Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	0,0052 bei 25 °C (berechnet), 0,0062 bei 25 °C (gemessen)

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	Sediment: 4.600, 2.580-4.600 (LfU, 1995b)
Sorptionseigenschaften:	keine Sorption an Tonpartikel aus Meerwasser
Akkumulation:	mäßige Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation (LfU, 1995b), BCF (Fisch) = 397; BCF (Fisch) = 389; BCF (Mikroorganismen) = 1.290 und 1.800
Abbau:	k.A.
Metaboliten:	Napthoesäure und Napthoesäureanhydrid, in Luft mit OH und N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Bildung von 3-, 4-, und 5-Nitroacenaphthen (mit OH zusammen ca. 2 %, mit N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2 %, 40 % und 2 %)

### Toxizität:

Wirkungsweise:	+ LD <sub>50</sub> (Ratte) = 10.000 mg/kg KG, LD <sub>50</sub> (Amsel, 18 h) = 101 mg/kg KG, LC <sub>50</sub> (amerikanische Elritze, 96 h) = 1,73 mg/l, LC <sub>50</sub> (Blauer Sonnenbarsch, 24 h, stat.) = 7,2 mg/l, LC <sub>50</sub> (Blauer Sonnenbarsch, 96 h, stat) = 1,7 mg/l, LC <sub>50</sub> (Edelsteinkärpfling) = 2,2 mg/l, LC <sub>50</sub> (Edelsteinkärpfling, 96 h) = 3,1 mg/l, EC <sub>0</sub> („max acceptable concentration“, Early Life Stage) = 0,71 mg/l, LC <sub>50</sub> (Regenbogenforelle, 96 h) = 0,68 mg/l, LC <sub>50</sub> (Zahnkärpfling, akut) = 6,3 mg/l, wirkt auf Pflanzen toxisch (Mitosegift),
----------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Karzinogenität:

?

Mutagenität:

+/-: wirkt bis zu einer Konzentration von 1.000 kmol mutagen bewirkt in Mikroorganismen falsche Zellteilungen und polyploide Chromosomenzahl, signifikante Mutagenität bei *S. typhimurium* bei 1.000 µmol/l bewirkt in Pflanzen falsche Zellteilung und polyploide Chromosomenzahl

### Grenzwerte:

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg;

P-P = 10 mg/kg;

PM<sub>1</sub> = 5 mg/kg;  
PM<sub>2</sub> = 25 mg/kg;  
PM<sub>3</sub> = 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin, UM & SM BW, 1993);

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/l;  
P-W = 0,15 µg/l;  
P<sub>max</sub> = 0,8 µg/l;  
E<sub>max</sub> = 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin, UM & SM BW, 1993);

Güteklasseklasse für aufbereitete Böden und Bauschutt:

Güteklasse I (Hintergrundbelastung): 0,1 mg/kg TS, Eluat (17 PAK gesamt): 5 µg/l,  
Güteklasse II (grundsätzlich geeignet zur Verwendung als Unterboden): 1 mg/kg TS, Eluat (17 PAK gesamt): 10 µg/l,  
Güteklasse III (grundsätzlich geeignet zur Verfüllung von Gruben und Aufschüttungen mit abgedeckter Oberfläche unter Beachtung der Grundwasserverhältnisse): 5 mg/kg (RAL, 1991)

Vorschlag für Orientierungswert für sedimentrelevante organische Schadstoffe: 0,5 mg/kg (PAK einzeln) (DVWK, 1991, Schrenk, 1992)

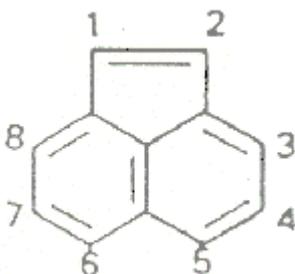
Substanz der US-EPA „Priority Pollutants List“.

## 2.1.2 ACENAPHTHYLEN

### Chemische Identität

CA-Name:	Acenaphthylene
CAS-Nr.:	208-96-8
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 205-917-1, RTECS-Nr. AB 1254000,
Beilsteinregistrierungsnummer:	774092
Summenformel:	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
Molare Masse:	152,2
Synonyme, Abkürzungen:	ACY

Strukturformel:



**Chemische und Physikalische Eigenschaften**

Aggregatzustand:	fest (kristallin) bei 25 °C
Farbe:	farblos
Geruch:	k.A.
Dichte:	0,899 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt:	78-93 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	280 °C
Wasserlöslichkeit:	3,93 mg/l (H <sub>2</sub> O dest.) bei 25 °C
log K <sub>ow</sub> :	4,07 (LfU, 1995b)
Dampfdruck:	k.A.
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	k.A.

**Umweltverhalten:**

K <sub>oc</sub> :	k.A.
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	k.A.
Abbau:	k.A.
Metaboliten:	k.A.
<b>Toxizität :</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	k.A.
Karzinogenität:	?
Mutagenität:	keine Mutagenität nachgewiesen bis 1300 µmol/l

**Grenzwerte:**

Orientierungswerte		Baden-Württemberg,	Boden:
H-B	=	1	mg/kg;
P-P	=	10	mg/kg;
PM <sub>1</sub>	=	5	mg/kg;
PM <sub>2</sub>	=	25	mg/kg;
PM <sub>3</sub>	=	100	mg/kg;
PM <sub>3</sub> = 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin, UM & SM BW, 1993));			
Orientierungswerte		Baden-Württemberg,	Wasser:
H-W	=	0,05	µg/l;
P-W	=	0,15	µg/l;
P <sub>max</sub>	=	0,8	µg/l;
E <sub>max</sub> = 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin, UM & SM BW, 1993);			

Güteklasseklasse für aufbereitete Böden und Bauschutt (RAL, 1991):

Güteklasse I (Hintergrundbelastung): 0,1 mg/kg TS, Eluat (17 PAK gesamt): 5 µg/l,

Güteklasse II (grundsätzlich geeignet zur Verwendung als Unterboden): 1 mg/kg TS, Eluat (17 PAK gesamt): 10 µg/l,

Güteklasse III (grundsätzlich geeignet zur Verfüllung von Gruben und Aufschüttungen mit abgedeckter Oberfläche unter Beachtung der Grundwasserverhältnisse): 5 mg/kg

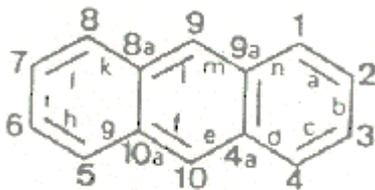
Vorschlag für Orientierungswert für sedimentrelevante organische Schadstoffe: 0,5 mg/kg (PAK einzeln) (DVWK, 1991, Schrenk, 1992).

### 2.1.3 ANTHRACEN

Chemische Identität

CA-Name:	Anthracene
CAS-Nr.:	120-12-7
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 204-371-1, RTECS-Nr. CA 9350000, Beilsteinregistrierungsnr.: 1905429
Summenformel:	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
Molare Masse:	178,24 g/mol
Synonyme, Abkürzungen:	Anthracin, green oil, Paranaphthalene; ANT

Strukturformel:



Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (kristalline Blättchen oder Blättchen ohne Prismen) bei 25 °C
Farbe:	farblos bis schwach gelblich
Geruch:	k.A.
Dichte:	1,24 g/cm <sup>3</sup> bei 20 °C, 1,268 g/cm <sup>3</sup> bei 25 °C
Schmelzpunkt:	214-216 °C (99 %; Fluka, 1997)
Siedepunkt:	340-342 °C
Wasserlöslichkeit:	0,075 mg/l bei 15 °C,

	1,29 mg/l (H <sub>2</sub> O dest.) bei 25 °C, 0,044 mg/l bei 20 - 29 °C
log K <sub>ow</sub> :	4,45
Dampfdruck:	0,97 · 10 <sup>-3</sup> Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	log P = -0,9146·A (J/mol) / T(K) + B A = 5237,59; B = 12,98 oder A = 4019,1; B = 10,826 zwischen 100 und 600 °C
Brennbarkeit:	Flammpunkt 121 °C, Zündtemperatur 540 °C, Staub: Explosionsgefahr ab 0,6 Vol.- %
Henry-Konstante:	0,00075 bei 20 °C (berechnet), 0,00017 bei 25 °C (berechnet), 0,0022 bei 25 °C (gemessen)

**Umweltverhalten:**

K <sub>oc</sub> :	21.000,
Sediment:	14.000, Teich- und Flußsedimente: 26.000, Grundwasserleiter-Materialien: 9.000 und 28.000, in Ästuaren, unter Gegenwart von Kolloiden: 510.000
Sorptionseigenschaften:	sorbiert stark an Smectit-Tonminerale;
Akkumulation:	hohe Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation (LfU, 1995b), BCF (Tapes japonica, stat.) = 1.100, BCF (Goldfisch, stat.) = 162, BCF (Goldorfe, 3 d, 50 µg/l, stat.) = 910 (Freitag et al., 1985), BCF (Forelle, 3 d, 50 µg/l) = 779 (NTIS, 1987), BCF (Fisch, berechnet) = 2.300-2.700, BCF (Muscheln, 2 d) = 430, BCF (Muscheln, 8 d) = 2.500, BCF (Daphnia pulex, stat., 0,02 µg/l) = 760, BCF (Daphnia pulex, stat) = 920, BCF (Daphnia pulex, 24 h, dyn.) = 1.190, BCF (Daphnia pulex, dynamisch) = 490-500, BCF (Daphnia magna) = 510, BCF (Daphnia magna, 24 h) = 970, BCF (Flohkrebs, 8 h, dynamisch) = 16.900, BCF (Mücke, dyn.) = 360 und 1.840, BCF (Chlorella fusca, 1 d, stat.) = 7.800, BCF ( <i>Chlorella</i> , 1 d, 50 µg/l) = 7.770 (Feitag et al., 1985) BCF (Selenastrum capricornutum) = 7.800 BCF (Blaugrüne Alge, stat.) = 1.460 BCF (Blaugrüne Alge, dyn.) = 1.590 BCF (Mikroorganismen) = 4.700, BCF (Belebtschlamm, 5 d) = 6.700 (Freitag et al., 1985); Transferfaktor Boden/Pflanze: Kartoffelschale: 2,9 µg/kg bei 600 µg/kg im Boden; Transfer Alge (Scenedesmus acutus) -> Wasserfloh (Daphnia magna): 14 %

	Transfer Wasserfloh - Wels: 24 % bei Sojabohne: nach 4 d 10-50x mehr als im Boden
Abbau:	Hydrolyse: unter Umweltbedingungen stabil; in Gaswerksboden (ca 220 mg/kg) nach 41 d ca. 10 % Transformation; in Klärschlamm-behandeltem Boden deutliche Transformation, keine Akkumulation; in unbehandeltem Boden nach ca. sechs Monaten deutlicher Abbau, 83-93 % nach 16 Monaten, BOD <sub>5</sub> = 0,068, MITI-Test: nicht biologisch abbaubar, aerober Abbau in Belebtschlamm 0,3 % <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> (5d, 50 µg/l), Sediment: anaerober Abbau deutlich langsamer als aerober Abbau, Transformation in aeroben Sediment: 2-3,2 % pro Woche, geschätzte t <sub>1/2</sub> abiotisch und biotisch << 1 d
Metaboliten:	Pflanze: nicht nachweisbare Metabolisierung, Ratten und Mäuse: in vitro und in vivo Metabolisierung zu 1,2-Dihydroxy-1,2-dihydroanthracen, Wasserfloh: Bildung polarer Metaboliten
Toxizität:	+
Wirkungsweise:	LD <sub>0</sub> (Ratte) = 17.000 mg/kg KG, LD <sub>50</sub> (Ratte) = 3.200 mg/kg KG, LD <sub>50</sub> (Amsel) = 111 mg/kg, LC <sub>50</sub> (Sonnenbarsch, 96 h) = 0,0119 mg/l (NTIS, 1987), LC <sub>50</sub> (Elritze, 24 h) = 0,360 mg/l (NTIS, 1987), NOEL (Forelle, 24h) = 5 mg/l, EC <sub>30</sub> ( <i>Selenastrum caprycornutum</i> , Wachstumshemmung) = 7mg/l, EC <sub>50</sub> ( <i>Chlamydomonas</i> ) = 0,239 mg/l (NTIS, 1987), EC <sub>50</sub> ( <i>Chlorella</i> ) = 0,535 mg/l (NTIS, 1987), LC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia</i> , 24 h) = 0,02 mg/l (NTIS, 1987), LC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia</i> , 48 h) = 3,03 mg/l (NTIS, 1987), in gesättigter Lösung keine Photosynthesehemmung
Karzinogenität:	nicht karzinogen; B <sub>2</sub> (Dieter <i>et al.</i> , 1990); D (EPA, 1994)
Mutagenität:	negativ im Ames-Test mit und ohne Aktivierung, nicht mutagen in Hefe

**Grenzwerte:**

EG-Richtlinie 1980: 0,2 µg/l (ZHK, für PAK; LWA, 1992);

Orientierungswerte		Baden-Württemberg,	Boden:
H-B		=1	mg/kg;
P-P	=	10	mg/kg;
PM <sub>1</sub>		=5	mg/kg;
PM <sub>2</sub>	=	25	mg/kg;
PM <sub>3</sub>	= 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993);		

Orientierungswerte		Baden-Württemberg,	Wasser:
H-W	=	0,05	µg/l;
P-W	=	0,15	µg/l;
$P_{\max}$	=0,8	µg/l (Rosenkranz <i>et al.</i> ,	1994);
$E_{\max}$	= 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993);		

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,02 µg/l;

IV = 5 µg/l (LWA, 1989);

A = 0,005 µg/l;

B = 2 µg/l;

C = 10 µg/l;

Hollandliste, Boden: STV = 0,05 mg/kg; IV = 40 mg/kg TG für Summe von 10 PAK (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A < 0,1 mg/kg; B = 10 mg/kg; C = 100 mg/kg (LWA, 1989);

Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List";

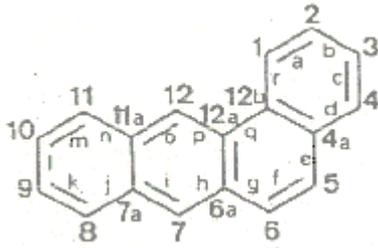
RfD-, RfC-Werte (EPA): 0,3 mg/(kg·d) (oral) (EPA, 1994).

## 2.1.4 BENZ[a]ANTHRACEN

### Chemische Identität

CA-Name:	Benz[a]anthracene
IUPAC-Name:	Benz[a]anthracene
CAS-Nr.:	56-55-3
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 200-280-6, RTECS-Nr. CV 9275000, Beilsteinregistriernr.: 1909298
Summenformel:	$C_{18}H_{12}$
Molare Masse:	228,3
Synonyme, Abkürzungen:	1,2-Benzanthracen, Benzanthracen, Benzanthren, 1,2- benzanthracene, Benzoanthracene, 1,2-benzoanthracene, benzo(a)anthracene, 2,3-benzophenanthrene, benz(b)phenanthrene, 2,3-benzphenanthrene, naphthanthracene, tetraphene; BA, BaA

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (Plättchen) bei 25 °C
Farbe:	farblos, gelb-grüne Fluoreszenz
Geruch:	k.A.
Dichte:	1,274 g/cm <sup>3</sup> bei 20 °C (ATSDR, 1990)
Schmelzpunkt:	158-162 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	437,5 °C
Wasserlöslichkeit:	0,044 mg/l bei 24 °C (techn.), 0,011 mg/l bei 20-30 °C, $9 \cdot 14 \cdot 10^{-6}$ mg/l (ATSDR, 1990)
log K <sub>ow</sub> :	5, 81; 5,73 bzw. 5,61 (ATSDR, 1990)
Dampfdruck:	$25 \cdot 10^{-6}$ Pa bei 25 °C; $2,9 \cdot 10^{-6}$ Pa bzw. $6,65 \cdot 10^{-7}$ Pa bei 20 °C (Montgomery und Welkom, 1990), $25 \cdot 10^{-6}$ Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	$\log p = -0,9146 A \text{ (J/mol)} / T \text{ (K)} + B$ ; A = 4642,72; B = 9,68
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	$0,23 \cdot 10^{-3}$ bei 25 °C (berechnet)

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	800.000 und 1.360.000, 200.000 (ATSDR, 1990), 1.400.000 (Montgomery und Welkom, 1990);
Sorptionseigenschaften:	starke Adsorption an Böden und Sedimente
Akkumulation:	schnelle und effektive Absorption bei Ratten (Montgomery und Welkom, 1990); BCF (Goldorfe, 3 d, 50 µg/l) = 350 (Freitag <i>et al.</i> , 1985), BCF (Fisch) = 1.820, BCF ( <i>Daphnia</i> ) = 10.000; BCF ( <i>Daphnia</i> , 24h) = 10.200, BCF ( <i>Chlorella</i> , 1d, 50 µg/l, bez. auf Frischgewicht) = 3.300 (Freitag

	<i>et al.</i> , 1995)
Abbau:	kaum Hydrolyse, kein Abbau ohne Licht, kein Abbau in Ästuarwasser; aerober Abbau Belebtschlamm (5 d, 50 µg/l) : < 0,1 % CO <sub>2</sub> ; in mineralöl-kontaminiertem Boden (63 µg/kg) in 104 d keine Transformation; Elimination (männl. Ratte, 5 d, 1 mg/kg Futter, 1x orale Aufnahme): 99,4 % (Freitag <i>et al.</i> , 1985)
Metaboliten:	Metabolisierung zu allen fünf Dihydrodiolen und einigen phenolischen Metaboliten und Konjugaten (Jacob <i>et al.</i> , 1981, Sims und Grover, 1981, Thakker <i>et al.</i> , 1982); Bildung von Mono- und Dihydroxy-Benz[a]anthracenen bei Ratten und Mäusen
<b>Toxizität</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	NOEL (Ratte, oral, 3 d) = 150 mg/(kg-d) (ATSDR, 1990), LT <sub>50</sub> (Fische, life cycle test, 2,71 d) = 1,8 µg/d (Pilli <i>et al.</i> , 1988) LT <sub>50</sub> ( <i>Daphnia</i> , 0,52 d) = 1,8 µg/d (Pilli <i>et al.</i> , 1988), LC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia pulex</i> , 96h) = 0,18 mg/l, EC <sub>30+</sub> ( <i>Selenastrum</i> , in kaltem Weißlicht) = 1,87 mg/l,
Karzinogenität:	+, ausreichende Hinweise für karzinogene Wirkung gegenüber Labortieren; B <sub>1</sub> (dermal) (Dieter und Möller, 1988); B <sub>2</sub> (EPA, 1994); 7,8-Di- und 7,8,12-Trimethylbenz[a]anthracen sind die stärksten bekannten Karzinogene (DFG, 1996)
Mutagenität:	+, mutagene Wirkung (Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe, 1994); im Ames-Test mit metabolischer Aktivierung mutagen;

**Grenz-/Richtwerte:**

EG-Richtlinie 1980: 0,2 µg/l (ZHK, für PAK; LWA, 1992);

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/l,

P-W = 0,15 µg/l,

P<sub>max</sub> = 0,8 µg/l (UM & SM BW, 1993)

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg;

P-P = 10 mg/kg;

PM<sub>1</sub> = 5 mg/kg;

PM<sub>2</sub> = 25 mg/kg;

PM<sub>3</sub> = 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993)

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,002 µg/l,

IV = 0,5 µg/l (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A = 0,005 µg/l,

B = 0,5 µg/l,

C = 2 µg/l (LWA, 1989);

Hollandliste, Boden:

STV = 0,02 mg/kg;

IV = 40 mg/kg TG für Summe von 10 PAK (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A < 1 mg/kg;

B = 5 mg/kg;

C = 50 mg/kg TG (LWA, 1989);

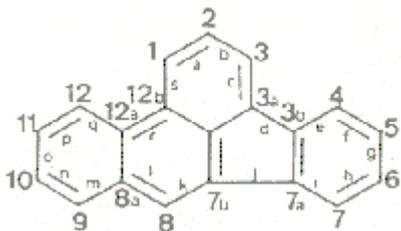
Substanz der US-EPA „Priority Pollutants List“.

## 2.1.5 BENZO[b]FLUORANTHEN

### Chemische Identität

CA-Name:	Benzo[b]fluoranthene
CAS-Nr.:	205-99-2
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 205-911-9
Summenformel:	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>
Molare Masse:	252
Synonyme, Abkürzungen:	2,3-Benzofluoranthene, 2,3-benzfluoranthene, 3,4- benzfluoranthene; 3,4-benz(e)acephenanthrylene, 2,3-benzofluoranthene, 3,4-benzofluoranthene, benzo(e)fluoranthene, BbF, B(b)F

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand bei 25 °C:	nadelförmige Kristalle
Farbe:	farblos
Geruch:	k.A.

Dichte (g/cm <sup>3</sup> ):	k.A.
Schmelzpunkt:	168 °C (LfU, 1995b)
Siedepunkt:	k.A.
Wasserlöslichkeit:	0,0012 mg/l bei 25 °C (Montgomery und Welkom, 1990)
log K <sub>ow</sub> :	6,04 bzw. 6,57 (Montgomery und Welkom, 1990)
Dampfdruck:	6,66 · 10 <sup>-5</sup> Pa bei 25 °C (Montgomery und Welkom, 1990), 0,63 · 10 <sup>-4</sup> Pa (LfU, 1995b)
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	6,66 · 10 <sup>-5</sup> Pa·m <sup>3</sup> /mol

**Umweltverhalten:**

K <sub>oc</sub> :	k.A.
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	hohe Bio- und Geoakkumulationstendenz (LfU, 1995b)
Abbau:	Hydrolyse unbedeutend (ATSDR, 1985), primärer aerober Abbau im Boden: 20,6 % in 1.280 d
Metaboliten:	1,2- und 11,12-Dihydrodiole, 4- (oder 7-), 5- (oder 6)- Monohydroxy-Derivate von Benzo[b]fluoranthen (Amin et al., 1982)
<b>Toxizität:</b>	<b>+</b>
Wirkungsweisen:	k.A.
Karzinogenität:	+: IIIA2 (DFG, 1996); B <sub>1</sub> (dermal) (Dieter et al., 1993); B2 (EPA, 1994)
Mutagenität:	+

**Grenz- und Richtwerte:**

Indikator-PAK der Trinkwasserverordnung 1990: 0,2 µg/l (Gesamt-PAK-Gehalt);

EG-Richtlinie 1980: 0,2 µg/l (ZHK, für PAK; LWA, 1992);

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/l,

P-W = 0,15 µg/l;

P<sub>max</sub> = 0,8 µg/l

E<sub>max</sub> = 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin) (UM & SM BW, 1993);

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg;

P-P = 10 mg/kg;

PM<sub>1</sub> = 5 mg/kg;

PM<sub>2</sub> = 25 mg/kg;

PM<sub>3</sub> = 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993);

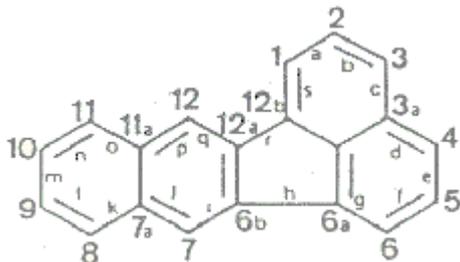
Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List".

## 2.1.6 BENZO[k]FLUORANTHEN

### Chemische Identität

CA-Name:	Benzo[k]fluoranthene
CAS-Nr.:	207-08-9
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 205-916-6, Beilsteinregistriernr. 1873745
Summenformel:	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub>
Molare Masse:	252,32
Synonyme, Abkürzungen	8,9-Benzfluoranthen, 8,9-benzofluoarnathene, 11,12- benzofluoranthene, 2,3,1',8'-binaphthylene, dibenzo(b,jk)fluorene, Bk

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (nadelförmige Kristalle) bei 25 °C
Farbe:	gelb
Geruch:	k.A.
Dichte :	k.A.
Schmelzpunkt:	215-217 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	480 °C (LfU, 1995b)
Wasserlöslichkeit:	1,22 · 10 <sup>-2</sup> mg/l (LfU, 1995b)
log K <sub>ow</sub> :	6,57 (LfU, 1995b)
Dampfdruck:	0,63 · 10 <sup>-4</sup> (LfU, 1995b)

Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	k.A.

**Umweltverhalten:**

K <sub>oc</sub> :	k.A.
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	hohe Bio- und Geoakkumulation (LfU, 1995b),
Abbau:	k.A.
Metaboliten:	8.9-Dihydrodiol in Rattenleber (LaVoie et al., 1981)
<b>Toxizität:</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	k.A.
Karzinogenität:	B2 (EPA, 1994)
Mutagenität:	+; Ames-Test positiv

**Grenzwerte:**

Indikator-PAK der Trinkwasserverordnung 1990: 0,2 µg/l (Gesamt-PAK-Gehalt) ;

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,002 µg/l,

IV = 0,5 µg/l (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A = 0,005 µg/l,

B = 0,5 µg/l,

C = 2 µg/l (LWA, 1989);

Hollandliste, Boden:

STV = 0,02 mg/kg;

IV =: 40 mg/kg TG für Summe von 10 PAK (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A < 1 mg/kg;

B = 5 mg/kg;

C = 50 mg/kg TG (LWA, 1989);

Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List".

## 2.1.7 BENZO[ghi]PERYLEN

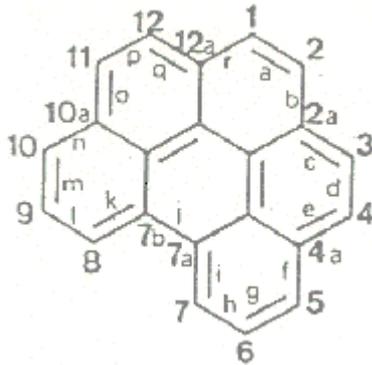
**Chemische Identität**

CA-Name:	Benzo[ghi]perylene
CAS-Nr.:	191-24-2
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 205-883-8, RTECS-Nr. DI 6200500,

Beilsteinregistriernr. 1913029

Summenformel:	$C_{22}H_{12}$
Molare Masse:	276,3
Synonyme, Abkürzungen:	1,2-Benzophenanthren, 1,12-Benzoperylen, 1,12- benzberylene, BghiP

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	k.A.
Farbe:	k.A.
Geruch:	k.A.
Dichte :	k.A.
Schmelzpunkt:	278-280 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	k.A.
Wasserlöslichkeit:	$0,3 \cdot 10^{-6}$ g/l bei 20 °C (LfU, 1995b)
log $K_{ow}$ :	7,23 (LfU, 1995b)
Dampfdruck:	k.A.
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	k.A.

### Umweltverhalten:

$K_{oc}$ :	k.A.
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	hohe Bio- und Geoakkumulation (LfU, 1995b),
Abbau:	k.A.
Metaboliten:	k.A.

<b>Toxizität:</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	k.A.
Karzinogenität:	B2 (EPA,1994)
Mutagenität:	k.A.

**Grenzwerte:**

Indikator-PAK der Trinkwasserverordnung 1990: 0,2 µg/l (Gesamt-PAK-Gehalt) ;

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,002 µg/l,

IV = 0,5 µg/l (Rosenkranz et al., 1994);

A = 0,005 µg/l,

B = 0,5 µg/l,

C = 2 µg/l (LWA, 1989);

Hollandliste, Boden:

STV = 0,02 mg/kg;

IV = 40 mg/kg TG für Summe von 10 PAK (Rosenkranz et al., 1994);

A < 1 mg/kg;

B = 5 mg/kg;

C = 50 mg/kg TG (LWA, 1989);

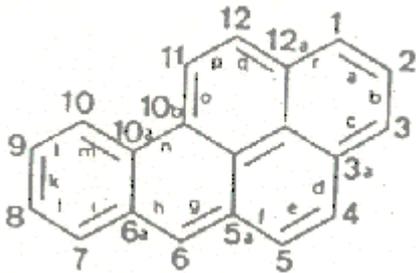
Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List".

**2.1.8 BENZO[a]PYREN**

Chemische Identität

CA-Name:	Benzo[a]pyrene
IUPAC-Name:	Benzo[a]pyrene
CAS-Nr.:	50-32-8
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 200-028-5, RTECS-Nr. DJ 3675000, Beilsteinregistriernr. 1911333
Summenformel:	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
Molare Masse:	252,32
Synonyme/Abkürzungen:	3,4-Benzpyren, 3,4-benzpyrene, 3,4-benzopyrene, 3,4-benz(a)pyrene, benz(a)pyrene, benzo[a]pyrene benzpyrene; 1,2-benzopyrene, benzo[def]chrysene; benzopyrene; 6,7-benzopyrene, BAP; BaP, B(a)P, BP.

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	kristallin (Plättchen oder Nadeln) bei 25 °C
Farbe:	gelblich
Geruch:	k.A.
Dichte:	1,282 g/cm <sup>3</sup> (Plättchen) bzw. 1,351 g/cm <sup>3</sup> (Nadeln) bei 20 °C
Schmelzpunkt:	177-179 °C
Siedepunkt:	496 °C
Wasserlöslichkeit:	0,0045 mg/l bei 15-30 °C
log K <sub>ow</sub> :	6,04-6,15
Dampfdruck:	0,7 · 10 <sup>-6</sup> Pa bei 20-25 °C
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	< 0,1 · 10 <sup>-3</sup> bei 25 °C, 0,0139 · 10 <sup>-3</sup> bei 20 °C (gemessen)

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	Böden und Sedimente: 3,9-5,8 · 10 <sup>6</sup> (gemessen), 1,8 · 10 <sup>6</sup> (berechnet); Mittelwert aus drei Sedimenten: 5 · 10 <sup>6</sup>
Sorptionseigenschaften:	starke Sorption an Partikel in Ästuarwasser, insbes. Phytoplankton und Bakterien; starke Adsorption an Sedimente, t <sub>1/2</sub> = 5-10 a; Verteilung Partikel-Gasphase: vollständig an Partikeln
Akkumulation:	hohe Bio- und Geoakkumulationstendenz (LfU, 1995b), starke Adsorption an Bakterien, natürliche Quellen: Bakterien wie <i>Pseudomonas fluores.</i> , <i>E. coli</i> , <i>Proteus vulgaris</i> produzieren bis zu 0,1 kg/kg Bakterien-Trockenmasse,

Algen; mit einer Biomagnifikation in tierischen Lebensmitteln ist nicht zu rechnen: geschätzter Transferfaktor Kuhmilch (g/kg) zu Futter (kg/d Aufnahme):

0,0091 geschätzter Transferfaktor Rindfleisch (g/kg) zu Futter (kg/d Aufnahme): 0,017

BCF (Fisch, geschätzt) = 20.000

BCF (Goldorfe, 3 d) = 480,

BCF (Zahnkärpfling, 76 h) = 2.700 BCF (*Daphnia magna*, bezogen auf Frischgewicht) = 5.800-12.800,

BCF (Mikroorganismen) = 140.000

BCF (*Chlorella*, 1d, 50 µg/l, bezogen auf Frischgewicht) = 3.300

(Freitag *et al.*, 1985) Verringerung der Bioakkumulation in Anwesenheit bereits geringer Mengen von Huminstoffen;

bei Gehalten bis 1 mg/kg im Boden: keine Aufnahme in Erntegütern feststellbar, Transferfaktor Boden-Vegetation: 0,056;

geschätzter Transferfaktor von Pflanze (feucht) zu Boden (TS): 0,020

**Abbau:**

unter Umweltbedingungen keine Hydrolyse; Photolysekonstante:

$k = 0,00018 \text{ s}^{-1}$  (im Winter) in Luft mit Stickstoffoxiden Reaktion zu Nitroverbindungen aerober mikrobieller Abbau:  $t_{1/2} > 1400 \text{ h}$ ;

primärer aerober Abbau im Boden (adaptierte Mikroorganismen, 18 Monate): 95 %; Aerober Abbau im Boden (4 Monate):

7,68 %; Belebtschlamm (5d, 50 µg/l): < 0,1 % CO<sub>2</sub> (Freitag *et al.*, 1985) in Klärschlamm-behandeltem Boden mäßige

Transformation, mittlere Akkumulation;

bei Zusatz von Teerlösung zu unbelastetem Boden keine Verringerung der BaP-Konzentration nach 7 a; nach 10 d Adaptation

Transformation durch Bodenbakterien in 8 d zu 50-80 %;  $t_{1/2}$  (Böden) = 2-700 d

Abbau im Sediment: Mineralisierung sehr gering,  $t_{1/2}$

(Sediment) = 5-10 a

Elimination (männl. Ratte, 5d, 1 mg/kg Futter, 1x oral): 98,6 % (Freitag *et al.*, 1985)

**Metaboliten:**

in Säugern, Fischen und Amphipoden, Bakterien und Bodenpilzen Transformation zu Dihydroxybenzo[a]pyrenen (1,6-, 3,6-,

4,5-, 7,8-, und 9,10-); 1,6-Dihydro-1,6-dihydroxybenzo[a]pyren, 3,6-Dihydro-3,6-dihydroxybenzo[a]pyren, *cis*-9,10-Dihydro-9,10-

Dihydroxybenzo[a]pyren (nur Bakterien), *trans*-9,10-Dihydro-9,10-dihydroxybenzo[a]pyren (nur Pilze), *trans*-7,8-Dihydro-7,8-

dihydroxybenzo[a]pyren (nur Pilze), Benzo[a]pyrenchinonen (1,6-, 3,6-, 6,12-), Hydroxy[a]pyrenen (wichtigster Metabolit: 3-,

zweitwichtigster Metabolit: 9-, 1-, 6-, 7-; nur Fisch: 2-, 5-, 8-), Benzo[a]pyren-4,5-oxid 7,8-Diol-9,10-epoxid (kanzerogen)

(Pelkonen und Nebert, 1982) durch Weißfäulepilze

Transformation zu Benzo[a]pyrendionen (1,6-, 3,6-, und 6,12-)

**Toxizität:**

+

Wirkungsweise:	<p>TD<sub>50</sub> (Ratte) = 0,956 mg/(kg·d), Embryotox./Terat. + Ratte: bei 1000 ppm im Futter während der Schwangerschaft bei 7 Nachkommenschaften nur eine Mißbildung, aber zahlreiche tote Feten; weibl. Mäuse: bei 40-160 mg/kg am 7.-16. Tag der Trächtigkeit Sterilität;</p> <p>TD<sub>50</sub> (Maus) = 11 mg/(kg·d) (Gold <i>et al.</i>, 1989)</p> <p>Fischtoxisch (<i>Neanthes</i>, 96h) ≥ 1 ppm;</p> <p>LOEL (Maus, 10d, Reproduktionstoxizität) = 10 mg/(kg·d) (Hassauer <i>et al.</i>, 1993); ;</p> <p>LD<sub>50</sub> (<i>Daphnia</i>, 96 h) = 0,005 mg/l</p> <p>LC<sub>50</sub> (Regenwurm, 48h) = 1000 µg/cm<sup>2</sup> ; nur leicht toxisch gegenüber <i>Eisenia foetida</i> sowie Vögeln (Huhn, Ente), Weizenkeimlinge verkümmern nach wenigen d bei 2,5 mg/l; Algen Wachstumshemmtest (<i>Selenastrum</i>, 30 % Wachstumshemmung in kaltem Weißlicht): 0,025 mg/l</p>
Karzinogenität:	<p>+: IIIA2 (DFG,1996); B<sub>1</sub> (Dieter <i>et al.</i>, 1993); unit risk, oral: B2/11,5 mg/(kg·d) bzw. 7,3 mg/(kg·d) (EPA, 1994), unit risk, inhalativ: B2/1,7· 10<sup>-3</sup> µg/m<sup>3</sup> (EPA, 1991) unit risk (Maus, oral): 0,088 mg/(kg·d) (Schlipkötter <i>et al.</i>, 1985); durch Luftverunreinigungen zusätzliches statistisches Krebsrisiko in Deutschland: Ballungsgebiete: 13·10<sup>-5</sup>, ländliche Gebiete: 5,0·10<sup>-5</sup> (LAI, 1992) In verschiedenen Tierarten bei oraler und dermaler Applikation Bildung von Lungentumoren; positiver Standard; von der US-NAS als „stark karzinogen“ eingestuft; purum zur experimentellen Krebserzeugung (Fluka, 1997).</p>
Mutagenität:	<p>+: Ames-Test: mutagen mit metabolische Aktivierung; in vielen Tests mutagen; M2 (DFG,1996) Fertilitätsbeeinträchtigung: R<sub>F</sub> = 2 (DFG, 1996), Fruchtschädigung: R<sub>E</sub> = 2 (DFG, 1996)</p>

### Grenzwerte:

Indikator-PAK der Trinkwasserverordnung 1990: 0,2 µg/l (Gesamt-PAK-Gehalt) ;

EG-Richtlinie 1980: 0,2 µg/l (ZHK, für PAK; LWA, 1992),

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,001 µg/l,

IV = 0,05 µg/ (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A = 0,005 µg/l;

B = 0,2 µg/l;  
C = 1 µg/l (LWA, 1989);

Hollandliste, Boden:  
STV = 0,02 mg/kg;  
IV = 40 mg/kg TG für Summe aus 10 PAK (Rosenkranz *et al.*, 1994);  
A < 0,1 mg/kg;  
B = 1 mg/kg;  
C = 10 mg/kg TG (LWA, 1989);

Substanz der US-EPA „Priority Pollutants List“;

ADI-Wert (minimum risk level, akut, oral) = 0,1 µg/(kg·d) (Wert für PAK aus Tierversuch mit BaP) (ATSDR, 1990);

WHO-Empfehlung für Trinkwasser = 0,7 µg/l (für ein zusätzliches Krebsrisiko von 10<sup>-5</sup>) (WHO, 1993);

UdSSR: Toleranzwert für Trinkwasser = 0,005 µg/l; höchste akzeptable Konzentration in Böden = 0,02 mg/kg.

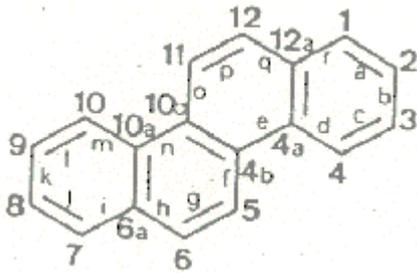
Kanada: maximale akzeptable Konz. in Trinkwasser = 0,01 µg/l.  
Sediment - als stark verschmutzt gelten Proben mit > 0,1 mg/kg;  
Oberflächenwasser - als stark verschmutzt gelten Proben mit >0,01 µg/l.

## 2.1.9 CHRYSEN

### Chemische Identität

CA-Name:	Chrysene
CAS-Nr.:	218-01-9
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 205-934-4, RTEC-Nr. S GC 0700000 Beilsteinregistriernr. 1909297
Summenformel:	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
Molare Masse:	228,29
Synonyme, Abkürzungen	1,2-Benzophenanthren, 1,2-benzophenanthrene, benzo(a)phenanthrene, 1,2-benzphenanthrene, benz(a)phenanthrene, 1,2,5,6-dibenzonaphthalene, CHR

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (rhombische Kristalle) bei 25 °C
Farbe:	farblos, mit blauer Fluoreszenz
Geruch:	k.A.
Dichte :	1,274 g/cm <sup>3</sup> bei 20 °C
Schmelzpunkt:	255-257 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	488 °C
Dichte (bei 20/4 °C):	1,274
Wasserlöslichkeit:	0,0015 mg/l bei 15 °C, 0,006 mg/l bei 25 °C
log K <sub>ow</sub> :	5,6 und 5,91 (Montgomery und Welkom, 1990); 4,46-4,63 (LfU, 1995b) bzw. 5,91-6,01 (NTIS, 1984)
Dampfdruck:	0,0007 bei 20 °C bzw. 0,08 bei 20 °C (LfU, 1995b)
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	0,106 Pa · m <sup>3</sup> /mol (NTIS, 1984); 7,34·10 <sup>-15</sup> Pa · m <sup>3</sup> /mol (berechnet) (Montgomery und Welkom, 1990)

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	245.471 bzw. 371.535 (NTIS, 1984)
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	hohe Bio- und Geoakkumulation (LfU, 1995b), BCF (Wirbeltiere) = 10.700-18.200 (berechnet aus log K <sub>ow</sub> ) (HSDB, 1992) BCF ( <i>Daphnia</i> , 70 h) = 2.000 (HSDB, 1992)
Abbau:	Hydrolyse und andere chemische Reaktionen nicht relevant (NTIS, 1984) Elimination (Ratte, 72 h, 22,8 mg/Ratte, oral) = 37,6 % (NTIS, 1984); aerober Abbau: t <sub>1/2</sub> (1ppm) = 1,5 a (geschätzt) (NTIS, 1984),
Metaboliten:	1,2-Dihydrodiol unter Anwesenheit eines exogenen metabolischen

Systems und 1,2-Diol-3,4-epoxid wirken mutagen in Bakterien- und Säugetierzellen (Wood *et al.*, 1977 und 1979), 1,2-Dihydrodiol wirkt als Tumorigen bei Mäusehaut (Chang *et al.*, 1983), 1,2-Dihydrodiol und 1,2-Diol-3,4-epoxid verursachen Lungentumoren bei neugeborenen Mäusen (Chang *et al.*, 1983); bei Hamsterzellen: Nukleinsäureaddukte bei Applikation von Chrysen, insbes. 1,2-Diol-3,4-epoxid-Derivate von DNA (Hodgson *et al.*, 1982, Vigny *et al.*, 1982)

<b>Toxizität:</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	fischtoxisch NOEC (Forelle/Sonnenbarsch, 1d.) = 5 mg/l Wachstumshemmtest ( <i>Anabaena</i> , 14 d): 35 %; LC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia</i> , 1 d) = 0,7 µg/l
Karzinogenität:	+/-: B <sub>1</sub> (dermal) (Dieter <i>et al.</i> , 1993); B <sub>2</sub> (EPA, 1994); IIIA <sub>2</sub> (DFG, 1996) Chrysen wirkt allenfalls schwach karzinogen; bisher nur im Tierversuch eindeutig karzinogen
Mutagenität:	+: Ames-Test positiv

### Grenzwerte:

EG-Richtlinie 1980: 0,2 µg/l (ZHK, für PAK; LWA, 1992),

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/d;

P-W = 0,15 µg/d;

P<sub>max</sub> = 0,8 µg/d,

E<sub>max</sub> = 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin) (UM & SM BW, 1993),

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg; P-P = 10;

PM<sub>1</sub> = 5 mg/kg;

PM<sub>2</sub> = 25 mg/kg;

PM<sub>3</sub> = 100 mg/kg (UM & SM BW, 1993);

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,002 µg/l;

IV = 0,05 µg/l (Rosenkranz *et al.*, 1994)

A = 0,005 µg/l;

B = 0,5 µg/l;

C = 2 µg/l (LWA, NRW, 1993);

Hollandliste, Boden:

IV = 40 mg/kg TG für Summe von 10 PAK (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A < 0,01 mg/kg;

B = 5 mg/kg;

C = 50 mg/kg TG (LWA, NRW, 1993);

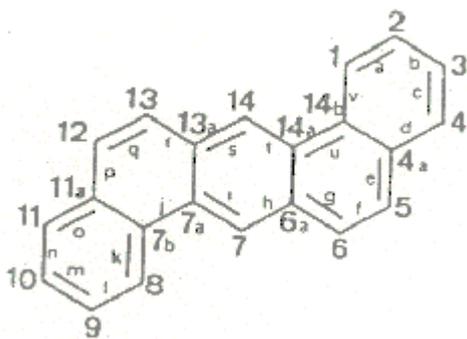
Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List".

## 2.1.10 DIBENZ[ah]ANTHRACEN

### Chemische Identität

CA-Name:	Dibenz[a,h]anthracene
CAS-Nr.:	53-70-3
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 200-181-1, RTECS-Nr. HN 2625000, Beilsteinregistriernr. 1912416
Summenformel:	$C_{22}H_{14}$
Molare Masse:	278,36
Synonyme, Abkürzungen	6,7-Benzperylen, 1,2:5,6-Benzanthracen, 1,2:5,6- dibenzanthracene, 1,2,5,6-dibenzanthracene, 1,2:5,6- dibenz(a)anthracene, 1,2,7,8-dibenzanthracene, 1,2:5,6- dibenzoanthracene, dibenzo[a,h]anthracene; DBA, DBahA, DB(a,h)A

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	Plättchen oder Blättchen, monoklin od. orthorhombisch bei 25 °C
Farbe:	farblos
Geruch:	k.A.

Dichte :	k.A.
Schmelzpunkt:	262-265 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	524 °C
Wasserlöslichkeit:	0,0025 · 10 <sup>-6</sup> mg/
log K <sub>ow</sub> :	6,39
Dampfdruck:	13 · 10 <sup>-9</sup> Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	0,59 · 10 <sup>-6</sup> (berechnet, bei 20 °C)

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	Böden, Sedimente: 800.000-3.100.000, Mittelwert bei 2.000.000, im Grundwasserleiter: 2.040.000
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	Geoakkumulation: Belebtschlamm (5 d): 43.000 BCF (Goldorfe, 72 h) = 10; BCF ( <i>Daphnia magna</i> , 24 h, bezogen auf Frischmasse) = 50.000; BCF ( <i>Chlorella fusca</i> , 24 h, bezogen auf Frischmasse) = 2.400
Abbau:	in Belebtschlamm nach 5 d: <0,1 % CO <sub>2</sub> , in Gaswerksböden (130 mg/kg) nach 41 d: ca. 10 % Transformation; mit Lösungsvermittler Natriumpyrophosphat: nach 54 d keine Transformation beobachtet
Metaboliten:	Ratten und Mäuse <i>in vitro</i> : Metabolisierung zu 3- bzw. 4-Hydroxydibenz[ah]anthracen, 1,2-Dihydro-1,2-dihydroxydibenz[ah]-anthracen, 3,4-Dihydro-3,4-dihydroxydibenz-[ah]anthracen, 5,6-Dihydro-5,6-dihydroxydibenz[ah]anthracen, <i>in vivo</i> : Metabolisierung zu 4,8-Dihydroxydibenz[ah]anthracen-9,10- dion, 3,4-Dibenz[ah]anthracendion, 9,10-Dibenz[ah]-anthracendion; der ebenfalls gefunden Metabolit 3,4-Dihydrodiol wirkt als Tumor- initiator auf Mäusehaut und --lunge (Buening <i>et al.</i> , 1979)

### Toxizität:

Wirkungsweise:	Wassertiere: EC <sub>0</sub> ( <i>Neanthes arenaceodentata</i> , 96 h) > 1,0 mg/l
Karzinogenität:	extrem stark karzinogen (LfU, 1995b), bei verschiedenen Tierarten bei oraler und dermaler Applikation Lungentumore, in Mäusen bei subcutaner und intratrachealer Applikation Bildung von Lungentumoren B2 (EPA, 1994);

verwendet zur experimentellen Krebserzeugung (Fluka, 1997)

Mutagenität: +;  
Ames-Test mit metabolischer Aktivierung:  
mutagen (ab 75 µM); mäßige Hemmung der mutagenen Wirkung von  
Benzo[a]pyren (1 µg/Platte), keine konvertogene Wirkung an Hefe

### Grenzwerte:

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Trinkwasser:

H-W = 0,05 µg/l;

P-W = 0,15 µg/l;

P<sub>max</sub> = 0,8 µg/l;

E<sub>max</sub> = 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin) (UM & SM BW, 1993)

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg;

P-P = 10 mg/kg;

PM<sub>1</sub> = 5 mg/kg;

PM<sub>2</sub> = 25 mg/kg;

PM<sub>3</sub> = 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin) (UM & SM BW, 1993)

Wassergefährdungsklasse nicht festgelegt

(alte) Hollandliste, Boden:

A < 0,1;

B = 20;

C = 200 mg/kg TG (LWA, 1989);

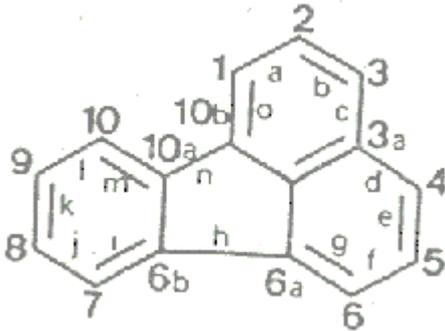
Substanz der US-EPA „Priority Pollutants List“.

## 2.1.11 FLUORANTHENEN

### Chemische Identität

CA-Name: Fluoranthene  
CAS-Nr.: 206-44-0  
Sonstige Nrn.: EG-Nr. 205-912-4, RTECS-Nr: LL 4025000,  
Beilsteinregistriernr. 1907818  
Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>  
Molare Masse: 202,26 g/mol  
Synonyme, Abkürzungen: 1,2-Benzacenaphthen,  
1,2-benzacenaphtene,  
Benzo[j,k]fluoren, benzo(j,k)fluorene, idryl,  
1,2-(1,8-naphthalenediyl)benzene,  
1,2-(1,8-naphthylene)benzene; FLU

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	feste Kristalle (Nadeln) bei 25 °C
Farbe:	farblos, mit hellblauer Fluoreszenz
Geruch:	k.A.
Dichte:	1,18 g/cm <sup>3</sup> bei 20 °C
Schmelzpunkt:	107-111 °C
Siedepunkt:	375-384 °C
Wasserlöslichkeit:	0,15 mg/l bei 15 °C, 0,21 mg/l bei 20 °C, 0,22 mg/l bei 25 °C,
log K <sub>ow</sub> :	4,97 bzw. 5,13
Dampfdruck:	0,7·10 <sup>-3</sup> Pa bei 20 °C, 1,3·10 <sup>-3</sup> Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	log p = -0,9146·A (J/mol) / T(K) +- B A = 4.828 bzw. 5.240; B = 11,90 bzw. 13,19
Brennbarkeit:	Flammpunkt 213 °C (offener Tiegel); Zündtemperatur > 450 °C
Henry-Konstante:	0,27 · 10 <sup>-3</sup> bei 20 °C (gemessen und berechnet), 0,48 · 10 <sup>-3</sup> bei 25 °C (berechnet)

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	105.000 und 200.000 (berechnet) bzw. 31.000 und 52.000 (gemessen, Grundwasserleiter), 38.000 (Sediment);
Sorptionseigenschaften:	Verteilung Partikel-Gasphase: 8,4-27 % an Partikeln
Akkumulation:	akkumuliert im Sediment; BCF (Fisch, geschätzt aus K <sub>ow</sub> ) = 2.400,

	BCF ( <i>Daphnia magna</i> , 24 h, bezogen auf Frischmasse) = 1.740, BCF (Mikroorganismen) = 12.000, keine aktive Aufnahme durch Phytoplankton, Kartoffelschale: 110 µg/kg bei 2 mg/kg Boden TG
Abbau:	Hydrolyse unter Umweltbedingungen unwahrscheinlich, bei pH 3, 7 und pH 9 keine Hydrolyse, photochemische Reaktionen in Luft zu 2-, 7- und 8-Nitrofluoranthren; bei Bestrahlung mit UV-Licht Bildung stark daphnien- und fischtoxischer Transformationsprodukte, Abbau durch Zooplankton in Oberflächenwasser; in klärschlammbehandeltem Boden deutliche Transformation, keine Akkumulation; bei 4-73 kg/g Boden Transformationsraten 0,061-0,38 kg/g/Tag; in Gaswerksboden (ca. 540 mg/kg) nach 41 d ca. 10 % Transformation, mit Lösungsvermittler Natriumpyrophosphat nach 54 d ca. 15 %; in mit Mineralöl kontaminiertem Boden (1,25 mg/kg TS) in 104 d 22 % Reduktion, nach 273 d 38 % Reduktion, $t_{1/2}$ : ca. 1 a; in Böden mit Mineralölschadensfall gute Transformation: 27 % in 21d, $t_{1/2}$ = 39 d
Metaboliten:	in der Leber von Säugetieren Bildung von 2,3-Fluoranthendihydrodiol (mutagen); mit Pilzkulturen Transformation zu schwächer mutagenen Metaboliten: trans-2,3-Dihydroxy-2,3-dihydrofluoranthren, 8-Hydrofluor- anthren, 9-Hydrofluoranthren, 3-Fluoranthren- $\beta$ -glucopyranosid und 3- (8-Hydroxyfluoranthren)- $\beta$ -glucopyranosid
<b>Toxizität:</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	LD <sub>50</sub> (Ratte, oral, weibl./männl.) = 2.050/1.620 mg/kg, LD <sub>50</sub> (Kaninchen, dermal) = 3.200 mg/kg, LD <sub>50</sub> (Ratte, dermal) > 5.000 mg/kg, LD <sub>50</sub> (Ratte, männlich, oral) = 1.620 mg/kg, LD <sub>50</sub> (Ratte, weiblich, oral) = 2.050 mg/kg, NOEL (Ratte, oral, 28d) = 10-30 mg/(kg·d), (systemische und Hepatotoxizität) (Hassauer <i>et al.</i> , 1993), NOEL (Maus, 3 w, oral) = 125 mg/(kg·d) (Hassauer <i>et al.</i> , 1993), LC <sub>50</sub> (Sonnenbarsch, 96 h) = 4 mg/l, EC <sub>0</sub> ( <i>Brachydanio rerio</i> , 48 h, stat.) > 0,1 mg/l; LC <sub>50</sub> ( <i>Lepomis macrochirus</i> , 96 h) = 4,0 mg/l, LC <sub>50</sub> ( <i>Neanthes arenaceodentata</i> , 96 h) = 0,5 mg/l, LC <sub>50</sub> (Regenwurm, 28 d) > 1.000 mg/kg Boden TG, LC <sub>50</sub> (Regenwurm, 48 h) = 2,16 mg/cm <sup>3</sup> (Rudolph und Boje, 1986), LC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia</i> , 48 h) = 320 mg/l, LC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia magna</i> , 48 h) = 320 mg/l, EC <sub>0</sub> ( <i>Daphnia magna</i> ) < 8,8 mg/l bzw. 0,18 mg/l; EC <sub>50</sub> ( <i>Brassica rapa</i> , 14d, Wachstum) > 1000 mg/kg TG, EC <sub>50</sub> ( <i>Scenedesmus</i> , 72 h) = 12 µg/l (Rudolph und Boje, 1986)
Karzinogenität:	<b>+</b> ; nicht unmittelbar karzinogen, steigert aber die karzinogene Wirkung von Benzo[a]pyren; bei neugeborenen Mäusen Bildung von Lungentumoren bei 3,5 mg/Maus gesamt; IIIA2 (DFG, 1996), D (EPA, 1994)

Mutagenität: -/+;  
Ames-Test mit und ohne metabolische Aktivierung negativ, gelegentlich mit metabolischer Aktivierung positiv; nach metabolischer Aktivierung mit Aroclor-induzierten Rattenleber-Mikrosomen Bindung an DNA; lymphoblastoide HH4-Humanzellen (2,5 µg/ml) positiv, diploide Humanlymphoblasten: relative starke mutagene Wirkung

**Grenzwerte:**

EG-Richtlinie 1980: 0,2 µg/l (ZHK, für PAK; LWA, 1992)

Indikatorsubstanz nach Trinkwasserverordnung 1990: 0,2 µg/l (Summe aller PAK)

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/l;

P-W = 0,15 µg/l;

P<sub>max</sub> = 0,8 µg/l;

E<sub>max</sub> = 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin, UM & SM BW, 1993);

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg;

P-P = 10 mg/kg;

PM<sub>1</sub> = 5 mg/kg;

PM<sub>2</sub> = 25 mg/kg;

PM<sub>3</sub> = 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin, UM & SM BW, 1993);

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,005 µg/l;

IV = 1 µg/l (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A = 0,005 µg/l;

B = 1 µg/l;

C = 5 µg/l (LWA, 1989);

Hollandliste, Boden:

STV = 0,015 mg/kg;

IV = 40 g/kg TG für Summe aus 10 PAK (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A < 0,1;

B = 10;

C = 100 mg/kg TG (LWA, 1989);

Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List",

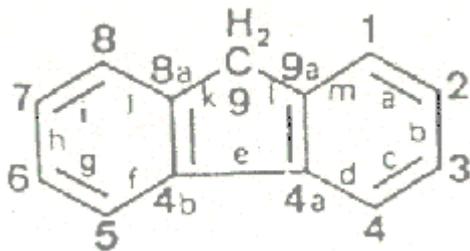
FfD-/RfC-Werte (EPA): 40 µg/(kg·d).

## 2.1.12 FLUOREN

### Chemische Identität

CA-Name:	9H-Fluorene
CAS-Nr.:	86-73-7
Sonstige Nrn.:	EG-Nr: 2016955, RTECS-Nr: LL 5670000, Beilsteinregistriernr. 1363491
Summenformel:	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>
Molare Masse:	166,21
Synonyme, Abkürzungen:	9H-Fluoren, <i>ortho</i> -biphenylenemethane, diphenylenemethane, 2,2'-methylenebiphenyl; FLO

Strukturformel:



### Chemische und physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (Blättchen oder Flocken) bei 25 °C
Farbe:	farblos
Geruch:	k.A.
Dichte (g/cm <sup>3</sup> ):	1,20
Schmelzpunkt:	117 °C 113-115 °C (99 %, Fluka, 1997)
Siedepunkt:	295 °C
Wasserlöslichkeit:	1,9 mg/l bei 25 °C
log K <sub>ow</sub> :	4,32
Dampfdruck:	0,096 Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	0,0082 bei 25 °C (berechnet), 0,0041 (gemessen)

**Umweltverhalten:**

K <sub>oc</sub> :	7.300 (Sediment), 2.400 und 3.260 (Grundwasserleiter)
Sorptionseigenschaften:	partikulär sorbiert, z.B. in Ästuaren
Akkumulation:	mäßige Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation
Abbau:	Hydrolyse: unter Umweltbedingungen stabil; keine Photooxidation in organischen Lösungsmitteln mit Fluoreszenzlicht oder künstlichem Sonnenlicht; photooxidativ schnell, im Boden nur schwer abbaubar (turnover time = 1.400 d-unendlich); in Gaswerksboden (ca. 350 mg/kg) mit und ohne Lösungsvermittler Natriumpyrophosphat nach 41 bzw. 54d ca 55 % Transformation; Boden aus Mineralölschadensfall als Inokulum: 91 % in 11 d, t <sub>1/2</sub> ca. 6 d, vollständige Transformation in 21 d
Akkumulation:	BCF (Fisch) = 1.290, BCF ( <i>Lepomis macrochirus</i> , 30 d, 0,02 und 0,047 mg/l) = 1.800, BCF ( <i>Lepomis macrochirus</i> , 30 d, 0,086 mg/l) = 700, BCF ( <i>Lepomis macrochirus</i> , 30 d, 0,175 und 0,35 mg/l) = 200, BCF ( <i>Daphnia magna</i> , bezogen auf Frischmasse) = 510, BCF (Mikroorganismen) = 3.800,
Metaboliten:	1-Hydroxy-, 9-Hydroxy- und 9-Ketofluoren in Rattenleber (LaVoie <i>et al.</i> , 1981), mit Kulturen des Pilzes <i>Cunninghamella elegans</i> Transformation zu 9-Fluorenon (62 %) sowie 9-Fluorenol und 2-Hydroxy-9-fluorenon (zusammen 7 %)
<b>Toxizität:</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	fischtoxisch; LC <sub>50</sub> ( <i>Lepomis macrochirus</i> , 96 h, stat.) = 0,91 mg/l, LC <sub>50</sub> ( <i>Neanthes arenaceodentata</i> , 96 h, stat.) = 1,0 mg/l, LC <sub>50</sub> ( <i>Fundulus</i> , akut) = 3,3 mg/l, LC <sub>50</sub> ( <i>Eisenia fetida</i> , 14 d) = 173 mg/kg TS, LC <sub>50</sub> ( <i>Allolobophora tuberculata</i> , 14 d) = 210 mg/kg, TS;LC <sub>50</sub> ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> , 96 h, stat.) = 0,82 mg/l, EC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia magna</i> , 48 h, stat., Beweglichkeit) = 0,43 mg/l, EC <sub>0</sub> ( <i>Daphnia magna</i> , 21 d, fl., Reproduktion) < 0,125 mg/l,
Karzinogenität:	k.A.
Mutagenität:	k.A.

**Grenzwerte:**

Wassergefährdungsklasse 2 (wassergefährdend) analog zu Naphthalin

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/l;

P-W = 0,15 µg/l;

$P_{\max} = 0,8 \mu\text{g/l}$ ;

$E_{\max} = 0,32 \text{ g/d}$  (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993)

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg;

P-P = 10 mg/kg;

$PM_1 = 5 \text{ mg/kg}$ ;

$PM_2 = 25 \text{ mg/kg}$ ;

$PM_3 = 100 \text{ mg/kg}$  (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993)

Grenzwert der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR): Gruppe A (unter alleiniger Anwendung natürlicher Verfahren zur Trinkwassergewinnung nutzbar):  $0,1 \mu\text{g/l}$  (Summe PAK, gelöst); Gruppe B (Übergangsziel zur Erreichung einer unter Anwendung physikalisch-chemischer Aufbereitungsverfahren noch zufriedenstellenden Trinkwasserqualität):  $0,2 \mu\text{g/L}$  (Summe PAK, gelöst)

Orientierungswert für sedimentrelevante organische Schadstoffe:  $0,5 \text{ mg/kg}$  (PAK einzeln) (DVWK, 1991)

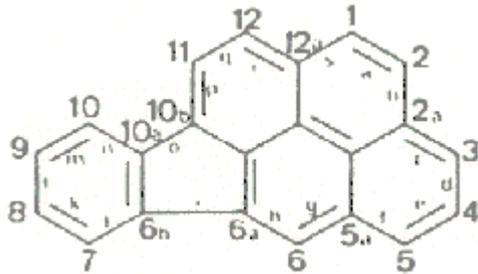
Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List".

## 2.1.13 INDENO[1,2,3-cd]PYREN

### Chemische Identität

CA-Name:	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
CAS-Nr.:	193-39-5
Sonstige Nrn.:	k.A.
Summenformel:	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$
Molare Masse:	276
Synonyme, Abkürzungen:	o-Phenylenpyren, ortho-phenylenepyrene, 1,10-(ortho-phenylene)pyrene, 1,10-(1,2-phenylene)pyrene, 2,3-ortho-phenylenepyrene, ID, IP

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (nadelförmige Kristalle) bei 25 °C
Farbe:	gelb, grünlich fluoreszierend
Geruch:	k.A.
Dichte :	k.A.
Schmelzpunkt:	163 °C (LfU, 1995b)
Siedepunkt:	k.A.
Wasserlöslichkeit:	0,062 mg/l (LfU, 1995b)
log K <sub>ow</sub> :	4,19 (LfU, 1995b)
Dampfdruck:	0,1 · 10 <sup>-6</sup> (LfU, 1995b)
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.

### Umweltverhalten:

Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	hohe Bio- und Geoakkumulation (LfU, 1995b),
Abbau:	k.A.
Metaboliten:	k.A.
<b>Toxizität:</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	k.A.
Karzinogenität:	B2 (EPA,1994);
Mutagenität:	k.A.

### Grenzwerte:

Indikatorsubstanz nach Trinkwasserverordnung 1990: 0,2 µg/l (Summe aller PAK);

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,005 µg/l;

IV = 1 µg/l (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A = 0,005 µg/l;

B = 1 µg/l;

C = 5 µg/l (LWA, 1989);

Hollandliste, Boden:

STV = 0,015 mg/kg;

IV = 40 g/kg TG für Summe aus 10 PAK; (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A < 0,1;

B = 10;

C = 100 mg/kg TG (LWA, 1989);

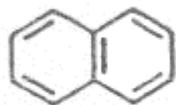
Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List".

## 2.1.14 NAPHTHALIN

### Chemische Identität

CA-Name:	Naphthalene
CAS-Nr.:	91-20-3
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 202-049-5, RTECS-Nr. QJ 0525000, UN-Nr. 1334, Beilsteinregistriernr. 1421310
Summenformel:	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
Molare Masse:	128,16
Synonyme, Abkürzungen:	NAP

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (Plättchen oder Flocken) bei 25 °C
Farbe:	weiß
Geruch:	charakteristisch nach Mottenpulver, Geruchsschwelle Luft: 450 µg/m <sup>3</sup> ; Geruchsschwelle Wasser: 21 µg/l,

	Beeinträchtigung des Geschmacks von Fisch 1-3,4 mg/l
Dichte:	1,1789 g/cm <sup>3</sup> bei 20 °C
Schmelzpunkt:	79,5-81 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	218 °C
Wasserlöslichkeit:	26 mg/l bei 20 °C, 32 mg/l bei 25 °C, 29 mg/l bei 30 °C
log K <sub>OW</sub> :	3,35 (Kalberlah et al., 1988) bzw. 3.33
Dampfdruck:	7,2 Pa bei 20 °C, 11,3 Pa bei 25 °C, 1,33 Pa bei 53 °C
Dampfdruckkurve:	log P = -0,9146·A (J/mol) / T(K) –B A = 4329,79; B = 14,299
Brennbarkeit:	Flammpunkt 80 °C bzw. 97 °C; Zündtemperatur: 540 °C; untere Explosionsgrenze in Luft: 0,9 Vol.- %; obere Explosionsgrenze in Luft: 5,9 Vol.- %
Henry-Konstante:	0,0145 bei 20 °C (berechnet), 0,019 bei 25 °C (gemessen), 0,0183 bei 25 °C (berechnet)

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	Grundwasserleiter: 460 bis 8.100, verschiedene Böden: 360 (Alfisol) - 1000 (Apison); Verteilungskoeffizient Teer/Wasser: 4800
Sorptionseigenschaften:	geringe Adsorption an Huminstoffe.
Akkumulation:	mäßige Tendenz zu Bio- und Geoakkumulation (LfU, 1995b), BCF (Goldorfe, 3d, 50 µg/l) = 30, BCF (Barsch) = 310, BCF ( <i>Daphnia pulex</i> , 1 d, stat.) = 132, BCF ( <i>Chlorella fusca</i> , 1 d, 50 µg/l) = 130, BCF (Belebtschlamm, 5 d) = 1.000,
Abbau:	keine Hydrolyse unter Umweltbedingungen; aerober Abbau: t <sub>1/2</sub> = ca. 14 h, im Boden t <sub>1/2</sub> < 1 d; 40 µg/(kg·d) bei 7 mg/kg Boden, Boden (sechs Monate inkubiert): 64,1 % CO <sub>2</sub> , Belebtschlamm (5d, 50 µg/l): 9 % CO <sub>2</sub> (Freitag et al., 1985), 20 Belebtschlämme (1,3-50 mg/l): 35-62 % Reduktion, in stark mit PAK belasteten Böden (>2000 mg/kg) Abbau durch <i>Pseudomonas putida</i> und <i>Flavobacterium spec.</i> in 3-4 Wochen, bei 7,0 mg/kg Boden Transformationsrate bei Raumtemperatur 40 kg/(g·d), Gaswerksboden (ca. 250 mg/kg): nach 41 d > 90 % Transformation, mit Lösungsvermittler Natriumpyrophosphat nach 54 d ca. 100 %, teerölkontaminierter Boden (450 mg/kg TS): in 140 d 90 % Transformation; anaerober Abbau (50 d, 7 mg/l): nicht signifikant; in sauberem Grundwasser

	ohne Adaptation > 99 % Transformation in 4,1 d, in ölverunreinigtem Grundwasser (DK): 99,9 % Transformation in 29-106 h
Metaboliten:	<p>im Boden mit <i>Pseudomonas putida</i> Metabolismus zu <i>cis</i>-Dihydrodiolen;</p> <p>im Boden mit <i>Cunninghamella elegans</i> Metabolismus zu <i>trans</i>-1,2-Dihydrodiol und 1-Naphthol mit anschließender Ringspaltung sowie 4-Hydroxy-1-tetralon, 1,2-Naphthochinon, 1,4-Naphthochinon, 1-Naphthol und 2-Naphthol;</p> <p>im Boden mit <i>Saccharomyces cerevisiae</i> Metabolismus zu <i>trans</i>-1,2-Dihydrodiol, 1-Naphthol und 2-Naphthol in diversen Fischen und anderen Tieren: Metaboliten 1-Naphthol, 2-Naphthol, 1,2-Dihydro-1,2-dihydroxynaphthalin sowie Mercaptursäure; in Ratten und Mäusen Metabolismus <i>in vitro</i> und <i>in vivo</i> 1- und 2-Naphthol sowie 1,2-Dihydro-1,2-dihydroxynaphthalin, <i>in vivo</i> zusätzlich 1,2-Dihydroxynaphthalin</p>
Toxizität:	+/-
Wirkungsweise:	<p>sensibilisierende Wirkung; kann allergische Reaktionen auslösen;</p> <p>LOEL (Mensch, inhalativ, Kurzzeitexposition) = 75 mg/(kg·d) (Reizwirkung) (Hassauer <i>et al.</i>, 1993)</p> <p>LD (Mensch) = 5.000-15.000 mg/kg KG;</p> <p>LD (Kind) = 2.000-3.000 mg/kg KG;</p> <p>LD<sub>50</sub> (Maus) = 533 (Kalberlah <i>et al.</i>, 1988),</p> <p>LOEL (Maus, 8d, Reproduktionstoxizität) = 300 mg/(kg·d) (zugeführte Körperdosis; entsprechend 250 mg/(kg·d) resorbiert) (Hassauer <i>et al.</i>, 1993);</p> <p>LOEL (Maus, 6h/d, 5d/w, 103 w) = 50 mg/(kg·d), entsprechend Human-Luftkonzentration von 53 mg/m<sup>3</sup> kontinuierlich; Respirationstoxizität (Hassauer <i>et al.</i>, 1993);</p> <p>LD<sub>50</sub> (Meerschwein) = 1.200 (Kalberlah <i>et al.</i>, 1988);</p> <p>LD<sub>50</sub> (Ratte, oral) = 1.780 mg/kg;</p> <p>LD<sub>50</sub> (Ratte) = 490 bzw. 1.780 (Kalberlah <i>et al.</i>, 1988)</p> <p>NOEL (Ratte, 5 d/w, 90 d, Nephrotoxizität u.a.) = 50 mg/(kg·d), entsprechend 30 mg/(kg·d) kontinuierlich resorbiert (Hassauer <i>et al.</i>, 1993);</p> <p>Elimination in Säugetieren (männl. Ratte, 5 d, 1 mg/kg Futter, oral): &gt; 99,9 %</p> <p>LC<sub>50</sub> (<i>Oncorhynchus mykiss</i>, 96 h, stat.) = 4,5 mg/l,</p> <p>LC<sub>50</sub> (Forelle, 96 h) = 0,11 mg/l (BUA, 1989),</p> <p>LC<sub>50</sub> (Elritze, 96 h) = 1,99 mg/l (BUA, 1989),</p> <p>LC<sub>50</sub> (Regenwurm, 48 h) = 4,67 mg/cm<sup>2</sup>,</p> <p>EC<sub>50</sub> (<i>Daphnia magna</i>, 48 h, Beweglichkeit) = 24 mg/l,</p> <p>LC<sub>50</sub> (<i>Daphnia magna</i>, 24 h, stat.) = 6,6 und 17 mg/l,</p> <p>LC<sub>50</sub> (<i>Daphnia magna</i>, 48 h, stat.) = 4,1; 8,6 und 16 mg/l,</p> <p>LC<sub>0</sub> (<i>Daphnia magna</i>, 48 h, stat.) = 0,60 mg/l,</p> <p>EC<sub>20</sub> (Algen, 4 h, Photosynthesereduktion) = 0,9 mg/l;</p> <p>EC<sub>10</sub> (<i>Pseudomonas</i>, 18 h, Wachstumshemmung) &gt; 20 mg/l (BUA, 1989),</p> <p>EC<sub>50</sub> (<i>Chlorella vulgaris</i>, Photosynthesereduktion) = 19 mg/l</p>
Karzinogenität::	<p>Mäuse (Inhalation): bei 50 bzw. 160 mg/m<sup>3</sup> über zwei Jahre: Lungentumore</p> <p>Ratte oral und subkutan/intraperitoneal: keine kanzerogene Wirkung</p>

D (US-EPA, 1994)

Mutagenität: bei Mäusen keine teratogene oder embryotoxische Wirkung nach einmaliger oraler Applikation von 300 mg/kg KG

**Grenzwerte:**

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/l;

P-W = 2 µg/l,

P<sub>max</sub> = 10 µg/l,

E<sub>max</sub> = 4,5 g/d (UM & SM BW, 1993);

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 0,05 mg/kg,

übrige Werte: Einzelfallentscheidung (UM & SM BW, 1993);

Wassergefährdungsklasse 2;

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,1 µg/l,

IV = 70 µg/l (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A = 0,2 µg/l;

B = 7 µg/l;

C = 30 µg/l (LWA 1989);

Hollandliste, Boden:

STV = 0,015;

IV für Summe von 10 PAK: 40 mg/kg TG (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A < 0,01 mg/kg,

B = 5 mg/kg,

C = 50 mg/kg TG (LWA 1989);

ADI: 0,45 mg/(Mensch·Tag) bei 70 kg Körpergewicht (entspricht 6,4 µg/(kg·d));

MAK: 52 mg/m<sup>3</sup> (DFG, 1995),

TLV: 10 ppm (ACGIH, 1991);

Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List",

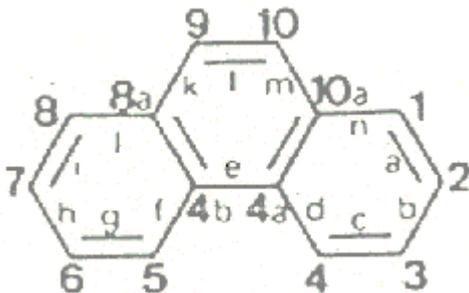
RfD-, RfC-Werte (US-EPA): 4 µg/(kg·d) (oral) (EPA, 1991).

## 2.1.15 PHENANTHREN

### Chemische Identität

CA-Name:	Phenanthrene
CAS-Nr.:	85-01-8
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 2015815, RTECS-Nr: SF 7175000, Beilsteinregistriernr. 1905428
Summenformel:	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
Molare Masse:	178,22
Synonyme:	Phenanthrin

Strukturformel:



### Chemische und physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (monokline Plättchen) bei 25 °C
Farbe:	farblos
Geruch:	Geruchsschwellenwert Luft: 55-60 µg/m <sup>3</sup> , Geruchsschwellenwert Wasser: 1 mg/l
Dichte:	1,172 bei 20 °C
Schmelzpunkt:	97-101 °C
Siedepunkt:	340 °C
Wasserlöslichkeit:	0,79-1,11 mg/l bei 20 °C, 0,73-1,6 mg/l bei 25 °C, 1,28 mg/l bei 30 °C
log K <sub>ow</sub> :	4,43-4,45
Dampfdruck:	14·10 <sup>-3</sup> Pa bei 20 °C, 22·10 <sup>-3</sup> Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	log P = -0,9146·A (J/mol) / T(K) + B A = 5.426,16; B = 14,852

Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Koeffizient:	0,00093 bei 20 °C (berechnet); 0,00117 bei 25 °C (gemessen), 0,0014 bei 25 °C (berechnet)

**Umweltverhalten:**

KOC	Boden: 1.400-23.000 Grundwasserleitermaterial: 4.700-5.900
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	Geoakkumulation: BCF ( <i>Leuciscus idus</i> , 3 d, 50 µg/l) = 1760 (Freitag <i>et al.</i> , 1985) BCF ( <i>Chlorella fusca</i> , 1 d, 50 µg/l, bezogen auf Frischmasse) = 1.760 (Freitag <i>et al.</i> , 1985), BCF ( <i>Daphnia magna</i> , 1 d, bezogen auf Frischmasse) = 324, BCF (Belebtschlamm, 5 d) = 930, Transferfaktoren Boden-Pflanze: TF (Kartoffelschale, 10 mg/kg TG Boden) = 280 µg/kg, TF (Kartoffelschale, 350 mg/kg TG Boden) = 2,3 mg/kg
Abbau:	Hydrolyse unwahrscheinlich, in mit Klärschlamm behandeltem Boden schnelle Transformation, gute Transformation durch Bodenbakterien, (z.B. <i>Flavobacterium spec.</i> 30 % in 14 d) aerober Abbau (4 w, 1 mg/l): 80 %, Belebtschlamm (5 d, 50 µg/l): 39,5 % CO <sub>2</sub> (Freitag <i>et al.</i> , 1985) Boden (mikrobielle Transformation, 14 d): 30 % bzw. Boden Boden (aerober Abbau, 4 Monate): 100 %; Elimination (männl. Ratte, 5 d, 1 mg/kg, 1x oral): 99 % (Freitag <i>et al.</i> , 1985)
Metaboliten:	Ratten und Mäuse in vivo und in vitro Metabolisierung zu 1-Hydroxy-, 2-Hydroxy-, 3-Hydroxy- und 4-Hydroxyphenanthren sowie 1,2-Dihydroxy-1,2-Dihydrophenanthren, 3,4-Dihydroxy-3,4-dihydrophenanthren und 3,4-Dihydroxy-9,10-dihydrophenanthren; Bakterien: <i>Pseudomonas aeruginosa</i> : Metabolisierung zu 1-Hydroxy-2-Naphthalincarbonsäure, <i>Beijerinckia sp.</i> : Metabolisierung zu <i>cis</i> -Dihydrodiolen, Mikroorganismen: Metabolisierung zu Salicylsäure und weiterer Abbau, unter aeroben Bedingungen im Fermenter Bildung von 1-Hydroxy-2-Naphthalincarbonsäure und 1-Hydroxyphenanthren
Toxizität:	<b>+</b> akut toxisch gegenüber Wasserorganismen (LfU, 1995b)
Wirkungsweise:	Algenwachstumstests: EC <sub>20</sub> ( <i>Microcystis</i> , 4 h) = 0,2 mg/l, EC <sub>20</sub> ( <i>Selenastrum capricornutum</i> , 4 h, Hemmung der Photosynthese) = 0,7 mg/l,

EC<sub>50</sub> (*Daphnia magna*, 48 h, Beweglichkeit) = 1,1 mg/l,  
EC<sub>0</sub> (*Daphnia magna*, 28 d, Beweglichkeit) = 0,3 mg/l,  
LC<sub>50</sub> (*Daphnia magna*, 48 h) = 0,21 mg/l,  
LC<sub>50</sub> (*Neanthes arenaceodentata*, 96 h, stat.) = 0,6 mg/l,  
EC<sub>50</sub> (Elritze, 48 h, Beweglichkeit) = 1 mg/l,  
LD<sub>50</sub> (Ratte oder Maus, oral) = 700 mg/kg,  
EC<sub>100</sub> (Hefen, Hemmung der Sauerstoffaufnahme und CO<sub>2</sub>-Produktion) = 100 mg/l

Karzinogenität: -/?:  
Daten nicht ausreichend zur Bewertung der krebserzeugenden Wirkung auf Labortiere

Mutagenität: -/+:  
begrenzte Hinweise für eine mutagene Wirkung in Umwelttests

### Grenzwerte:

EG-Richtlinie 1980: 0,2 µg/l (ZHK, für PAK; LWA, 1989)

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/l;

P-W = 0,15 µg/l;

P<sub>max</sub> = 0,8 µg/l (UM & SM BW, 1993);

E<sub>max</sub> = 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993)

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg,

P-P = 10 mg/kg,

PM<sub>1</sub> = 5 mg/kg,

PM<sub>2</sub> = 25 mg/kg; P

M<sub>3</sub> = 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993)

Hollandliste, Wasser:

TV = 0,02 µg/l;

IV = 5 µg/l (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A = 0,005 µg/l;

B = 2 µg/l;

C = 10 µg/l (LWA, 1989);

Hollandliste, Boden:

STV = 0,045 mg/kg;

IV = 40 mg/kg für Summe von 10 PAK (Rosenkranz *et al.*, 1994);

A < 0,1 mg/kg,

B = 10 mg/kg,

C = 100 mg/kg TG (LWA, 1989);

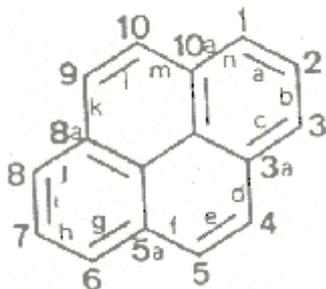
Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List".

## 2.1.16 PYREN

### Chemische Identität

CA-Name:	Pyrene
CAS-Nr.:	129-00-0
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 2049273, RTECS-Nr. UR 2450000, Beilsteinregistriernr. 1307225
Summenformel:	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
Molare Masse:	202,24
Synonyme, Abkürzungen:	Benzo(def)phenanthrene, β-pyrene, PYR

Strukturformel:



### Chemische und physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (kristallin) bei 25 °C
Farbe:	farblos bis gelblich
Geruch:	k.A.
Dichte (g/cm <sup>3</sup> ):	1,271
Schmelzpunkt:	151-154 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	387 °C
Wasserlöslichkeit:	0,14 mg/l
log K <sub>ow</sub> :	5,10
Dampfdruck:	0,82 · 10 <sup>-3</sup> Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	log P = -0,9146 · A (J/mol)/ T (K) + B A = 5205,26;

B = 12,748

Brennbarkeit: k.A.  
Henry-Konstante: 0,00037 bei 25 °C (berechnet), 0,00044 bei 25 °C (gemessen)

**Umweltverhalten:**

**K<sub>oc</sub>:** Böden und Sedimente: 44.000-85.000,  
Mittelwert: 63.000;  
Grundwasserleitermaterialien, Mittelwert: 46.000

**Sorptionseigenschaften:** Pyren wird an Smectit-Tonminerale sorbiert.

**Akkumulation:** BCF (Karpfen, Bayern) = 500-10.000,  
BCF (*Daphnia magna*, 24 h, bez. auf Frischmasse) = 2.700,  
BCF (Mikroorganismen) = 12.000,  
BCF (Oligochaeten) = 8.600,  
Kartoffeln und Karotten: starke Aufnahme in Schale, niedrige  
Akkumulation im Inneren

**Abbau:** Hydrolyse: unter Umweltbedingungen stabil;  
in Luft photochemische Reaktionen zu 2-Nitropyren und 4-Nitropyren; in  
Wasser Bildung von 1-Nitropyren;  
Boden aus Mineralölschadensfall als Inokulum: nach 13 d keine  
Transformation, nach 25 d 55 %;  
in Klärschlamm unter anaeroben Bedingungen nach 121 d keine  
Transformation;  
durch *Pseudomonas putida* und *Flavobacterium sp.* keine bzw. geringe  
Oxidation;  
in Gaswerksboden (450 mg/kg) nach 41 d ca. 10 % Transformation;  
mit Natriumpyrophosphat nach 54 d ca. 10 %

**Metaboliten:** Ratten und Mäuse in vivo und in vitro Metabolisierung zu 1-  
Hydroxypyren, 4,5-Dihydroxy-4,5-dihydroxyren, in vivo zudem 1,6- und  
1,8-Dihydroxypyren, 1,6- und 1,8-Pyrendion, in vitro zu 1,6-Dihydroxy-  
1,8-dihydroxyren;  
Trihydroxy-Derivate in Rattenleber-Preparationen (Jacob *et al.*, 1982);  
durch Weißfäulepilze zu 1,6-Pyrendion

**Toxizität:** +;  
nicht akut toxisch gegenüber Wasserorganismen;  
bei Bestrahlung mit UV-Licht Bildung stark daphnien- und fischtoxischer  
Transformationsprodukte

**Wirkungsweise:** stark akut fischtoxisch (mosquito fish, 96 h TLm = 0,0026 mg/l bei 24-27  
°C);  
LD<sub>0</sub> (Ratte) = 16.000 mg/kg,  
LD<sub>50</sub> (Maus) = 9.400 mg/kg,  
LC<sub>50</sub> (*Daphnia magna*, 48 h) = 0,09-1,8 mg/l;

**Karzinogenität:** -/+,  
nicht karzinogen im Tierversuch;  
beim Menschen krebserzeugende Wirkung (Verschueren, 1983);  
mutagen und karzinogen wirken dagegen Nitropyrene, z.B. 1-Nitropyren

(CAS-Nr. 5522-43-0);

Mutagenität:

Ames-Test:

mit metabolischer Aktivierung positiv, ohne Aktivierung negativ;  
keine Zelltransformationen beobachtet

### Grenzwerte:

EG-Richtlinie 1980: 0,2 µg/l (ZHK, für PAK; LWA, 1992);

Orientierungswert für sedimentrelevante organische Schadstoffe: 0,5 mg/kg (PAK einzeln)  
(DVWK, 1991);

Orientierungswerte Baden-Württemberg Baden-Württemberg, Wasser:

H-W = 0,05 µg/l;

P-W = 0,15 µg/l;

P<sub>max</sub> = 0,8 µg/l;

E<sub>max</sub> = 0,32 g/d (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993);

Orientierungswerte Baden-Württemberg, Boden:

H-B = 1 mg/kg,

P-P = 10 mg/kg,

PM<sub>1</sub> = 5 mg/kg,

PM<sub>2</sub> = 25 mg/kg;

PM<sub>3</sub> = 100 mg/kg (EPA-PAK ohne Naphthalin; UM & SM BW, 1993);

Substanz der US-EPA "Priority Pollutants List".

## 2.1.17 Weitere wichtige PAK

Wegen ihrer Karzinogenität seien hier noch einige PAK vorgestellt, ohne näher auf ihre physiko-chemischen Eigenschaften einzugehen:(Tabelle 2-3)

Die Angaben zur Karzinogenität stammen aus Jones und Freudenthal (1978), Zander (1980) und Futoma *et al.* (1981).

Legende:

+ = schwach karzinogen;

++ = moderat karzinogen;

+++ = stark karzinogen;

++++ = sehr stark karzinogen;

+++++ = extrem stark karzinogen;

\* = Karzinogenität nachgewiesen, aber nicht klassifiziert.

Tabelle 2-3: Karzinogene PAK (reine PAK, ohne Substituenten)

NAME: Benzo[c]phenanthren

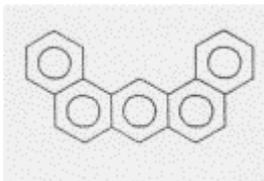
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +

NAME: Dibenz[aj]anthracen

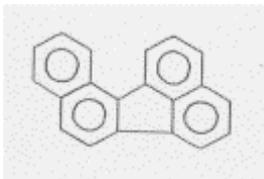
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +

NAME: Benzo[*jj*]fluoranthen

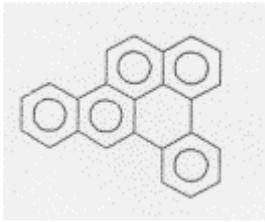
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: ++

NAME: Dibenzo[ae]pyren

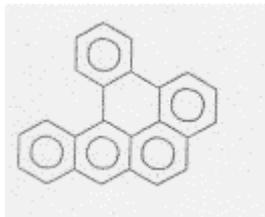
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +++

NAME: Dibenzo[al]pyren

STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +++

NAME: Dibenzo[ah]pyren

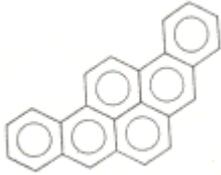
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: ++++

NAME: Dibenzo[ai]pyren

STRUKTURFORMEL:

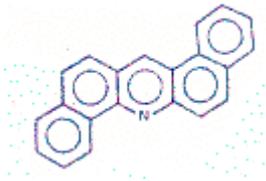


KARZINOGENITÄT: +++++

Stickstoffhaltige PAK ( N-PAK, vgl. Kap. 2.2)

NAME: Dibenz[ah]acridin

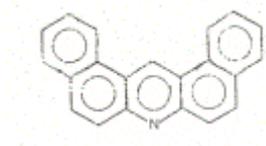
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +

NAME: Dibenz[aj]acridin

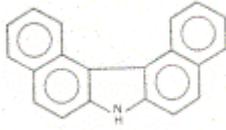
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +

NAME: Dibenz[*cg*]carbazol

STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +

## 2.2 Stickstoffhaltige polycyclische Kohlenwasserstoffe (N-PAK)

Stickstoffheterocyclische Aromaten werden im folgenden mit N-PAK abgekürzt.

Die meisten Kohleprodukte haben signifikante Mengen an N-PAK von 5-40 % der Gesamtprobenmenge (Later, 1985).

Tabelle 2-3 zeigt die Konzentrationen einiger 2N-PAK und 3N-PAK. Daraus geht hervor, daß die Alkyl-Homologen der N-PAK einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtmasse der N-PAK leisten.

Von der produzierten Menge her bildet Carbazol den bedeutendsten heterocyclischen Inhaltsstoff des Steinkohlenteers. Carbazol und Chinolin sind zudem gaswerkstypische PAK, und sollen daher hier beispielhaft aufgeführt werden. Strukturformeln und Karzinogenität der N-PAK Dibenz[*ah*]acridin, Dibenz[*aj*]acridin und Dibenz[*cg*]carbazol sind zudem der obigen Tabelle 2-3 zu entnehmen.

Tabelle 2-3: N-PAK, identifiziert in einem Kohlevergasungsteer (Later, 1985)

<sup>a</sup> : Retentionsindex nach Lee *et al.* (1979);<sup>b</sup> : ungefähre Konzentration; gemessen mit GC; Naphthalin, Phenanthren, Chrysen und Picen als interne Standards

Peak no.	Compound	R1 <sup>a</sup>	Concentration <sup>b</sup> (µg/g)	Peak no.	Compound	R1 <sup>a</sup>	Concentration <sup>b</sup> (µg/g)
1	Indole	222.15	104	1	Quinoline	210.02	147
2	2-Methyindole	235.42	15	2	Isoquinoline	214.02	55
3	C <sub>1</sub> -Indole	238.62	24	3	C <sub>1</sub> - Quinoline/isoquinoline	223.45	171
4	3-Methyindole	239.18	104	4	C <sub>1</sub> - Quinoline/isoquinoline	226.82	46
5	2-Methyindole	240.01	57	5	1-Methylisoquinoline	229.02	13
6	1,2-Dimethyindole	244.53	73	6	2-Methylquinoline	231.01	94
7	C <sub>2</sub> -Indole	-	-	7	3-Methylquinoline	232.09	35
8	C <sub>3</sub> -Indole	-	-	8	4-Methylquinoline	235.35	63
	1- Cyanonaphthalene	256.96	13				
9	2- Cyanonaphthalene	260.52	123	9	2,3- Dimethylquinoline	243.77	99
10	C <sub>1</sub> - Cyanonaphthalene	276.83	53	10	2,4- Dimethylquinoline	247.48	122
11	C <sub>1</sub> - Cyanonaphthalene	278.48	61	11	4-Azabiphenyl	252.56	38
12	Carbazole	311.94	516	12	C <sub>3</sub> - Quinoline/isoquinoline	262.31	29
13	Carbazole isomer	314.27	54	13	C <sub>3</sub> - Quinoline/isoquinoline	266.64	25
	Carbazole isomer	322.17					
14	1-Methylcarbazole	323.98	50	14	4-Azafluorene	279.59	40
15	3-Methylcarbazole	329.12	132	15	Benzo[h]quinoline	301.72	36
16	2-Methylcarbazole	329.95	142	16	Acridine	303.87	35
17	4-Methylcarbazole	331.76	107	17	Benzo[f]quinoline and/or phenanthridine	307.65	134
18	1,2- Dimethylcarbazole	347.30	94	18	Benzoquinoline	310.70	22
19	1,3-	348.44	52	19	3-	320.07	38

	Dimethylcarbazole				Methylbenzo[f]quinoline		
20	C <sub>2</sub> -Carbazoles	-	63	20	C <sub>1</sub> -Methylbenzoquinoline	321.76	25
	9-Cyanoanthracene	350.42	-				
	9-Cyanophenanthrene	351.52	39				
			44				
21	Benzo[def]carbazole	363.89	40	21	2-Methylacridine	324.02	42
22	Benzo[a]carbazole	401.94	51	22	C <sub>1</sub> -Benzoquinolines	-	38
23	Benzo[b]carbazole	409.41	62	23	C <sub>2</sub> -Benzoquinolines	-	-
24	Benzo[c]carbazole	411.61	56	24	2-Azafluoranthene	347.09	13
25	C <sub>1</sub> -Benzocarbazoles	-	-	25	Azafluoranthene	350.01	39
				26	1-Azapyrene and/or 4-Azapyrene	358.01	198
				27	2-Azapyrene	362.71	4

## 2.2.1 CARBAZOL

### Chemische Identität

CA-Name: 9H-Carbazole

CAS-Nr.: 86-74-8

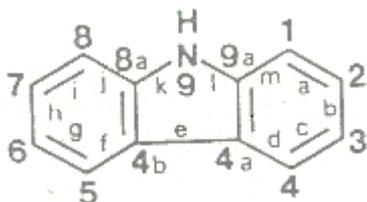
Sonstige Nrn.: EG-Nr. 2016960, RTECS-Nr. FE 3150000,  
Beilsteinregistriernr.: 3956

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N

Molare Masse: 167,20

Synonyme: 9-azafluorene, dibenzopyrrole, dibenzo(b,d)pyrrole, diphenylenimine

Strukturformel:



**Chemische und physikalische Eigenschaften**

Aggregatzustand:	fest (Tafeln) bei 25 °C
Farbe:	farblos
Geruch:	k.A.
Dichte:	1,10 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt:	246-248 °C, (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	355 °C
Wasserlöslichkeit:	ca. 1 mg/l
log K <sub>ow</sub> :	3,29
Dampfdruck:	532 hPa bei 323 °C
Dampfdruckkurve:	k.A.
Henry-Konstante:	k.A.

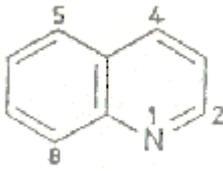
**Umweltverhalten:**

K <sub>oc</sub> :	k.A.
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	k.A.
Abbau:	k.A.
Metaboliten:	k.A.
<b>Toxizität:</b>	-
Wirkungsweise:	
Karzinogenität:	+/-: begrenzte Hinweise auf Karzinogenität
Mutagenität:	?
<b>Grenzwerte:</b>	k.A.

**2.2.2 CHINOLIN****Chemische Identität**

CA-Name:	Quinoline
CAS-Nr.:	91-22-5
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 2020516, RTECS-Nr. VA 9275000, Beilsteinregistriernr. 107477
Summenformel:	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N
Molare Masse:	129,15
Synonyme:	k.A.

Strukturformel:



### Chemische und physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	flüssig bei 25 °C
Farbe:	farblos, stark lichtbrechend
Geruch:	Geruchsschwellenwert in der Luft: 0,01-10 mg/m <sup>3</sup> , Geruchsschwellenwert in Wasser = 0,7 mg/l
Geschmack:	schmeckt brennend;
Dichte:	1,094 g/cm <sup>3</sup> bei 20 °C
Schmelzpunkt:	-17- -13 °C bei 97 % (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	238 °C
Wasserlöslichkeit:	5,6 g/l
log K <sub>ow</sub> :	2,05
Dampfdruck:	1,2 Pa bei 25 °C
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	Zündtemperatur 480 °C; untere Explosionsgrenze in Luft: 1,2 Vol.- %
Henry-Konstante:	11,2 · 10 <sup>-6</sup> bei 25 °C (berechnet); 10,6 · 10 <sup>-6</sup> bei 20-25 °C

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub>	Sediment, bei pH 6,0: 580
Sorptionseigenschaften:	keine Korrelation mit dem Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff;
Akkumulation:	BCF ( <i>Daphnia magna</i> , bezogen auf Frischmasse) = 2,7 bzw. 6,4; BCF (Fisch) = 2-3; BCF ( <i>Pimephales promelas</i> ) = 8; BCF ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ) = 3,7
Abbau:	Hydrolyse: stabil unter Umweltbedingungen, pK <sub>a</sub> = 4,92, BOD <sub>5</sub> = 1,7; OECD-Screening-Test: 90 % Abbau; Closed-Bottle-Test: 40 % Abbau; biologische Transformation in eutrophen Süßgewässern schnell (>93 % in 40-60 h), biologische Transformation in oligotrophen Süßgewässern langsam: t <sub>1/2</sub> 25 d; Boden: Transformation zu 2-Hydroxychinolin und 2,6-Dihydroxychinolin;

Metaboliten:	Regenbogenforelle: vorherrschend S-konjugierte Metaboliten; unter aeroben Bedingungen im Fermenter Bildung von 4-5 Metaboliten, darunter 2-Hydroxychinolin
<b>Toxizität:</b>	<b>+</b>
Wirkungsweise:	Grundkörper der Chinolin-Alkaloide, z.B. Chinin oder Strychnin: starkes Protoplasmagift, wirkt gegen Mikroorganismen und Fieber, stark antiseptisch; lethale Einzeldosis (Ratte, oral) = 0,46 g/kg, LD <sub>50</sub> (Ratte und Kaninchen, dermal) = 540 mg/kg, LC <sub>50</sub> ( <i>Pimephales promelas</i> , 96 h) = 0,44 mg/l; LC <sub>50</sub> ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> , 96 h) = 5 mg/l, EC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia magna</i> , 24 h) = 76 mg/l, EC <sub>0</sub> ( <i>Daphnia magna</i> , 24 h) = 51 mg/l, LC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia magna</i> , 48 h) = 35 mg/l, NOEC ( <i>Daphnia magna</i> , 21 d, semistat., Reproduktion) = 0,80 mg/l, EC <sub>50</sub> ( <i>Scenedesmus subspicatus</i> , 48 h) = 45-100 mg/l.
Karzinogenität:	Ratten und Mäuse: Bildung von Leberkarzinomen; bei Ratten: Metastasen in der Lunge; auf der Haut von Mäusen tumorinduzierende Wirkung, bei Hamstern und Meerschweinchen keine Tumorbildung
Mutagenität:	Ames-Test: ohne Metabolisierung keine mutagene Wirkung; mit metabolischer Aktivierung mutagen; Chromosomenaberration bei chines. Hamster mit metabolischer Aktivierung: mutagen

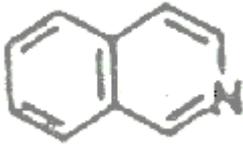
**Grenzwerte:**

Wassergefährdungsklasse II (Selbsteinstufung) (Roth, 1989)

**2.2.3 ISOCHINOLIN****Chemische Identität:**

CA-Name:	Isochinoline
CAS-Nr.:	119-65-3
Sonstige Nrn.:	EG-Nr.20434818, RTECS-Nr. NW 6825000, Beilsteinregistriernr. 107549
Summenformel:	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N
Molare Masse:	129,15
Synonyme, Abkürzungen:	k.A.

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften:

Aggregatzustand:	flüssig bei 25 °C
Farbe:	k.A.
Geruch:	angenehm
Dichte (g/cm <sup>3</sup> ):	1,091 bei 25 °C
Schmelzpunkt:	23-25 °C (Fluka, 1997)
Siedepunkt:	243 °C (Fluka, 1997)
Wasserlöslichkeit (mg/l):	sehr gering
log K <sub>ow</sub> :	2,08
Dampfdruck:	k.A.
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	k.A.
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Akkumulation:	k.A.
Abbau:	k.A.
Metaboliten:	k.A.
<b>Toxizität:</b>	- akut toxisch gegenüber Wasserorganismen (LfU, 1995b)
Wirkungsweise:	ungiftig; LC <sub>50</sub> ( <i>Daphnia p.</i> , 24 h) = 39,9 mg/l
Karzinogenität:	k.A.
Mutagenität:	k.A.

Über 3-Methylchinolin (CAS-Nr. = 612-58-8) und 5-Methylchinolin (CAS-Nr. = 7661-55-4) liegen keine weiteren Daten vor. 2-Methylchinolin und 4-Methylchinolin sind farblose Flüssigkeiten (Smp. = -2 bzw. 8-9 °C; Sdp. = 248 bzw. 264 °C; Dichte = 1,06 bzw. 1,08; in H<sub>2</sub>O un- bzw. wenig löslich; 4-M. mit stechendem Geruch).

**Grenzwerte:** k.A.

## 2.3 Schwefelhaltige polycyclische Kohlenwasserstoffe (S-PAK)

Kohle kann je nach Herkunft beträchtliche Mengen Schwefel enthalten. Entsprechend findet man auch in verschiedenen Teerdestillaten Schwefelheterocyclen, die also auch im Rohteer vorliegen müssen. Häufig sind Benzo[b]thiophen und Dibenzothiophen, sowie deren Hydro- und Alkylderivate. Nishioka *et al.* (1986) geben an: Dibenzothiophen 1,6 mg/g Steinkohlenteer.

Tabelle 2-5 zeigt in Teerdestillaten identifizierte Verbindungen (Sundström *et al.*, 1986).

**Tabelle 2-5: S-PAK, identifiziert in verschiedenen Kohleteerdestillaten (nach Sundström *et al.*, 1986)**

Benzo[b]thiophen	2,3-Dihydrobenzo[b]thiophen
Methyldihydrobenzo[b]thiophene (5 Isomere)	Methylbenzo[b]thiophen
Ethylbenzo[b]thiophen	C2-Dihydrobenzo[b]thiophene (5 Isomere)
C2 Benzo[b]thiophene (8 Isomere)	Tetrahydrodibenzthiophen
Dibenzothiophen und/oder naphtho[1,2-b]thiophene (3 Isomere)	Naphtho[1,2-b]thiophen
Methyldibenzothiophene (7 Isomere)	Dibenzothiophen (8 Isomere)
Phenanthro[4,5 b,c,d]thiophene (2 Isomere)	Methylphenanthro[4,5-bcd]thiophen
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen/ Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen/ Phenanthro[1,2-b]thiophen/ Phenanthro[4,3-b]thiophen (sechs Isomere)	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen/ Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen/ Phenanthro[1,2-b]thiophen/ Phenanthro[4,3-b]thiophen (sechs Isomere)
Methylbenzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene (7 Isomere)	C2-Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene (4 Isomere)
Benzophenanthro[4,5-bcd]thiophene (7 Isomere)	Methylbenzophenanthro[4,5-bcd]thiophene (3 Isomere)
Dinaphtholthiophene (4 Isomere)	Perylo[1-12-bcd]thiophene (4 Isomere)

## 2.4 Substituierte polycyclische Kohlenwasserstoffe

Die folgenden Unterkapitel stellen Alkylderivate, Nitro-, Amino- und Cyano-PAK vor, die ebenfalls nennenswerte Bestandteile von Gaswerksteeren bilden können.

### 2.4.1 Alkylderivate der PAK

Wegen der Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten zwischen PAK und Alkylketten (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>) ist das Spektrum der alkylierten PAK sehr groß. Das erschwert eine analytische Trennung und Quantifizierung. Eine genaue Bestimmung der Spezies wäre dennoch wünschenswert, da die mutagene und karzinogene Aktivität strukturabhängig ist. 1- und 9-Methylphenanthren sind mutagen, die anderen Isomere dagegen inaktiv. 5-Methylchrysen ist ein starkes Karzinogen, die anderen Isomere sind nur mäßig aktiv (Nishioka *et al.*, 1986). Der Alkylierungsgrad ist eine Funktion der Entstehungstemperatur (vgl. Abbildung 2-4; Bjorseth *et al.*, 1985). Bei Tieftemperaturteeren übersteigt die Summe der Konzentrationen der Alkyl-PAK die der PAK bei weitem.

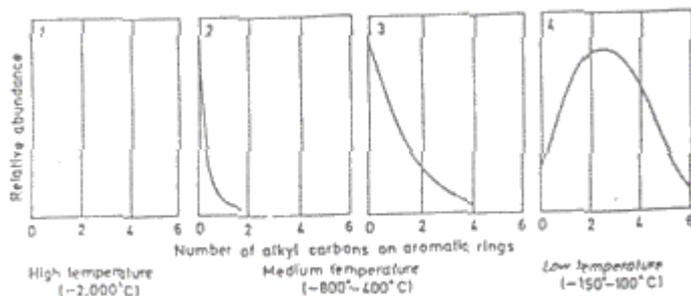


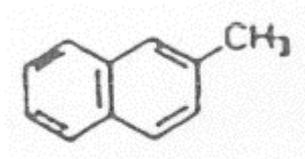
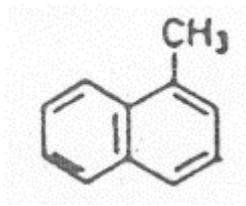
Abbildung 2-2 : Relative Häufigkeiten der Alkyl-PAK in Abhängigkeit von der Entstehungstemperatur (Bjorseth *et al.*, 1985)

### 2.4.2 1- bzw. 2-METHYLNAPHTHALIN

#### Chemische Identität

CA-Name:	Naphthalene, 1-methyl- bzw. 2-methyl-
CAS-Nr.:	90-12-0 bzw. 91-57-6
Sonstige Nrn.:	k.A.
Summenformel:	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
Molare Masse:	142,20

Strukturformel:



### Chemische und Physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand bei 25 °C:	flüssig bzw. fest (kristallin)
Farbe:	farblos
Geruch:	T.O.C. = 0,023 ppm bzw. 0,012 ppm (H <sub>2</sub> O, Raumtemperatur)
Dichte:	1,02 bzw. 1,00 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt:	-22 °C bzw. 35 °C
Siedepunkt:	241-245 °C bzw. 241 °C
Wasserlöslichkeit:	1-M.: bei 25 °C unlöslich (Römpf's Chemie-Lexikon, 1979)
log K <sub>OW</sub> :	k.A.
Dampfdruck:	k.A.
Dampfdruckkurve:	k.A.
Henry-Konstante:	k.A.

### Umweltverhalten:

Akkumulation:	1-M.: akkumuliert stark in marinen Organismen BCF Auster/Wasser = 7.000-12.000 2-M.: keine Angaben
Abbau:	1-M.: Bioabbau durch "adapted sludge" = in 95 % in 135 h durch nicht adaptierten Belebtschlamm 0 %;
Metaboliten:	k.A.
<b>Toxizität:</b>	<b>+/-</b> ,
Wirkungsweise:	1-M.: fischtoxisch LC <sub>50</sub> (amerikan. Elritze, 48 h, Süßwasser bei 18-22 °C) = 9 mg/l, 2-M.: keine Angaben

Karzinogenität:	-/-
Mutagenität:	-/-
<b>Grenzwerte:</b>	k.A.

Weitere wegen ihrer Karzinogenität wichtige Alkyl-Derivate von PAK sind der folgenden Tabelle 2-6 zu entnehmen. Die Angaben zur Karzinogenität stammen aus Jones und Freudenthal (1978), Zander (1980) und Futoma *et al.* (1981).

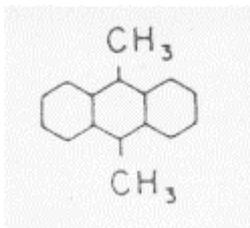
Legende:

- + = schwach karzinogen;
- ++ = moderat karzinogen;
- +++ = stark karzinogen;
- ++++ = sehr stark karzinogen;
- +++++ = extrem stark karzinogen;
- \* = Karzinogenität nachgewiesen, aber nicht klassifiziert.

**Tabelle 2-6: Karzinogene substituierte PAK**

NAME: 9,10-Dimethylantracen

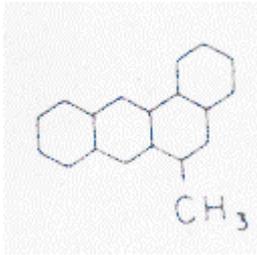
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +

NAME: 6-Methylbenz[a]anthracen

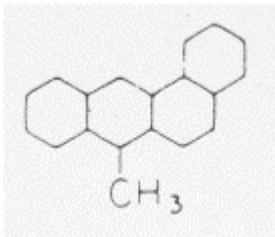
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: ++

NAME: 7-Methylbenz[a]anthracen

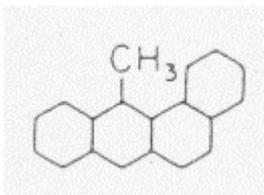
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +++

NAME: 12-Methylbenz[a]anthracen

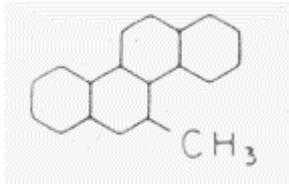
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: ++

NAME: 5-Methylchrysen

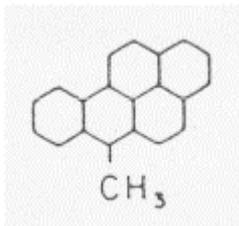
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +++

NAME: 6-Methylbenzo[a]pyren

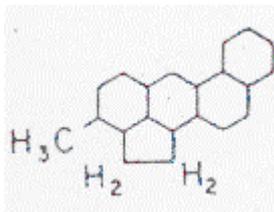
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +++

NAME: 3-Methylcholanthren

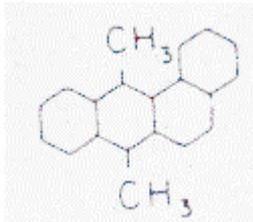
STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: ++++

NAME: 7,12-Dimethylbenz[a]anthracen

STRUKTURFORMEL:



KARZINOGENITÄT: +++++

### 2.4.3 Amino- und Cyano-PAK

Bei dieser Gruppe handelt es sich um PAK, bei denen das Stickstoffatom exocyclisch in einer funktionalen Gruppe an die ursprüngliche Verbindung angelagert wurde. Diese beiden Klassen stickstoffhaltiger PAK liegen meist in wesentlich geringeren Konzentrationen vor als die N-PAK. Cyano-PAK sind häufiger in Kohlevergasungsteeren, während Amino-PAK vor allem in Stoffen aus der Kohleverflüssigung gefunden werden (Later, 1985).

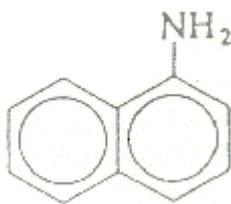
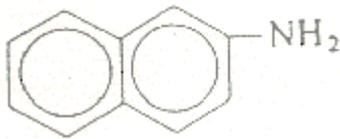
### 2.4.4 1- und 2-NAPHTHYLAMIN

Naphthylamine werden im allgemeinen nicht unter dem Sammelbegriff PAK geführt, obwohl sie definitionsgemäß zu den Derivaten dieser Substanzklasse gehören (vgl. Abschnitt 1.1 PAK im Überblick). Allerdings gibt es auch Autoren, die erst ab drei kondensierten Ringen von PAK sprechen, also auch Naphthalin ausschließen (z.B. Futoma *et al.*, 1981). Da Naphthylamine sowohl in Steinkohlenteeren vorkommen als auch von erheblicher toxikologischer Bedeutung sein können, scheint eine Erwähnung hier sinnvoll.

#### Chemische Identität

CA-Name:	1- bzw. 2-Naphthalenamine
CAS-Nr.:	134-32-7 bzw. 91-59-8
Sonstige Nrn.:	EG-Nr. 205-138-7
Summenformel:	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>
Molare Masse:	143,18

Strukturformel:



### Chemische und physikalische Eigenschaften

Aggregatzustand:	fest (krist. Pulver bzw. Blättchen) bei 25 °C
Farbe:	jeweils farblos bis rötlich, 2-N. fluoresziert blau
Geruch:	unangenehm; T.O.C. = 0,2 bzw. 1,6 mg/m <sup>3</sup>
Dichte (g/cm <sup>3</sup> ):	1,13 bzw. 1,216
Schmelzpunkt:	50 °C bzw. 110-113 °C
Siedepunkt:	301 °C bzw. 306 °C
Wasserlöslichkeit:	1700 mg/l bzw. wenig löslich (Römpps Chemie-Lexikon, 1979), in kochendem Wasser gut löslich
log K <sub>ow</sub> :	2,22 bzw. 2,25 (jeweils berechnet)
Dampfdruck:	beide mit Wasserdampf flüchtig
Dampfdruckkurve:	k.A.
Brennbarkeit:	k.A.
Henry-Konstante:	k.A.

### Umweltverhalten:

K <sub>oc</sub> :	k.A.
Sorptionseigenschaften:	k.A.
Abbau:	BOD <sub>5</sub> = 0,89 bzw. 1,46;
Metaboliten:	k.A.
<b>Toxizität:</b>	<b>+/+</b>

Wirkungsweise:	beide sehr giftig (Haut- und Atemgifte).
Karzinogenität:	-/+; 2-Naphthylamin ist ein starkes Karzinogen: IIIA1 (DFG, 1996).
Mutagenität:	+/+; Ames-Test in beiden Fällen positiv.
<b>Grenzwerte:</b>	k.A.

## 2.4.5 Nitro-PAK

Auch die Nitro-Derivate der PAK sind als offenbar ubiquitär verbreitete, vor allem anthropogen bedingte Begleitsubstanzen der PAK in den vergangenen Jahren Gegenstand intensiver Forschung gewesen. Ihre Hauptquelle bilden offenbar Verbrennungsprozesse. So wurden sie vor allem in Benzin- und Dieselabgasen, Flugasche und Druckerschwärze identifiziert. Die Verbreitung erfolgt entsprechend überwiegend auf dem Luftpfad, wobei die Nitro-PAK nicht gasförmig sondern an Partikeln kleiner Korngröße adsorbiert sind (Fiedler *et al.*, 1990).

Die Nitrierung kann über mehrere Mechanismen erfolgen, nämlich sowohl primär bei der Verbrennung, als auch sekundär durch Reaktionen von PAK mit gasförmigen Luftverunreinigungen. Bei letzteren spielen die ionische Nitrierung von PAK durch  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  sowie die radikalinduzierte Nitrierung von PAK in der Atmosphäre eine Rolle (Fiedler *et al.* 1990).

Obgleich die Nitro-Derivate nur einen Bruchteil (1-10 %) der PAK-Ausgangssubstanzen ausmachen (Nielsen, 1984), gebührt ihnen wegen ihrer hohen biologischen Aktivität besondere Aufmerksamkeit: Zahlreiche Nitro-PAK erwiesen sich als deutlich mutagen und kanzerogen in Tierversuchen (Fiedler *et al.*, 1990). Besonders gilt dies für die Gruppe der tetracyclischen Nitroarene (vgl. Tokiwa *et al.*, 1987). Über ihr Verhalten und ihre Anreicherung in Böden und Sedimenten ist bisher noch nicht viel bekannt, ebensowenig über Metabolismus und Akkumulation in biologischem Gewebe (Fiedler *et al.*, 1990, Fiedler und Mücke 1991). Eine detaillierte Darstellung der Entstehung und des Umweltverhaltens von Nitro-PAK findet sich in einer Studie des Bayerischen Ministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen (Fiedler *et al.*, 1990). Im folgenden daher nur die Strukturformeln von Nitro-PAK, die häufig in Umweltproben gefunden wurden (Abbildung 2-4):



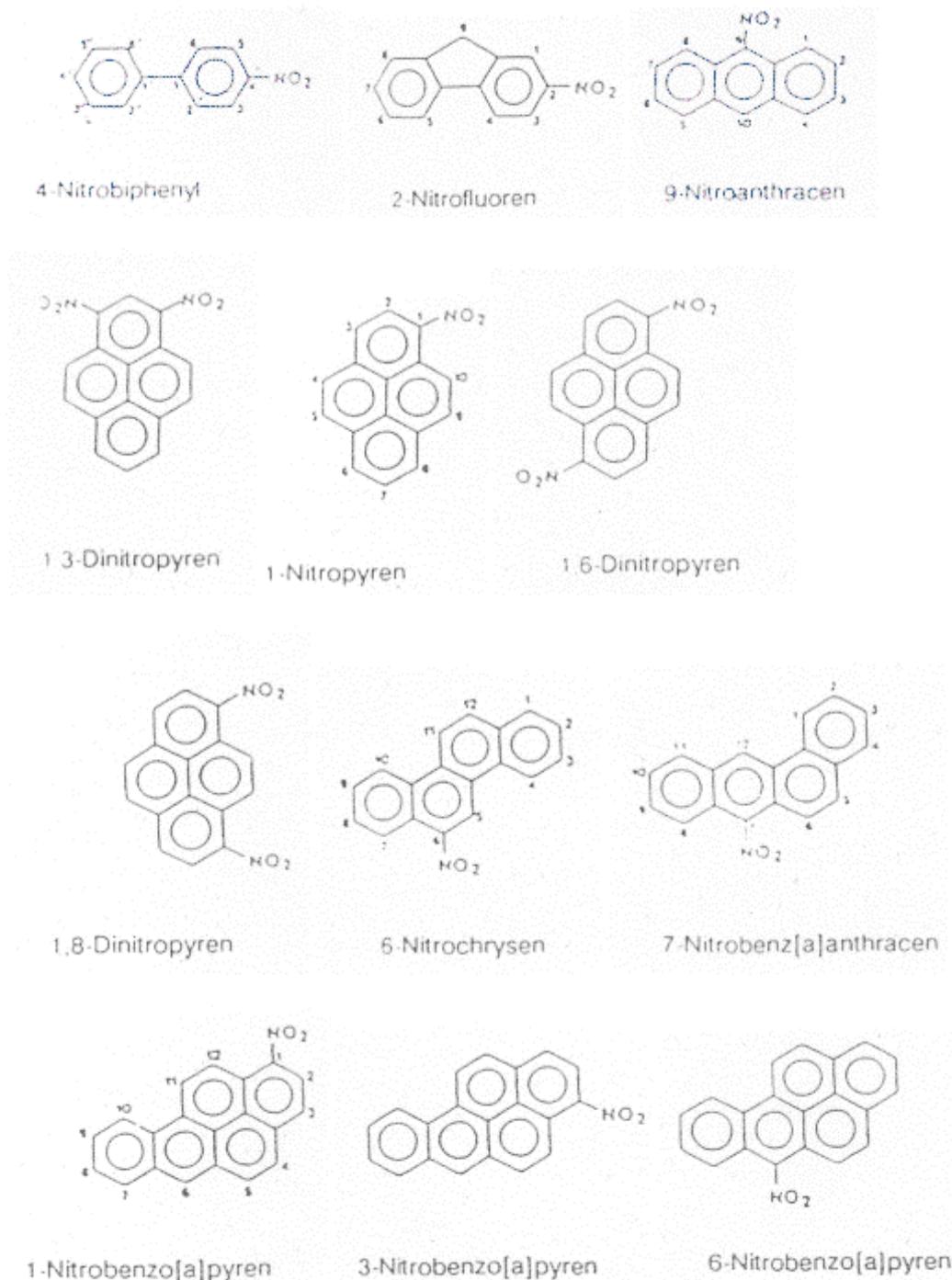


Abbildung 2-3: Strukturformeln von häufig in Umweltproben identifizierten Nitro-PAK (Beland et al., 1985)

### 3 Expositionspfade für Mensch und Umwelt und Umwelttoxikologie

Im Mittelpunkt des folgenden Kapitels stehen die umwelt- und humantoxischen Auswirkungen von PAK aus kontaminierten Böden. Dabei kommt dem Boden als Lebensraum für

Pflanzen und Tiere, auf die PAK verschieden toxisch wirken mögen, besondere Bedeutung zu: Ein Hektar Boden kann eine Tonne Regenwürmer und zehn Tonnen Mikroorganismen beheimaten (ECETOC, 1990). Anzumerken ist allerdings, daß die PAK-Gehalte normalerweise, d.h. wenn der Standort keine Altlast mit hoher Bodenkontamination ist, eher auf trockene oder nasse Deposition zurückzuführen ist, als auf eine Aufnahme aus dem Boden (Fliegner und Reinirkens, 1993).

### 3.1 Expositionsabschätzung

Die Exposition von Organismen kann über mehrere Wege erfolgen, wobei für die tatsächlichen Auswirkungen die Expositionsdauer und -konzentration entscheidend sind. Diese hängen ab von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Chemikalie und des kontaminierten Bodens und der biologischen Verfügbarkeit und Abbaubarkeit der Substanz im Boden (ECETOC, 1990): Substanzen, die - wie die PAK - im Boden relativ schwer bioabbaubar sind, tendieren dazu, sich in der Nahrungskette anzureichern. Entsprechend nehmen die Konzentrationen mit steigender trophischer Stufe ebenfalls zu.

Dabei ist **Biokonzentration** ein Begriff, der hauptsächlich in der Diskussion über Toxizität auf Fische oder andere Kiemenatmer verwendet wird. Sie ist definiert als die direkte, nicht nahrungsbedingte Aufnahme von Chemikalien aus dem Wasser, z.B. bei den Fischen durch die Kiemen (s.a. Opperhuizen, 1986). Ein Biokonzentrationsfaktor (BCF) ist definiert als das Verhältnis der Konzentration im Organismus  $c_{org}$  zur Konzentration im Wasser  $c_w$ :

$$BCF = c_{org} / c_w.$$

Der BCF steigt mit zunehmenden Konzentrationen an, erreicht bei Fischen allerdings im Falle höherer Konzentrationen meist eine Art Plateau. Bei Pflanzen wird ein derartiges Plateau nicht beobachtet (Gobas und Schrap, 1990). Im Unterschied zur Biokonzentration, womit die Anreicherung aus dem umgebenden Medium gemeint ist, bezeichnet man die Anreicherung durch direkte Aufnahme über die Nahrung als Biomagnifikation und die Kombination beider Prozesse als Bioakkumulation (Korte, 1992).

Dagegen beschreiben die Begriffe **Metabolismus** oder **Biotransformation** die Veränderungen, denen eine Chemikalie nach der Exposition im Körper unterliegt (ECETOC, 1992a). Dabei wird die Chemikalie meist in eine andere Substanz überführt, die vollständig andere chemische, physikochemische und biologische Eigenschaften hat (ECETOC, 1992a).

#### 3.1.1 Exposition der Umwelt

Pflanzen nehmen Umweltchemikalien über ihr Wurzelsystem und über ihre Blätter auf. Allerdings ist der Transport von den Wurzeln zu Früchten und Samen in der Regel relativ niedrig. In blattreichen Feldfrüchten, beispielsweise Salat, kann der Transport in die Blätter über den Transpirationsstrom jedoch bedeutend sein (ECETOC, 1990).

Mikroorganismen nehmen PAK aktiv oder passiv durch die Außenmembran auf; der Transport durch die Membran hängt entscheidend von deren Beschaffenheit sowie der Beschaffenheit der Chemikalie ab (ECETOC, 1990).

Bodenorganismen sind am ehesten exponiert über die Inhalation kontaminierter Bodenluft (Ratten, Mäuse, Maulwürfe), Hautkontakt und/oder direkte Aufnahme von kontaminierter tierischer oder pflanzlicher Nahrung, Bodenpartikeln, Wasser und Luft (Arthropoden, Nematoden und Regenwürmer) (ECETOC, 1990). Der dominante Expositionsweg ist - ähnlich wie beim Menschen - in der Regel die Aufnahme mit der Nahrung (ECETOC, 1990). Alle Tiere können zudem vor oder nach der Geburt indirekt exponiert werden über den Transfer von Kontaminanten vom mütterlichen Gewebe in die Nachkommenschaft, Vögel und Reptilien über die Akkumulation in Eiern, Säugetiere über die Plazenta und die Muttermilch (ECETOC, 1990).

Die Exposition aquatischer Organismen erfolgt durch den Kontakt mit kontaminiertem Grundwasser bzw. Oberflächenwasser, das von kontaminiertem Boden abgefließen ist bzw. durch Einleitungen kontaminiert wurde. Die Chemikalien können mit dem Wasser - in gelöster Form oder adsorbiert an mitgerissene Partikeln - über weite Strecken transportiert und verteilt werden. Die Exposition erfolgt durch direkte Aufnahme über die Kiemen (z.B. bei Fischen) oder die Haut (z.B. bei Fischen, Mollusken und Nematoden) und/oder die Aufnahme von suspendiertem Material, Sediment oder kontaminierter Biomasse (z.B. bei Gründlern und Arthropoden).

Die stärker an Partikel gebundenen Substanzen, zu welchen auch die PAK zählen, gelangen dabei über solche Organismen in die Nahrungskette, die sich von Sedimentmaterial ernähren bzw. die ihre Nahrung aus dem Wasser filtern (z.B. Mollusken). Wird kontaminiertes Sediment nicht durch sauberes Material abgedeckt, können die Substanzen später durch mikrobielle Aktivität, Bioturbation und Redoxprozesse wieder freigesetzt werden und damit eine langfristige Expositionsquelle für aquatische Organismen bilden (ECETOC, 1990).

Vor allem bei hydrophoben organischen Chemikalien kann die Aufnahme über die Nahrung der Hauptexpositionsweg für Fische sein. Bei stärker wasserlöslichen Substanzen spielt die Aufnahme über Haut und Kiemen eine größere Rolle (ECETOC, 1990).

### 3.1.2 Exposition des Menschen

Exposition des Menschen kann sowohl durch Wohn-, Aufenthalts- und Spielstätten auf oder bei kontaminiertem Gelände, als auch durch den unterirdischen Transport der Substanzen gegeben sein. Fauna und Flora im kontaminierten Gelände sind unmittelbar exponiert.

Für den Menschen ergeben sich allgemein folgende Expositionswege zu Umweltchemikalien (nach ECETOC, 1990):

orale Aufnahme über

- Getränke, Trinkwasser,
- direkte Aufnahme des Bodens (vor allem bei Kleinkindern),
- indirekte Aufnahme über kontaminierte Feldfrüchte,
- indirekte Aufnahme über kontaminierte Fisch- und Fleischprodukte.

Inhalation von

- aufgewirbelten Partikeln von kontaminierten Böden,
- aus dem Boden ausgasenden Substanzen,
- anderwärts kontaminierter Luft.

Dermale Exposition bei

- Hautkontakt mit kontaminiertem Erdreich (spielende Kinder, Erwachsene bei Gartenarbeiten und Erdaushub)
- Hautkontakt mit kontaminiertem Trinkwasser (z.B. beim Händewaschen, Duschen; für PAK-Exposition kaum relevant).
- 

### 3.1.3 Gefährdungsabschätzung

Eine Exposition des Menschen zu PAK kann demnach über orale, inhalative und dermale Aufnahme erfolgen. Der relative Beitrag der einzelnen Aufnahmepfade zur Gesamtexposition hängt dabei sehr stark von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der betreffenden Substanz ab. Folgende Daten sind daher für eine Gefährdungsabschätzung beim Menschen wünschenswert:

- die maximale tägliche orale Aufnahmedosis, die keine negativen Effekte hervorruft,
- die maximale tägliche inhalative Aufnahmedosis, die keine negativen Effekte hervorruft und
- die maximale tägliche dermale Aufnahmedosis, die keine lokalen oder systemischen Effekte hervorruft.

Sofern diese Daten noch nicht vorhanden sind, können sie aus toxikologischen Experimenten abgeleitet werden. Alle verfügbare Kenntnis bezüglich toxischer Effekte beim Menschen basiert auf freiwilligen Expositionsstudien, epidemiologischen Untersuchungen und Fallstudien (ECETOC, 1990).

Die Risikoabschätzung für den Menschen erfolgt durch einen Vergleich der maximal tolerierbaren Aufnahmemengen (Maximum Tolerable Exposure Levels, MTEL) mit den in der Umwelt gemessenen oder geschätzten Aufnahmemengen (Environmental Exposure Levels, EEL) bezüglich der verschiedenen Aufnahmewege. MTEL-Werte werden dabei abgeleitet von Konzentrationen, bei denen kein negativer Effekt beobachtet wurde; zudem wird ein Sicherheitsfaktor eingebaut. Beispiele für MTEL-Werte sind der ADI-Wert (Acceptable Daily Intake) für die orale Aufnahme oder der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) für die inhalative Aufnahme am Arbeitsplatz bzw. der MIK-Wert (Maximale Immissions-Konzentration) für die inhalative Aufnahme aus der Umwelt (ECETOC, 1990).

Da Feldexperimente zu umfangreich und teuer wären, werden human- und ökotoxikologische Studien meist als Laborexperimente mit kleinen Populationen und für begrenzte Zeiträume durchgeführt. Diese Tests haben zum Ziel, Dosis-Wirkungsbeziehungen herzustellen. Darauf basierend werden Konzentrationen ermittelt, bei denen keine negativen Effekte für die untersuchten Organismen zu erwarten sind. Indikatororganismen umfassen ver-

schiedene Pflanzenarten, Regenwürmer, Bodenmikroorganismen und teilweise auch Vögel, Fische und Daphnien (ECETOC, 1990).

Die Grundannahme bei Risikountersuchungen an Versuchstieren liegt darin, daß die Tiere bzw. Zellkulturen als Modellorganismen für den Menschen dienen. Die hierbei ermittelten Ergebnisse können in unterschiedlicher Weise auf den Menschen extrapoliert werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß der Mensch theoretisch in der gleichen Weise wie das Tier einen Fremdstoff metabolisiert. Allerdings müssen die Unterschiede der individuellen Reaktion und eine ganze Anzahl von Faktoren bezüglich der Nahrung, der Verhaltensweise oder anderen Umwelteinflüssen in Betracht gezogen werden (ECETOC, 1992a). Auch genetische Veranlagung und Lebensstil spielen dabei eine wichtige Rolle (ECETOC, 1992a).

Die Verlässlichkeit der so ermittelten Dosis-Wirkungsbeziehungen ist allerdings nur begrenzt. Zum einen können die Wirkungen auf einige wenige Organismen unter Laborbedingungen nicht direkt auf ganze Populationen unter Freilandbedingungen übertragen werden. Zum anderen lassen sich die relativ kurzzeitigen Tests nicht verlässlich auf langfristige Exposition - oft über mehrere Generationen hinweg - extrapolieren. Zudem ist es unmöglich, die unüberschaubare Zahl an Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen in ihrer Vielfalt bezüglich ihrer Morphologie, Physiologie und Verhaltensweise vollständig zu erfassen (ECETOC, 1990).

Das ökotoxikologische Potential einer Kontamination mit PAK wird meist untersucht mit Hilfe mehrerer Testsysteme, die man einem Bodeneluat aussetzt. Folgende Tests werden dabei verwendet (Alef, 1994c):

- **Leuchtbakterientest;** gemessen wird die Abnahme der Lichtemission von Leuchtbakterien; Bakterien stehen für die trophische Stufe der Destruenten,
- **Grünalgentest;** er beruht auf der Bestimmung der Wachstumshemmung (Hemmung der Zellvermehrung) auf die Grünalgenart *Scenedesmus subspicatus* von 50 % innerhalb des Testzeitraums (48, 72 bzw. 92 Stunden); Algen stehen für die trophische Stufe der Primärproduzenten,
- **Daphnientest;** er beruht auf der schadstoffabhängigen Immobilisierung der Daphnien innerhalb von 24 oder 48 Stunden; die Daphnien stehen in der aquatischen Nahrungskette zwischen den trophischen Stufen der Destruenten (Bakterien, Pilze) und Primärproduzenten (Algen, Pflanzen) sowie den Konsumenten höherer Ordnung (Fische),
- **Fischtest;** er beruht auf der Bestimmung der Konzentration, bei der 50 % der eingesetzten Fische nach 96 Stunden gestorben sind; Fische stehen am Ende der aquatischen Nahrungskette,
- **Pflanzenwachstumstest;** gemessen wird die Wirkung auf Keimung und frühe Wachstumsstadien von Hafer (*Avena sativa* L.) und Stoppelrübe (*Brassica rapa ssp. rapa* Metzg.); bestimmt wird die konzentrationsabhängige Hemmung der Biomassebildung.
- **Regenwurmtest;** gemessen wird die toxische Wirkung auf den Regenwurm *Eisenia fetida* anhand der Mortalitätsrate innerhalb von 7 oder 14 Tagen.

Dabei werden nicht-markierte, mit stabilen Isotopen markierte sowie radioaktiv markierte Substanzen verwendet, z. T. auch in Kombination. Die Markierungen sollten in metabolisch stabilen Positionen angebracht werden, damit sie nicht in den Kohlenstoffvorrat des Ver-

suchtieres aufgenommen werden. Zur Analyse sind Gaschromatographie, gekoppelt mit sensiblen und sehr spezifischen Detektoren (Elektroneneinfang, Fourier-Transformations-Infrarotdetektor, Massendetektor) und Hochdruckflüssigkeitschromatographie in Kombination mit UV-Detektion geeignet. Gemessen wird die Absorption (Aufnahme) des Stoffes durch den Körper bzw. verschiedene Organe des Testorganismus, die Verteilung innerhalb des Körpers, die Ausscheidung und die Verstoffwechslung der untersuchten Substanz (ECETOC, 1992a).

In Bezug auf die Risikoabschätzung für ein Ökosystem ergibt sich die Schwierigkeit der Extrapolation von wenigen Testorganismen auf die vorhandenen Populationen auch anderer Arten. Der Zustand eines Ökosystems kann erfaßt werden über einige Parameter, die eine quantitative Aussage über den Gesundheits- bzw. Allgemeinzustand der betroffenen Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen erlauben. Dazu gehören die Artendiversität, die Reproduktionsfähigkeit, die Menge an produzierter Biomasse, die Menge an umgesetzter Energie u.a.. Allerdings bestehen bei diesen Parametern häufig unterschiedliche Auffassungen ihrer Interpretation; zudem sind sie oft schwer quantifizierbar (ECETOC, 1990).

Die Methode von Slooff *et al.* (1989) für die Gefährdungsabschätzung korreliert die höchste Konzentration, bei der keine Wirkungen festgestellt werden konnten (*no observed effect level* = NOEL) oder die niedrigste lethale Konzentration (LC<sub>50</sub> bzw. ggf. LC<sub>10</sub>) einer Serie von Labortests mit dem NOEL eines Ökosystems bezüglich der betreffenden Chemikalie. Sie beschreibt zudem die Mindestanzahl toxikologischer Daten, die für eine derartige Beurteilung für notwendig gehalten werden.

Die niederländische Gesundheitskommission (Dutch Health Council, 1989) diskutiert verschiedene Ansätze, unter anderem auch eine Überlegung der US-amerikanischen Umweltbehörde (EPA, 1984a). Sie schlägt vor, für jedes Umweltkompartiment - Wasser, Boden und Luft - einen speziellen Testorganismus einzusetzen; allerdings entbehrt die Auswahl der Testorganismen nach ECETOC (1990) jeder wissenschaftlichen Grundlage.

Ein Alternativverfahren zur Gefahrenabschätzung (Expositions- und Wirkungsabschätzung) wird in ECETOC (1993) vorgestellt. Es wurde bereits auf mehrere organische und anorganische Substanzen - allerdings keine PAK - angewandt. Dabei spielt vor allem die Bewertung chronischer und subchronischer Effekte eine Rolle. Modelle zu verschiedenen direkten und indirekten Wegen der Humanexposition (ECETOC, 1994a) und Umweltexposition (ECETOC, 1994b) werden separat erläutert.

Für die Gefährdungsabschätzung selbst können zudem Modelle herangezogen werden, die Transportprozesse (Advektion, Verteilung, Verflüchtigung, Adsorptionsverhalten und Transport mit dem Wasser oder der Luft) bzw. Transformationsprozesse (Bioabbau, Hydrolyse, Photoabbau und Speziesbildung) berücksichtigen (ECETOC, 1992b). Eine Vielzahl von Modellen steht zur Verfügung, um die verschiedenen Aspekte innerhalb eines Umweltkompartiments (Boden, Luft, Wasser) oder über mehrere Kompartimente übergreifend zu modellieren (sog. Multi Media Models). Dabei ist vor allem auf eine Validierung der Modelle zu achten (ECETOC, 1992b).

Schwierig ist die Bewertung additiver und synergistischer Effekte zwischen den verschiedenen Substanzen, da PAK im allgemeinen in Gemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen in

den Boden gelangen (Thole und Werner, 1988). Einen Ansatzpunkt dafür bietet die Entwicklung von Toxizitätsäquivalentsfaktoren (TEF), wie sie bereits für polychlorierte Dibenz-p-dioxine und polychlorierte Dibenzofurane (PCDD/PCDF) und die dioxinähnlichen (coplanaren) polychlorierten Biphenylen (PCB, vgl. Safe, 1995) Verwendung finden (s. S. 87ff., Abschnitt 3.2.1.2 Bewertung mit Hilfe von Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF)).

### 3.2 Toxizität, Mutagenität und Karzinogenität der PAK

Bereits 1930 konnte Dibenz[a,h]anthracen als chemisches Karzinogen eindeutig identifiziert werden (Searle, 1984). Bis einschließlich 1974 sind in der Literatur mehr als 30 PAK und mehrere hundert ihrer Derivate als krebserzeugend beschrieben worden. Damit sind PAK die größte einheitliche chemische Stoffklasse von heute bekannten Karzinogenen (Bjorseth und Ramdahl, 1985). Steinkohlenteer enthält die einzelnen identifizierbaren, karzinogenen PAK in Mengenanteilen von jeweils unter 1 %.

Dennoch werden in klassischen (umwelt-)chemischen Nachschlagewerken neben Benzo[a]pyren nur wenige krebserzeugende PAK erwähnt und beschrieben. Aus diesem Grund kann für die nachfolgende Darstellung und Beurteilung der Karzinogenität kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden.

Die in der Luft gemessenen PAK sind größtenteils an Feinstaub adsorbiert. Nach Inhalation kann mit einer 80-100%igen Resorption der deponierten Menge gerechnet werden. In der Lunge wird die Partikelbindung der PAK gelöst; sie werden dann enzymatisch entweder zu den eigentlichen, ultimalen Kanzerogenen gegiftet oder entgiftet. Die Metaboliten werden als wasserlösliche Konjugate mit Urin und Faeces ausgeschieden. Zahlreiche PAK binden als Epoxid-Metaboliten an die DNA und wirken auch im Tierversuch mutagen und kanzerogen. Hauptzielorgan der Kanzerogenität ist beim Menschen nach inhalativer Aufnahme der Atemtrakt. Außerdem haben die PAK eine enzym-induzierende Wirkung. Der Abbau körpereigener und körperfremder Stoffe kann dadurch modifiziert werden. Einige PAK wirken erst bei sehr hohen Dosen, die für den Menschen irrelevant sind (LAI, 1992).

Ein weiteres bisher vernachlässigtes Problemfeld sind die Alkylderivate von PAK. Wie folgende Tabelle 3-7 zeigt, ist die Variationsbreite hier sehr groß. Da gerade in Niedrigtemperaturteeren die Aromaten zum größten Teil alkylsubstituiert sind, wird hier ein erheblicher zusätzlicher Forschungsbedarf offenbar.

**Tabelle 3-7: Karzinogene Aktivität monosubstituierter Benz[a]anthracene (nach Searle, 1984); Legende: siehe nächste Seite**

Position des Substituenten	keine karzinogene Aktivität	geringe karzinogene Aktivität	mäßige karzinogene Aktivität	hohe karzinogene Aktivität
1	-CH <sub>3</sub> <sup>a,b,d</sup>	-CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>		
2	-CH <sub>3</sub> <sup>a,c,d</sup>			

3	-CH <sub>3</sub> <sup>a,d</sup>	-CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>		
4	-CH <sub>3</sub> <sup>a,d</sup> ; - CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup> ; -OH <sup>a,b,c</sup> ; - OCOCH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ; -SO <sub>2</sub> Cl <sup>c</sup> ; -SO <sub>3</sub> K <sup>c</sup> ; -SO <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>c</sup> ; - OCH <sub>3</sub> <sup>a,b,c</sup>	-CH <sub>3</sub> <sup>c</sup> ; -F <sup>b</sup> ,		-F <sup>c</sup> ,
5	-CH <sub>2</sub> <sup>d</sup> ; - CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup> ; -OCH <sub>2</sub> COOH <sup>b</sup> ; - OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>b</sup> ; -OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ; - -NCO <sup>b</sup> ; -F <sup>a,b,c</sup>	-CH <sub>3</sub> <sup>a,c</sup> ; -OH <sup>b</sup> ;	-CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	
6	-CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>		-CH <sub>3</sub> <sup>b,c,d</sup>	
7	-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <sup>b</sup> ; - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ; -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a,b</sup> ; - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ; -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ; - CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup> ; - -CH <sub>2</sub> COOH <sup>b,c</sup> ; - CH <sub>2</sub> COONa <sup>c</sup> ; - CH <sub>2</sub> CH(OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) CH <sub>2</sub> OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>b</sup> ; -CH(OH)CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ; - CHO <sup>d</sup> ; -CH <sub>2</sub> Cl <sup>b</sup> ; - CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ; -CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>b</sup> ; - COCH <sub>3</sub> <sup>a,b</sup> ; -COONa; - CH <sub>2</sub> SH <sup>b</sup> ; - CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>d</sup> ; -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>a,b</sup> ; -CH <sub>2</sub> Br <sup>g</sup> ; -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>b</sup> ; -CH <sub>2</sub> CN <sup>b</sup> ; -CH <sub>2</sub> OH -CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup> ; -CH <sub>2</sub> COONa <sup>c</sup> ; -CN <sup>a,b</sup> ; -OCH <sub>3</sub> <sup>d</sup> ; -SH <sup>b</sup> ; -Br <sup>c</sup>	-CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> ; -CH <sub>3</sub> <sup>b,c,d</sup> ; -CH <sub>2</sub> OH <sup>a</sup> ; -CHO <sup>b</sup> ; -CH <sub>2</sub> Br <sup>h</sup> ; -CH <sub>2</sub> COOH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ;	- - - - -

	COOH <sup>b</sup> ;			
	-CH <sub>2</sub> SCN <sup>b</sup> ; -		-OCH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	
	CH <sub>2</sub> NCS <sup>b</sup> ;			
	-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b</sup> ;			
	-CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b</sup> ; -			
	SCN <sup>b</sup> ;			
7	-			
	SCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CO			
	OH <sup>b</sup> ; -NCO <sup>b</sup> ;			
	-NO <sub>2</sub> <sup>b</sup> ; -OH <sup>b</sup> ; -Cl <sup>c</sup> ;			
	-Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b</sup>			
8	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>c</sup> ; -	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup> ;	-CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> ;	-
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ;			
	-CH <sub>3</sub> <sup>b,c,d</sup>			
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ; -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> ;		
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ;			
	-CH <sub>2</sub> COONa <sup>b</sup> ; -	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a,b</sup> ;	-OCH <sub>3</sub> <sup>b</sup> ;	
	COONa <sup>a,b,f</sup>			
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> ;		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> ;		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> ;		
		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> <sup>a</sup> ;		
		-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup>		
9	-CH <sub>3</sub> <sup>d</sup> ; -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>a</sup>	-CH <sub>3</sub> <sup>a,c</sup>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	
10	-CH <sub>3</sub> <sup>a,d</sup> ; -	-CH <sub>3</sub> <sup>b,c</sup>		
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>			
11	-CH <sub>3</sub> <sup>b,c,d</sup> ; -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>b</sup> ;	-CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>		
	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b</sup> ; OH <sup>b</sup> ;			
12		-CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>	-CH <sub>3</sub> <sup>c,d</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>
		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>d</sup>		

Legende zu Tabelle 3-7:

- a - aufgetragen auf Mäusehaut
- b - subkutane Injektion bei Mäusen
- c - subkutane Injektion bei Ratten
- d - intramuskuläre Injektion bei Ratten
- e - intravenöse Injektion bei Mäusen
- f - intraperitoneale Injektion bei Mäusen
- g - getestet auf Initialwirkung bei Mäusehaut
- h - subkutane Injektion bei neugeborenen Mäusen

### 3.2.1 Risikobewertung

In der Altlastenbewertung von PAK bestehen noch erhebliche Unsicherheiten. Oft liegen nur Vorschläge zur Ableitung eines Bodenwertes für Benzo[a]pyren vor, die an der Hintergrundbelastung orientiert sind (Kalberlah *et al.*, 1995; Wichmann *et al.*, 1992). Hochrechnungen auf "Gesamt-PAK" - worunter heute in der Regel die Summe der 16 PAK nach EPA verstanden werden - sind entweder nicht durchgeführt worden oder beruhen auf pauschalen Abschätzungen (Kalberlah *et al.*, 1995).

Vielfach wird Benzo[a]pyren (BaP) wegen seiner starken Karzinogenität als einzige „Indikator-“ oder „Leitsubstanz“ verwendet (Harms und Sauerbeck, 1984). Daher ist BaP heute der wohl bekannteste und bestuntersuchte PAK (Jones und Freudenthal, 1978). Angesichts verbesserter Analysemöglichkeiten wurden dagegen in den vergangenen Jahren Versuche unternommen, in Analogie zur Bewertung der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane sog. Toxizitätsäquivalenzfaktoren abzuleiten, und das Risiko durch ein Gesamt-Toxizitätsäquivalent zu beschreiben. Beide Ansätze seien im folgenden kurz dargestellt.

#### 3.2.1.1 Benzo[a]pyren als „Leitsubstanz“

Bisher ist der Begriff „Leitsubstanz“ nicht eindeutig definiert. Als „Leitsubstanz“ wird beispielsweise verstanden:

- ein typischer PAK für einen Emittenten; d.h., eine für einen bestimmten Emittententyp (z.B. Kokerei) charakteristische Substanz bzw. Substanzklasse.
- eine Zeigersubstanz für die Anwesenheit von PAK allgemein.
- eine Zeigersubstanz für den Gehalt von PAK in einer Probe. Diese Interpretation des Begriffes gilt allerdings nur unter speziellen Bedingungen.
- eine Zeigersubstanz für die Karzinogenität einer Probe. Benzo[a]pyren wird häufig in diesem Zusammenhang verwendet. So korreliert laut Zander (1980) in sämtlichen Siedebereichsfraktionen von Steinkohle-Hochtemperaturteer die tierexperimentell ermittelte karzinogene Wirkung der untersuchten Proben mit ihrem Gehalt an BaP.

Allerdings kann der Anteil von BaP an der gesamten karzinogenen Aktivität einer Probe in einem weiten Bereich schwanken (1-20 %). So findet man bei Vogl *et al.* (1995) die Angabe, daß PAK mit mehr als drei Ringen für über 80 % der karzinogenen Wirkung von Autoabgaspartikeln aus Benzinmotoren verantwortlich seien, während der Wirkungsanteil des BaP nur etwa 2-3 % betrage (s.a. Fiedler *et al.*, 1990). Somit tragen andere Substanzen in jedem Fall beträchtlich, jedoch in nicht vorhersehbarem Umfang zu der Gesamt-Karzinogenität bei.

Der Rückschluß von einer gemessenen Benzo[a]pyren-Konzentration auf die Gesamt-Karzinogenität einer Probe, ist demgemäß nicht unumstritten. Grimmer und Pott (1983) führen dazu aus:

Durch jede unvollständige Verbrennung, Pyrolyse oder Verkohlung organischer Substanz werden PAK gebildet, darunter auch BaP. Es ist daher generell zulässig, von der Existenz dieser Substanz auf die gleichzeitige Anwesenheit weiterer PAK zu schließen.

Im allgemeinen ist der Anteil von BaP an der Summe aller gebildeten PAK nicht konstant. BaP kann deshalb nicht als quantitativer Zeiger für den Gesamtgehalt an PAK dienen.

Innerhalb eines bestimmten Probenotyps (z.B. Rauch von verschiedenen Zigarettensorten) sind die PAK-Profile oft sehr ähnlich. In solchen Fällen erscheint es statthaft, BaP in o.g. Hinsicht als „Leit-“ oder „Zeigersubstanz“ zu verwenden.

Zur Abschätzung von zusätzlichen Einflußfaktoren werden in der Literatur vorwiegend die Extrapolationsfaktoren 10 und 25 genannt. Der Faktor 10 rührt dabei von mehreren Untersuchungen her, die belegen, daß bei Abgasen aus Ottomotoren, Kokereien, Steinkohleverbrennung und ähnlichen Emittenten der Wirkungsanteil der PAK-Fraktion an der Tumorrates nahezu 100 % beträgt, wobei der Wirkungsanteil von Benzo[a]pyren ca. 5 bis 15 % der kanzerogenen Wirkung erklärt (Pott, 1985).

Kramers und van der Heijden (1988) hingegen bewerteten 41 PAK nach ihrem Vorkommen und ihrer kanzerogenen Wirkung. Gestützt auf die Bewertungen der International Agency for Research on Cancer (IARC, 1983) finden sie bei sieben PAK sowohl ein relevantes Vorkommen in der Umwelt als auch begrenzte Hinweise auf deren Kanzerogenität. Aufgrund dieser Hinweise berechnen die Autoren eine zehnfach bis zwanzigfach erhöhte Karzinogenität für PAK-Gemische. Darüber hinaus wollen sie für bisher als "nicht kanzerogen" eingestufte PAK (z.B. Fluoranthen, Pyren) einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor von 25 einbeziehen, da *in vitro* z.T. auch für diese mutagene und kanzerogene Effekte vermutet werden (Kalberlah *et al.*, 1995).

So sollte der Begriff „Leitsubstanz“ in Verbindung mit BaP stets mit Vorsicht und unter Verwendung einer eindeutigen Definition gebraucht werden.

### **3.2.1.2 Bewertung mit Hilfe von Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF)**

Gemische von PAK in der Umwelt differieren sehr stark in ihrer Zusammensetzung. So schwanken die relativen Anteile der einzelnen PAK, auch die des Benzo[a]pyren, mitunter erheblich (Kalberlah *et al.*, 1995). Die oben erwähnten Extrapolationsfaktoren (z.B. Faktor 10 oder 25) zur Hochrechnung des Krebsrisikos von Benzo[a]pyren auf "Gesamt-PAK" erscheinen daher in vielen Fällen nicht angemessen, da sie zu signifikanter Risikounter- bzw. -überschätzung führen können.

Kalberlah *et al.* (1995) schlagen daher die Verwendung von Äquivalenzfaktoren vor, wie sie insbesondere bei polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen bereits Anwendung finden. Dort dienen sie zum einen der Abschätzung der toxischen Potenz von Einzelkongeneren, zu denen keine direkten tierexperimentellen chronischen Toxizitätsstudien vorliegen, und zum anderen der Abschätzung der zu erwartenden Gesamtwirkung bei kombiniertem Auftreten mehrerer Kongenere in Form einer gewichteten Addition. Bezugsgröße ist dabei die Wirkung des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin.

Verschiedene Vorschläge zu Toxizitätsäquivalenten (TEF) von PAK sind bereits entwickelt worden und sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden:

- **Chu und Chen (1984):**  
Auf der Grundlage von Mäusehauttests bezogen sie die kanzerogene Potenz von 9 PAK auf die Potenz des Benzo[a]pyren. Der Ansatz wurde jedoch nicht an Gemischen validiert.
- **Clement Associates (1988, 1990):**  
Sie legten ein Zwei-Stufen-Modell zugrunde und schätzten daraufhin PAK-spezifische Übergangswahrscheinlichkeiten für die Karzinogenität ab, ausgehend von einem anfänglichen Stadium der Krebsentstehung bis zu einem fortgeschrittenen Krebsstadium. Grundlage waren tierexperimentelle Studien für zunächst neun PAK, die dann weiter ergänzt wurden. Als Bezugsgröße diente ebenfalls Benzo[a]pyren.
- **Environmental Criteria and Assessment Office der US EPA (ECAO 1992, 1993):**  
Das ECAO entwickelte zwei unterschiedliche Ansätze für die Bewertung von sieben PAK. In einem ersten Modell (1992) wurde ein Mittelwert von den verschiedenen Biotests ermittelt und die so ermittelten Verhältniszahlen in dekadische Potenzen abgestuft („order of magnitude“: 1; 0,1; 0,01; 0,001).  
In einem zweiten Modell (ECAO, 1993) verwendete das ECAO die „Übergangswahrscheinlichkeiten“ von Clement Associates (1990), die dann auf Mäusehauttests bezogen waren. Diese wurden ebenfalls in dekadisch gestufte relative Potenzen umgewandelt. Die Ergebnisse beider Ansätze differieren kaum voneinander. Nur bei Chrysen ergab sich im zweiten Ansatz eine deutlich niedrigere Potenz, da hier auch die Ergebnisse von Tests an neugeborenen Mäusen nicht mit einbezogen worden waren.
- **Nisbeth und LaGoy (1992):**  
Sie nahmen eine Abschätzung von Toxizitätsäquivalenten für 17 PAK vor. Dabei wurde teilweise im Vergleich zu Clement Associates (1990) die Datenbasis erweitert und für „nicht kanzerogene“ PAK ein dennoch bestehendes Potential durch einen niedrigen Äquivalenzfaktor (0,001) berücksichtigt. Wie bei ECAO wurde auch hier eine dekadische Abstufung der Äquivalenzfaktoren gewählt.
- **Office of Pesticides, Pollution Prevention and Toxic Substances (OPPTS, 1992):**  
OPPTS führte eine Bewertung von 144 PAK durch, bei der fünf ausgewiesene Fachleute alle Substanzen halbquantitativ bewerteten, und das Ergebnis in einem Fachgespräch diskutierten (Konsens bei 101 von 144 Substanzen). Die Kriterien bezogen mehrere Endpunkte der Kanzerogenität ein und berücksichtigten Ergebnisse aus Struktur-Wirkungsbeziehungen und Gentoxizitätsstudien. Das Ergebnis wurde zunächst durch „hohe“, „mäßige“, „marginale“ und „niedrige“ Kanzerogenität ausgedrückt, die dann vom Office of Emergency and Remedial Response (OERR) der US-EPA in dekadische Werte umgewandelt wurden (hoch = 1, mäßig = 0,1; marginal = 0,01; niedrig = 0). Das Konzept wird z.Zt. mit weiter differenzierter Stufung erweitert (Kalberlah, 1995).
- **Vermeire et al. (1991):**  
Sie entwickelten Äquivalenzfaktoren für neun PAK. Dabei übernahmen sie im wesentlichen die Bewertungen von Slooff et al. (1989), wobei sie die dort aus unterschiedlichen Mäusetests ermittelten exakten Werte in dekadische Form umwandelten.

Einen Überblick über die verschiedenen Äquivalenzfaktoren für PAK gibt die folgende Tabelle 3-8:

**Tabelle 3-8: Vergleich der relativen kanzerogenen Potenzen (TEF) nach unterschiedlichen Modellen für 16 EPA-PAK (1 = Nisbet und LaGoy, 1992; 2 = ECAO, 1992; 3 = ECAO, 1993; 4 = OPPTS, 1992, 5 = Vermeire *et al.*, 1991) (nach Kalberlah *et al.*, 1995)**

Substanz	TEF 1	TEF 2	TEF 3	TEF 4	TEF 5
Benzo[a]pyren	1	1	1	1	1
Dibenz[ah]anthracen	5/1 <sup>+</sup>	1	1	1	-
Benzo[b]fluoranthren	0,1	0,1	0,1	1	-
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Benzo[k]fluoranthren	0,1	0,01	0,001	0,1*	0,1
Benz[a]anthracen	0,1	0,1	0,1	0,1*	0,1
Chrysen	0,01	0,01	0,001	0,01*	1
Anthracen	0,01	-	-	0,01*	-
Benzo[ghi]perylen	0,01	-	-	0,01*	0,1
Fluoranthren	0,001	-	-	0,01*	0,1
Acenaphthylen	0,001	-	-	0,01*	-
Acenaphthen	0,001	-	-	0	-
Fluoren	0,001	-	-	0	-
Naphthalin	0,001	-	-	-	-
Pyren	0,001	-	-	0	0,1
Phenanthren	0,001	-	-	0	0,1

+: TEF = 5 bei üblichen Umweltbedingungen, TEF = 1 bei hoher Dosis

\*: Für diese Bewertung lag im Rahmen des OPPTS kein vollständiger Konsens vor; es wurde die jeweils höchste Bewertung in die Tabelle übernommen.

Durch die Einführung von Toxizitätsäquivalenten kann ein höheres Maß an konkreter Information über das vorliegende PAK-Gemisch in die Risikobewertung der PAK vor Ort eingeführt werden. In Anbetracht der Datenlage scheint es allerdings bisher angeraten, diesen Äquivalenzfaktoren eine geringere toxikologische Exaktheit zuzuordnen als den TEF für polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (Kalberlah, 1995). Auch die US EPA mißt den TEF für PAK einen eher provisorischen Charakter bei und will sie als „geschätzte Größenordnung der jeweiligen potentiellen Kanzerogenitätspotenz“ verstanden wissen (EPA, 1993). Zudem beschränkt sich die Bewertung der PAK bisher meist auf nur sieben bis neun Einzelsubstanzen, so daß für wichtige Vertreter dieser Klasse ihre kanzerogene Potenz nicht bewertbar ist.

## 4 Transportverhalten in Boden und Grundwasser

Böden bestehen aus Bodenpartikeln, Bodenwasser und Bodenluft; erstere können in mineralische und organische Substanz unterteilt werden. Bodenbildende Prozesse transformieren das Ausgangsmaterial - Ur- oder Sedimentgestein - und reichern es mit organischer Substanz an. Die wichtigsten Prozesse dabei sind Lösung und Transport von natürlichen organischen und anorganischen Substanzen im infiltrierenden Regenwasser, der fluktuierende Grundwasserspiegel und Transformationsprozesse durch Fauna und Flora. Auch Überschwemmungen, Winderosion, Sonneneinstrahlung und Temperaturmilieu tragen zur Bodenbildung bei.

Wie den Stoffdaten in Kapitel 2 zu entnehmen ist, sind allen PAK eine mäßige bis sehr geringe Wasserlöslichkeit und eine hohe biologische Persistenz, das heißt langsame Abbaubarkeit gemeinsam. Wichtigstes Transportmedium für die ubiquitäre Hintergrundbelastung ist die Atmosphäre, in der PAK zumeist an Partikel adsorbiert transportiert werden. Durch Absinken dieser Aerosole werden PAK in Oberflächengewässer und Böden eingetragen. Zur Belastung der Oberflächengewässer trägt jedoch hauptsächlich Abwasser aus industriellen Anlagen bei, da PAK in konventionellen Klärsystemen nur unzureichend zurückgehalten werden. Lediglich Aktivkohlefiltration oder vorangestellte Ozonierung können PAK wirksam aus Gewässern entfernen.

Verunreinigungen von Boden und Grundwasser erfolgen überwiegend aus undichten Transport- und Lagerbehältnissen und unzureichend abgesicherten Produktionsstätten (z.B. ehemaligen Gaswerkstandorten). Gerade geringe Leckagen werden häufig nicht bemerkt und können so über einen längeren Zeitraum hinweg bedeutende Kontaminationen verursachen. Kontaminationen aus derartigen lokalen Quellen zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß wegen der langfristigen Verschmutzung sich nahezu ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Umweltkompartimenten herstellt (ECETOC, 1990). Angesichts der geringen Wasserlöslichkeit der PAK verläuft die Verbreitung im Boden offenbar überwiegend mit Hilfe der Bindung an feste Bodenpartikel, die mit dem Bodenwasser transportiert werden.

Die besondere Gefährdung von Böden ergibt sich durch deren spezifische physikalisch-chemische Eigenschaften. PAK können an sowohl die mineralischen wie auch die organischen Bodenbestandteile - Tonminerale bzw. Huminstoffe - sorbiert bzw. fest gebunden werden. Hinzu kommt die rein mechanische Filterwirkung von Böden, die eine selektive Verlagerung von PAK mit dem Sickerwasser nach sich ziehen kann. Dadurch werden PAK vorwiegend in den oberen Bodenschichten gebunden und angereichert. Andererseits vermitteln chemische und biochemische Prozesse auch einen Abbau der Substanzen im Boden. Die im Boden ablaufenden Akkumulations- und Abbauprozesse sind jedoch noch nicht befriedigend aufgeklärt (Fliegner und Reinirkens, 1993).

Die Transportprozesse im Boden hängen vor allem von seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften ab:

Die **physikalischen Eigenschaften** des Bodens beeinflussen den Transport von Wasser und Bodenluft, und damit auch den Transport der darin gelösten Chemikalien. Wichtige Parameter sind:

- **Porosität**  
Die Porosität ist definiert als das Volumen an Porenraum im Vergleich zum Gesamtvolumen des Bodens. Der Porenraum kann mit Wasser oder Bodenluft gefüllt sein. Im wassergesättigten Bodenteil unterhalb des Grundwasserspiegels ist der gesamte Porenraum mit Wasser gefüllt, oberhalb des Grundwasserspiegels ist er nur teilweise mit Wasser gefüllt.
- **Luft- und Wassergehalt**  
Der Gehalt des Bodens an Luft und Wasser beeinflusst die Mobilität von kontaminierenden Stoffen, aber auch Art und Umfang mikrobiologischer Aktivität beim Abbau der Substanzen.
- **Dichte**  
Die Dichte des Bodens ist direkt abhängig von seiner Porosität. Mineralische Böden besitzen üblicherweise eine Dichte zwischen 1 und 1,8 g/cm<sup>3</sup>. (Die Rohdichte kann bestimmt werden nach DIN 19 683, Blatt 12).
- **Permeabilität**  
Die Permeabilität des Bodens ist definiert als die Rate, mit der Wasser durch einen bestimmten Abschnitt der Bodensäule bei einem definiertem Druck fließen kann. Sie ist abhängig von Anzahl und Größe der Bodenporen.
- **Partikelgröße**  
In der Regel werden die Partikelgrößen Sand (63-2 000 µm), Schluff (Durchmesser 2-63 µm) und Ton (Durchmesser <2 µm) unterschieden. Die Partikelgrößenverteilung des Bodens bestimmt seine spezifische Oberfläche.
- **Bodenfarbe**  
abgeschätzt nach DIN 19 682 Blatt 1.
- **Bodenart**  
DIN 19 682 Blatt 1, bestimmt nach Tongehaltsstufen (Feldmethode) oder im Labor nach DIN 19 683 Blatt 1 und 2.

**Chemische Bodeneigenschaften** umfassen darüber hinaus

- **Gehalt an organischer Substanz**  
Ein Teil der Bodensubstanz besteht aus zersetztem Gewebe tierischen oder pflanzlichen Ursprungs und neu synthetisiertem mikrobiologischem Material. Diese Huminstoffe besitzen meist ein hohes Molekulargewicht und eine aromatische Struktur mit funktionellen Gruppen. Oberböden haben üblicherweise einen Gehalt an organischer Substanz zwischen 1 % bis 10 %. Die Bestimmung erfolgt als C<sub>org</sub> nach DIN 19 684 Teil 2 bzw. alternativ durch trockene Verbrennung (Verfahren nach Wösthoff oder mittels Elementaranalysator), in carbonathaltigen Böden sollte zusätzlich der Carbonatgehalt ermittelt werden.
- **Kationenaustauschkapazität**  
Tone und Huminstoffe sind in der Regel negativ geladen, so daß sich Kationen an ihnen anlagern können. Die Kationenaustauschkapazität ist definiert als die Menge an Kationen, die ausgetauscht werden kann, angegeben in mol oder val. Dabei ist sie eine Funktion des Gehaltes an organischer Substanz, des pH-Wertes der Bodenlösung und des Tongehaltes. Sie ist vor allem für Kontamination mit Metalle von Bedeutung, weniger für die unpolaren PAK.

- **pH-Wert**  
Der Boden-pH wird normalerweise in einer Suspension von Boden in Wasser gemessen. Bei den dabei erhaltenen Werten muß allerdings berücksichtigt werden, daß dadurch nicht die tatsächlichen Bedingungen an der Oberfläche der Partikel repräsentiert werden. Oft liegt der tatsächliche pH-Wert bis zu 2 Einheiten über dem gemessenen, weil der Dissoziationsgrad von schwachen Säuren, die an Partikel adsorbiert sind, geringer ist als in der Lösung. Der pH wird bestimmt in  $\text{CaCl}_2$  nach DIN 19 684 Teil 1 bzw. in KCl bei forstwirtschaftlich genutzten Böden (vgl. BZE Arbeitsanleitung 1990).
- **Redox-Potential**  
Das Redox-Potential ist ein Indikator für den Sauerstoffgehalt des Bodens. Gut durchlüftete, saure Böden besitzen ein Redoxpotential von bis zu ca. + 800 mV, während unter anaeroben Bedingungen sogar negative Werte bis -300 mV erreicht werden. Im Grundwasserschwankungsbereich kann auch das Redox-Mileu um bis zu 800 mV schwanken.

Der Transport von Substanzen im Boden erfolgt über das Bodenwasser - welches auch kleine Bodenpartikel als feste Phase transportiert - und die Bodenluft. Zusätzlich ist im Boden auch der Transport mit der Teerphase möglich. Als Transferprozesse kommen in Betracht (ECETOC, 1990):

- Diffusion,
- Leaching,
- Oberflächenabfluß und
- Verflüchtigung.

Für Chemikalien mit niedrigem Dampfdruck ist der Transport mit der Wasserphase im allgemeinen der wichtigste Transportprozeß im Boden. Der Transport einer Substanz von der Bodenoberfläche in tiefere Bodenbereiche steht in direktem Zusammenhang zu Menge, Qualität und Fließrichtung des Wassers im Boden, welche wiederum von den meteorologischen Bedingungen und dem Grad der Sorption der PAK an Bodenpartikeln abhängen. In Laborexperimenten kann lediglich das Potential des Leachings (Eindringen in den Boden) bestimmt werden; die Untersuchung der Bewegung des Wassers im Boden ist auch in Feldversuchen gerade für den ungesättigten Bereich sehr schwierig (ECETOC, 1990).

## 4.1 Transport in der Teerphase von kontaminierten Böden

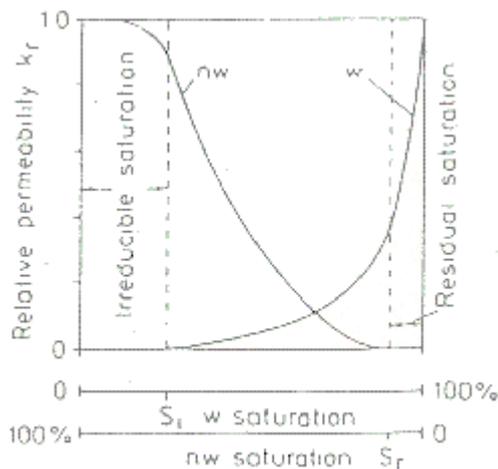
PAK im Untergrund können in der Teerphase selbst oder mit dem Boden- bzw. Grundwasser transportiert und ausgebreitet werden. Im folgenden wird der Transport in der nicht mischbaren Teerphase behandelt.

PAK gelangen meistens in einem Gemisch mit Teer- bzw. Ölbestandteilen oder Lösungsmitteln in den Boden und breiten sich demzufolge zunächst an der Oberfläche und in der obersten Erdschicht großflächig aus. Abhängig von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens - insbesondere seiner Permeabilität und Adsorptionsfähigkeit - gelangen die

Substanzen dann mehr oder weniger schnell in tiefere Bodenschichten. Bei Stoffen, die leichter sind als Wasser, kann sich auf dem Grundwasser eine Art Öllinse ausbilden. Aufgrund der niedrigen Löslichkeit der PAK kann diese über Jahrzehnte hinweg das Grundwasser belasten.

Die Mobilität der Teere im Untergrund wird wesentlich von ihrer **Viskosität** bestimmt. Diese ist abhängig von der stofflichen Zusammensetzung, die sehr stark variieren kann. Infolgedessen ist auch die Viskosität der Teermassen sehr unterschiedlich. Sie reicht von Werten von 1 Pa·s bis hin zu nahezu Festkörpereigenschaften (Verschueren *et al.*, 1988). Teere mit einem hohen Gehalt an Benzol, Toluol oder Xylol (BTX-Aromaten) sind weniger viskos und daher mobiler als solche, die einen hohen Anteil an höhersiedenden Aromaten haben. Hochviskose Destillationsrückstände der Kohlegasproduktion sind wenig mobil.

Bei der Infiltration einer nicht mischbaren Flüssigkeit in einen trockenen Boden (z.B. unter Betriebsgebäuden oder versiegelten Flächen) kann man die gesättigte Leitfähigkeit des Bodens zur Abschätzung der Mobilität heranziehen. Die Perkolationsgeschwindigkeiten, abhängig von Porengröße und Temperatur, sind etwa umgekehrt proportional zur kinematischen Viskosität. Leichtes Heizöl ( $\nu = 4 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ ) bewegt sich 4mal langsamer fort als Wasser, Trichlorethen ( $\nu = 0,4 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ ) 2,5mal schneller (Schwille, 1984). Teer wird 180mal langsamer als Wasser transportiert (Villaume, 1984a). Versickert Teer zusammen mit Wasser, bzw. in einem teilweise feuchten Boden, verändert sich das Fließverhalten hauptsächlich durch die veränderten relativen Permeabilitäten (füllbares Porenvolumen, vgl. Abbildung 4-1).



**Abbildung 4-1: Relative Permeabilitäten einer wässrigen (w) und einer organischen Flüssigkeit (nicht wässrig, nw) als Funktion der Sättigung (Schwille, 1984)**

Bemerkenswert ist, daß die Korrelationen nicht linear sind, und daß für beide Phasen eine Restsättigung bleibt, unterhalb derer die relative Permeabilität gleich null ist, d.h. kein Transport mehr stattfindet. Das bedeutet, daß zunächst eine gewisse Mindestmenge Teer vorliegen muß, bevor es zu einer Migration nach unten kommt; es bedeutet aber auch, daß

nach der Hauptinfiltrationsphase stets ein Teil in der ungesättigten Zone zurückbleibt und so eine längerfristige Kontamination verursacht.

Man kann den Böden eine gewisse **Retentionskapazität** (Rückhaltevermögen) zuordnen. Sie beträgt für Öl in gut durchlässigen Böden  $3-5 \text{ l m}^{-3}$ , in weniger durchlässigen Böden ca.  $30-50 \text{ l m}^{-3}$  (Schwille, 1984). Diese Werte dürften für höher viskose Substanzen wie Teer entsprechend deutlich höher liegen.

Bei Rohöl - ebenfalls eine komplexe Mischung verschiedenster Kohlenwasserstoffe - wurde festgestellt, daß durch sinkende Temperatur in tieferen Bodenschichten einzelne Bestandteile als Mikrokristalle ausfallen, und so den Transport behindern bzw. in feinporigen Medien vollständig verhindern können.

Trifft die Teermasse auf die Grundwasseroberfläche, entscheidet der Dichteunterschied das weitere Transportverhalten. Gaswerksteere haben Dichten zwischen  $1,07$  bis  $1,33 \text{ kg l}^{-1}$  (Collin, 1965) und sinken daher ab. Bereits wenige Prozent Dichte-Unterschied können dabei den Ausschlag geben.

Beim Transport von Gaswerksteeren im Grundwasserbereich dominieren vertikale Bewegungsrichtungen selbst bei nahezu horizontaler Grundwasserzugrichtung. Der Teer, der zur Grundwassersohle absinkt, fließt dann entsprechend der Neigung der Sohle. Er verdünnt sich bezüglich des Bodens bzw. umfließenden Grundwassers zunehmend, bis die Restsättigung erreicht ist und kein Transport mehr stattfindet. Die Teermasse kann sich aber auch in abflußlosen Depressionen der Grundwassersohle sammeln und so lange Zeit als "Linse" verharren.

Die kritische Höhe, die eine Teersäule aufbringen muß, um die Kapillarkräfte einer unter ihr liegenden Schicht zu überwinden und zu infiltrieren, gibt Villaume (1984b) an mit

$$h_0 = (2 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta \cdot (1/r_t - 1/r_p)) : (g \cdot (\rho_w - \rho_t))$$

Dabei ist:

$h_0$	=	kritische Höhe
$\gamma$	=	Interfaziale Spannung zw. den beiden Flüssigkeiten (Wasser/Teer)
$\Theta$	=	Benetzungswinkel
$r_t$	=	Porenhalsradius
$r_p$	=	Porenradius
$g$	=	Erdbeschleunigung
$\rho_w$	=	Dichte des Wassers
$\rho_t$	=	Dichte des Teers

Zur Abschätzung der Größen  $r_p$  und  $r_t$  können folgende Formeln herangezogen werden:

$r_p$	=	0,5	(0,414	·	d)
$r_t$	=	0,5	(0,154	·	d)
$d$	=	hypothetischer Korndurchmesser bei Annahme von gleichen kugelförmigen Teilchen, Äquivalenzdurchmesser.			

Wenn die Oberflächenspannung und der Benetzungswinkel konstant sind, dann folgt aus der Gleichung, daß die kritische Höhe eine Funktion des mittleren Korndurchmessers ist. Es kann daher vorkommen, daß eine Schicht, die für Wasser noch gut durchlässig ist, für Teer stauend wirkt. Unter dem Druck des von oben nachströmenden Teers, wird sich dieser zunächst seitlich auf dem Stauer ausbreiten, bis die überstehende Säule  $h_0$  erreicht hat, und der Teer in die Schicht eindringen kann. Dadurch können bei wechselnden Porengrößenverhältnissen komplizierte Verteilungsmuster auftreten.

## 4.2 Transport in der Wasserphase

Der Transport von PAK in der Wasserphase, d.h. im Fließgewässern oder Bodenwasser, wird - abgesehen von der Löslichkeit der Substanzen - durch vier physikalische Prozesse bestimmt: Advektion, Diffusion, Dispersion und Sorption. Sie bestimmen auch die Verteilung der Substanzen zwischen den einzelnen Phasen, welche durch Verteilungskoeffizienten mathematisch beschrieben werden können. Dabei schätzt man die Verteilung der Substanz zwischen Bodenpartikeln und Bodenwasser mit Hilfe des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der Substanz ab, und berücksichtigt dabei die Beschaffenheit der festen Bodensubstanz, insbesondere der organischen Substanz. Die Verteilung zwischen Bodenluft und Bodensubstanz wird durch den Dampfdruck der Substanz bestimmt und die Verteilung zwischen Bodenluft und Bodenwasser zusätzlich durch ihre Wasserlöslichkeit (ECETOC, 1990). Die Löslichkeit ist zudem unter anderem abhängig von der Metallionenkonzentration in der Bodenlösung.

### 4.2.1 Advektion, Diffusion und Dispersion

Durch Advektion mit dem Grundwasser werden die PAK vom Ort der Kontamination wegtransportiert. Diffusion und Dispersion bewirken eine Vermischung und Aufweitung der Schadstoffahne auch lateral zur Hauptfließrichtung. Die molekulare Diffusion ist nur bei sehr geringen Fließgeschwindigkeiten von Bedeutung und tritt normalerweise in ihrer Bedeutung völlig hinter der Dispersion zurück. Diese umfaßt die korngerüstbedingte Dispersion, aber auch die Makrodispersion, welche durch kleinräumige Inhomogenitäten des Grundwasserleiters bedingt ist, die schwer zu fassen sind (Kinzelbach, 1983).

Die mathematische Beschreibung für das Transportverhalten eines Stoffes führt zur Advektions-Dispersionsgleichung, hier im eindimensionalen Fall:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} - u \cdot \frac{\delta c}{\delta x} - (\rho_b/\epsilon) \cdot \frac{\delta S}{\delta t}$$

mit

c :	Konzentration in der wäßrigen Phase ( $\text{g}/\text{m}^3$ )
S :	Masse adsorbierter Stoff pro Bodentrockenmasse ( $\text{g}/\text{g}$ )
u :	mittlere Geschwindigkeit ( $\text{m}/\text{s}$ )
x :	Abstand in Fließrichtung ( $\text{m}$ )

D :	Dispersionskoeffizient (m <sup>2</sup> /s)
ρ <sub>b</sub> :	Lagerungsdichte (g/m <sup>3</sup> )
ε :	Porenvolumen (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
t :	Zeit (s)

## 4.2.2 Verteilungsprozesse

### 4.2.2.1 Verflüchtigung

Verdampfen bzw. „Verflüchtigen“ ist der Prozeß, bei dem eine Chemikalie von der kondensierten (festen oder flüssigen) Phase in die gasförmige Phase übertritt. Dieser Transferprozeß wird bestimmt durch den Dampfdruck  $p^0$  der Substanz, der definiert ist als der Dampfdruck einer Substanz im Gleichgewicht mit der reinen kondensierten Phase, unabhängig davon, ob diese kondensierte Phase eine flüssige oder eine feste Phase ist. Dabei hängt der Dampfdruck einer Substanz von der Umgebungstemperatur ab; der Siedepunkt der Substanz ist diejenige Temperatur, an der der Dampfdruck der Substanz gleich dem Umgebungsdruck (Normdruck 1013 hPa = 1 atm) ist.

Verdampfen wird oft als Verteilungsprozeß behandelt. Die Verteilungstheorie nimmt zwei benachbarte, gut durchmischte Phasen (Phase bzw. Kompartiment A und Phase bzw. Kompartiment B) und ideales Verhalten der zu betrachtenden Substanz in beiden Phasen an. Der Begriff „ideales Verhalten“ impliziert, daß die Konzentration des gelösten Stoffes in einer Phase so gering ist, daß die einzelnen Moleküle nicht in Wechselwirkung zueinander treten. Das Verhältnis der Konzentrationen der Substanz in beiden Phasen zueinander ist gleich dem Verteilungskoeffizienten  $K_{AB}$ . Verteilungskoeffizienten reflektieren die relative Affinität einer Substanz für jede der beiden Phasen:

$$K_{AB} = c_A/c_B$$

Verteilungskoeffizienten können auch aus der Wasserlöslichkeit und dem Dampfdruck bzw. aus ihrem Wasser/Octanol-Verteilungskoeffizienten und der Henry-Konstante berechnet werden. Die Henry-Konstante ist ein Maß für die Gleichgewichtsverteilung einer Substanz zwischen der wäßrigen Phase und der Luft. Sie ist definiert als das Verhältnis des Dampfdrucks einer Substanz zu ihrer Löslichkeit bzw. Sättigungskonzentration im Wasser. Nach Suntio *et al.* (1988) kann das Verdampfungsverhalten von Chemikalien folgendermaßen klassifiziert werden:

- Bei einer Henry-Konstante über 100 Pa/(mol·m<sup>3</sup>) ist die Substanz aus dem Wasser sehr leicht flüchtig; der Diffusionswiderstand kontrolliert den Verteilungsprozeß. Die Substanz kann bereits ausgasen, ohne daß Bioabbau stattgefunden hat. Dieses Verhalten ist wichtig für leichtflüchtige Abbauprodukte der PAK.
- Bei einer Henry-Konstante zwischen 100 und 25 Pa/(mol·m<sup>3</sup>) ist die Substanz durch einen höheren Diffusionswiderstand bedeutend geringer flüchtig.
- Bei einer Henry-Konstante unter 25 Pa/(mol·m<sup>3</sup>) ist die Flüchtigkeit der Substanz sehr gering. Konkurrierende Prozesse, wie beispielsweise die Sorption an Kolloide oder Feststoffe, herrschen eher vor. Liegt die Henry-Konstante unter 1 Pa/(mol·m<sup>3</sup>), ist die Verflüchtigung aus der Wasserphase nicht signifikant.

Die hierbei getroffene Annahme von idealem Verhalten einer Substanz ist jedoch nur eingeschränkt gültig, wenn die Konzentrationen im Wasser nahe der maximalen Löslichkeitsgrenze liegen. In diesem Fall muß der tatsächlich vorliegende Verteilungskoeffizient ermittelt werden (Fiedler *et al.*, 1994). Eine Schwierigkeit bei diesem Konzept besteht darin, daß theoretisch nur vollständig gelöste Moleküle an dem Verteilungsprozeß teilnehmen können (Suntio *et al.*, 1988).

Die Verflüchtigung aus dem Boden ist eine Funktion des Dampfdruckes, aber auch der Bedingungen in der bodennahen Atmosphäre. Auf Grund des Dampfdruckes kann die Verflüchtigung allenfalls für Naphthalin und evtl. für die dreikernigen PAK von Bedeutung sein. Hosler *et al.* (1988) berechnen nur 0,03 % des eingesetzten <sup>14</sup>C-Naphthalin als Verlust durch Verflüchtigung. Dagegen zeigten sich 13,68 % der Ausgangssubstanz als Metaboliten flüchtig. Diese Werte deuten darauf hin, daß die direkte Verflüchtigung von PAK aus dem Boden nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Ein Problem ist die Tatsache, daß die meisten Daten dazu unter standardisierten Bedingungen ermittelt wurden, und deshalb nur von begrenzter Aussagekraft für das Verteilungsverhalten in Boden- oder Oberflächenwasser sind.

Da erstens die Flüchtigkeit einer Substanz temperaturabhängig ist, wird sie im Freiland den saisonalen und geographisch-klimatischen Temperaturschwankungen unterworfen sein. Derartige Effekte wurden auch für andere schwer flüchtige Substanzen beobachtet, wie  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH (Kucklick *et al.*, 1991) oder PCB und Chlorbenzole (Ten Hulscher *et al.*, 1992).

Zweitens beeinflußt auch die Windgeschwindigkeit die Verflüchtigung oder die Freilandbehandlung. Windtunnelexperimente zeigen, daß unter Freilandbedingungen die Massentransferkoeffizienten niedriger liegen können, als die im Labor ermittelten Werte (Mackay und Yeun, 1983).

Drittens verändert die Anwesenheit anderer gelöster Substanzen - z.B. Elektrolyte, gelöste organische Substanzen (Huminstoffe), Lösungsmittel und Detergentien - die Aktivität einer gelösten Chemikalie und damit ihre Wasserlöslichkeit und ihren Dampfdruck. Gschwend und Schwarzenbach (1992) fanden eine Beziehung zwischen dem Aussalzkoeffizienten, der hydrophoben Oberfläche des Moleküls und dem Unterschied der Oberflächenspannung zwischen salzigem und destilliertem Wasser. Allerdings beeinflußte die Ionenstärke bis zu 1 M die Luft-Wasser-Verteilung von kurzkettigen chlorierten Kohlenwasserstoffen. Henry-Konstanten für HCH in künstlichem Meereswasser weichen signifikant von denen in destilliertem Wasser erst oberhalb 35°C ab (Kucklick *et al.*, 1991).

Steigende Konzentrationen von gelöster organischer Substanz in der wäßrigen Phase wirken sich dahingehend aus, daß die Henry-Konstante kleiner wird (Hasset und Milicic, 1985, Yin und Hasset, 1989, Jota und Hasset, 1991). Diese Verhaltensanomalie in Sorptions-Desorptionsprozessen wird inzwischen auch häufig im Denkmodell der "Dritten Phase" konzeptionell erfaßt (Schrapp und Opperhuizen, 1991). Diese Hypothese nimmt die gelösten organischen Stoffe als eigene Phase innerhalb des wäßrigen Systems an, das die Chemikalien als Sorbent aus dem gelösten Zustand abzieht. Damit kann schließlich auch die Sorption als Konkurrenzreaktion zum Übergang in die Gasphase als Verteilungsprozeß in die Berechnungen mit einbezogen werden.

Für Wasser-Luft-Verteilungsprozesse ist die Theorie der „Dritten Phase“ dann von Nutzen, wenn angenommen wird, daß lediglich tatsächlich gelöste Moleküle sich verflüchtigen können. Daher kann diese Hypothese dazu dienen, um den Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und gelöster organischer Substanz und für die Fugazität in der wäßrigen Phase zu messen. Sie kann zudem herangezogen werden, um die Sorptionskinetik organischer Schadstoffe an abiotische Feststoffe (Brusseau *et al.*, 1990), an Biota (Authenrieth und De-Pinto, 1991) und an Huminsäuren (Hasset und Milicic, 1985) zu bestimmen.

#### 4.2.2.2 Sorption

Unpolare organische Schadstoffe, wie die PAK, sorbieren in wäßriger Umgebung an der Bodenmatrix, besonders an deren organischer Substanz. Dies gilt von allem für Substanzen, die eine relativ niedrige Henry-Konstante aufweisen. So führt Parthen (1993) den geringen Abbau von PAK in Böden auf unterschiedliche Bindung an die Bodenmatrix zurück. So konnte in Sandböden 85 %, in einem bindigen Schluffboden nur 33 % Abbau beobachtet werden (Parthen, 1993). Schließlich können die Stoffe entlang der Fließstrecke Reaktionen eingehen (z.B. biotischer oder abiotischer Abbau).

**Adsorption** tritt ein, wenn anziehende Kräfte die Akkumulation einer Substanz an der Oberfläche einer Phase bewirkt. Bei **Absorption** dagegen wird die Substanz direkt in die andere Phase inkorporiert. Dabei existiert keine klare Grenze mehr zwischen den beiden Substanzen, und normalerweise vergrößert sich bei diesem Prozeß das Volumen des absorbierenden Mediums. Oberflächen von Mineralien werden als bedeutende Sorptionsstellen für organische Substanzen betrachtet, wenn der Gehalt an organischen Stoffen im Boden gering ist (Haderlein und Schwarzenbach, 1993).

Das Ausmaß der Sorption wird bestimmt vom Anteil der feineren Korngrößen (Schluff, Ton), der Sandanteil wirkt eher verdünnend (Karrickhoff, 1981, 1979). Der  $K_{oc}$  der Gesamtmatrix wird durch den der feinen Fraktion approximiert. Als Richtwert gibt Karrickhoff (1981) an, daß der  $K_{OC}$  der Sandfraktion etwa 20 % der Fraktion entspricht, deren  $d < 50 \mu\text{m}$  beträgt.

Zwei verschiedene thermodynamische Theorien befassen sich mit der mathematischen Beschreibung sorptiver Prozesse. Beide gehen davon aus, daß das sorbierende Medium im Hinblick auf die Verteilung seiner Sorptionsplätze homogen beschaffen ist, was bei natürlichen Sorbentien allerdings eher nicht der Fall ist. Beide Modelle sagen auch ein lineares Sorptionsverhalten voraus, solange nur ein kleiner Teil der Sorptionsplätze von sorbierten Substanzen belegt ist. Dabei nimmt die Theorie von **Langmuir** an, daß die Wärme, die während des Sorptionsprozesses freigesetzt wird, konstant ist, und daß die Oberfläche des sorbierenden Mediums maximal aufsättigbar ist. Dagegen geht die **BET-Theorie** (nach Brunauer, Emmett und Teller) davon aus, daß sich die Wärmefreisetzung mit der Menge an sorbierter Substanz verändert. So kann diese Theorie auch mehrschichtige Sorptionsprozesse beschreiben.

Zur mathematischen Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von PAK an die Bodenmatrix werden Adsorptionsisothermen nach Freundlich, Langmuir und BET herangezogen.

Die Freundlich-Isotherme wird am häufigsten angewandt:

$$S = k_p \cdot C^{1/n}$$

wobei

S = Masse adsorbierter Stoff pro Bodentrockenmasse

C = Konzentration des Stoffes in der wäßrigen Phase

$k_p, n$  = stoffabhängige Sorptionskonstanten

Die Arbeiten verschiedener Autoren (z.B. Karrickhoff, 1979, Herrmann, 1981, Schwarzenbach und Westall, 1981) zeigten, daß mit guter Näherung  $1/n = 1$  gilt, so daß obenstehende Gleichung zu einer linearen Adsorptionsisotherme wird.

$$S = k_p \cdot C$$

Durch Normierung von  $k_p$  auf den Anteil der organischen Substanz  $f_{oc}$  erhält man die Bindungskonstante des Stoffes an die Bodenmatrix,  $K_{oc}$ .

$$K_{oc} = k_p/f_{oc}$$

Für den  $K_{oc}$ -Wert, der in erster Näherung nur noch substanzspezifisch ist, gibt es verschiedene empirisch ermittelte Korrelationen mit der Verteilung der Substanz zwischen Octanol und Wasser ( $K_{ow}$ -Wert):

$$K_{oc} = 0,63 K_{ow} \quad (r^2=0,96) \quad (\text{Karickhoff et al., 1979})$$

$$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,317 \quad (r^2=0,98) \quad (\text{Means et al., 1982})$$

$$\log k_p = 0,72 \cdot \log K_{ow} + \log f_{oc} + 0,49 \quad (r^2=0,95) \quad (\text{Schwarzenbach und Westall, 1981})$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen ist es möglich, auch für Substanzen, für die keine experimentellen Daten vorliegen, das Sorptionsverhalten abzuschätzen.

Unter Annahme einer linearen Adsorptionsisotherme setzt man  $S = K \cdot C$  in die Advektionsdispersionsgleichung ein und erhält

$$(1 + (\rho_b \cdot k_p)/\epsilon) \cdot dc/dt = D \cdot \delta^2 c/\delta x^2 - u \cdot \delta c/\delta x$$

Der Term

$$(1 + (\rho_b \cdot k_p)/\epsilon) \cdot dc/dt$$

wird der Retardierungsfaktor  $R_f$  genannt. Es gilt näherungsweise:

$$u/u_c = 1 + \rho_b/\epsilon \cdot k_p$$

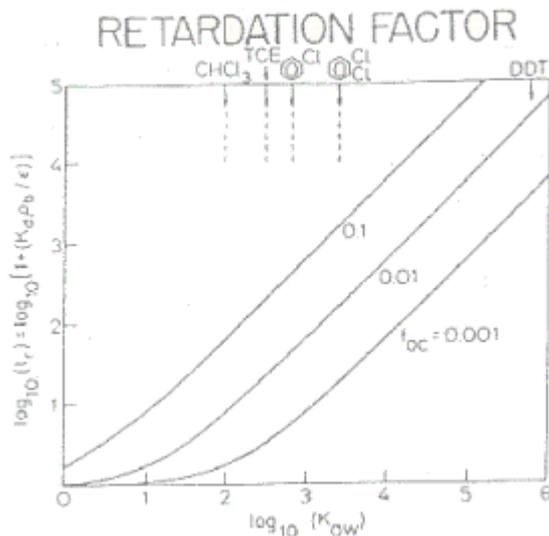
mit:

$u$  = mittlere Abstandsgeschwindigkeit;

$u_c$  = Geschwindigkeit des Punktes, bei dem die Hälfte der Stoffmenge einen Beobachtungspunkt passiert hat.

Die Geschwindigkeit, mit der sich ein PAK relativ zum Grundwasser bewegt, ist also abhängig vom  $R_f$  Wert.

Abbildung 4.2 zeigt den  $\log R_f$  als Funktion des  $\log K_{ow}$  und verschiedenen  $f_{oc}$ .



**Abbildung 4-2: Vorhersage des Retardierungsfaktors  $R_f$  mit Hilfe des  $K_{ow}$  Wertes (Roberts et al. 1985)**

Drei verschiedene Arten von Sorptionsprozessen können nach Art ihrer treibenden Kräfte differenziert werden. Sie unterscheiden sich vor allem in der Menge an freigesetzter Energie und in der Art der Interaktion (Weber et al., 1991). Physisorption über Coulomb-Kräfte oder andere Dipol-Effekte ist die am wenigsten spezifische Sorptionsart, bei der auch am wenigsten Wärme freigesetzt wird. Dagegen ist die Chemisorption über kovalente Bindungen oder Sauerstoffbrücken sehr spezifisch, die auch viel Reaktionswärme freisetzt. Die Sorption durch elektrostatische Kräfte liegt dazwischen, ist aber für die unpolaren PAK vermutlich auch am wenigsten relevant.

Insgesamt ist die Sorption nicht-ionischer organischer Chemikalien vor allem bestimmt von ihrer Hydrophobie. Vor allem bei Anwesenheit von organischem Kohlenstoff werden nicht ionische organische Substanzen durch Verteilungsprozesse an Feststoffe gebunden. Dabei beeinflusst die Art der gelösten organischen Stoffe die Sorption ebenso, wie die Art der vorhandenen Feststoffe (Jota und Hasset, 1991). Wechselwirkungen aufgrund der Polarität von nicht-ionischen organischen Molekülen mit sorptiver Oberfläche werden als nicht signifikant eingestuft, da sie mit den viel stärker polaren Wassermolekülen um Sorptionsplätze konkurrieren (Goss, 1992).

Die Sorption einer Substanz an Feststoffe und ihre biologische Aufnahme ist invers korreliert mit ihrer Wasserlöslichkeit. Die normalisierten Koeffizienten für Sorption an organischen Kohlenstoff für Chemikalien korrelieren gut mit dem Hydrophobizitätsparameter  $K_{ow}$ . Demnach ist auch das häufigste Vorhersagemodell für den Verteilungskoeffizienten einer organischen Substanz für die Sorption an organischen Kohlenstoff ( $K_{oc}$ ) auf eine Korrelation mit dem Parameter  $K_{ow}$  gegründet:

$$\log K_{oc} = a * \log K_{ow} + b.$$

wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind. Dieses Modell erscheint angemessen, da für die Verteilungsprozesse keine Wechselwirkungen beobachtet wurden zwischen Substanzen ähnlicher physikalischer und chemischer Struktur (Haderlein und Schwarzenbach, 1993).

In der Realität werden jedoch sehr heterogene Sorptionsprozesse an verschiedenen Feststoffen beobachtet (Weber *et al.*, 1991). Weber *et al.* (1992) entwickelten daher ein detailliertes mechanistisches Modell, das Heterogenitäten des Sorbents mit einbezieht. Dabei nehmen sie an, daß eine Vielzahl verschiedener mikroskopischer Interaktionen gleichzeitig ablaufen. Die Summe der Sorptionsreaktionen wird makroskopisch beobachtet und durch einen Sorptionskoeffizienten ausgedrückt.

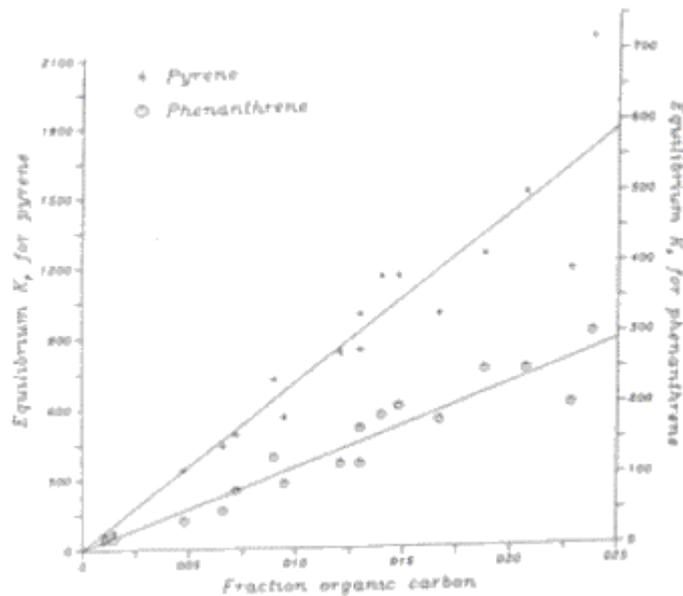
Für Gleichgewichtsreaktionen ist auch die **Desorption** von Bedeutung, die die Substanzen, beispielsweise für den Bioabbau, wieder freisetzt. Dabei besteht eine signifikante Korrelation zwischen dem Sorptionskoeffizienten und der Desorptionsrate. Bei geringen Konzentrationen nicht-ionischer organischer Substanzen wurde mehrfach irreversible Sorption beobachtet (Fiedler *et al.*, 1994).

Die Sorption an Bodenkolloide aus organischer oder mineralischer Bodensubstanz ist vor allem für den Transport der PAK in dieser Form von Bedeutung, da diese Substanzen eine geringe Wasserlöslichkeit besitzen. Desorptive Prozesse sind für den Bioabbau wichtig.

#### 4.2.2.3 Organische Bodensubstanz

Im Unterschied zur Adsorption an Oberflächen wird die Verteilung der Substanzen durch die Entropie bewirkt (Chiou, 1989). Außerdem wird angenommen, daß die organischen Substanzen in die organische Phase eindiffundieren. Damit kann Sorption nicht als reines Oberflächenphänomen betrachtet werden.

Der durch Normierung auf die organische Substanz erhaltene  $K_{oc}$ -Wert ist weitgehend substanzspezifisch. So findet Karickhoff (1981), es kann sicher allgemein angenommen werden, daß für organische Stoffe geringer Löslichkeit ( $S < 10^{-3}$  M) die Sorption vom Bodengehalt an organischem Kohlenstoff gesteuert wird (siehe Abbildung 4-3). Sie ist im Bereich kleiner Konzentrationen linear, reversibel und durch den  $K_{oc}$  charakterisierbar. Bei der Desorption wurden keine Hystereseffekte beobachtet (Karickhoff, 1981).



**Abbildung 4-4: Abhängigkeit des  $K_p$  Wertes von Pyren und Phenanthren vom Gehalt an organischer Substanz (Karickhoff, 1981)**

Gauthier *et al.* (1987) zeigten allerdings in ihrer Arbeit, daß die Annahme, der  $K_{OC}$  sei ausschließlich substanzabhängig, nur in erster Näherung gilt. Sie fanden bei der Adsorption von Pyren an Humin- und Fulvosäuren eine Schwankung des Verteilungskoeffizienten um den Faktor 10 je nach Art des humosen Materials. Aus der Arbeit geht hervor, daß die Affinität der organischen Substanz für Pyren zunimmt, wenn ihre Aromatizität steigt. Die bisherigen Studien nehmen nur Rücksicht auf die Quantität, nicht aber auf die Qualität des humosen Materials.

Zachara *et al.* (1987) untersuchten die Adsorption von drei N-Heterocyclen (Chinolin, Pyridin, Acridin) an zwei Böden mit geringem C-Gehalt und unterschiedlichem Gleichgewichts-pH (pH 4,2 bzw. pH 7,6). Die Adsorption steigt von Pyridin über Chinolin zu Acridin gemäß der sinkenden Wasserlöslichkeit. Im sauren Boden ist die Adsorption bedeutend höher, weil hier die N-PAK teilweise protoniert vorliegen. Wenn neutrale und protonierte Spezies koexistieren, ist die spezifische Sorption des Kations höher, da ein großer molarer Überschuss an negativ geladenen Austauschplätzen besteht, und die freie Energie durch elektrostatische (anstelle solvophober) Wechselwirkung größer ist. Für die Mobilitätsabschätzung bedeuten diese Ergebnisse, daß N-PAK in Böden mit saurem Gleichgewichts-pH weniger mobil sind als in neutralen oder basischen Böden.

Auch für Amino-PAK wurden lineare Adsorptionsisothermen festgestellt (Means *et al.*, 1982). Allerdings führte die Berechnung des  $K_{oc}$  über den  $K_{ow}$  bzw. über die Löslichkeit zu einer Unterschätzung des experimentell bestimmten Wertes. Dies ist möglicherweise auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe und der organischen Substanz zurückzuführen.

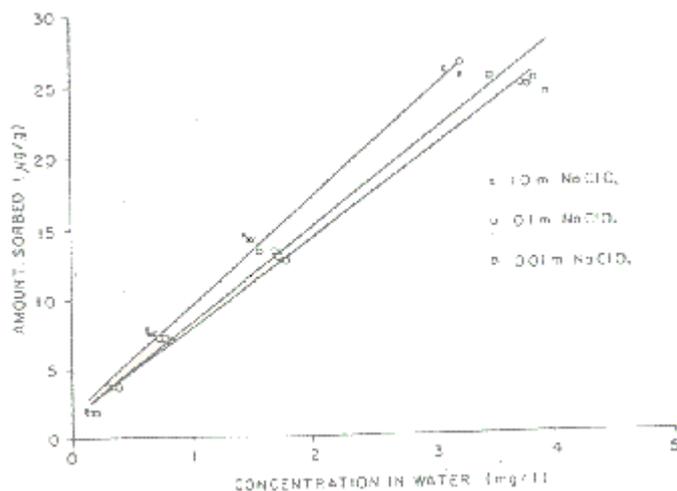
Stauffer *et al.* (1986) untersuchten die Adsorption von Methyl-naphthalin und Naphthalin an Eisen- und Aluminiumhydroxiden in einem kohlenstoffarmen Grundwasserleiter und einer

Bodenmatrix. Dabei konnte ebenfalls der dominierende Einfluß der organischen Substanz auf die Sorption gezeigt werden. Im Vergleich zum Boden waren die  $k_p$ -Werte des Grundwasserleiters um den Faktor 20-55 geringer (siehe Tabelle 4-1).

**Tabelle 4-1: Vergleich der Sorptionskoeffizienten (l/kg) zwischen einem Aquifermaterial (0,032 % organischer Kohlenstoff) und einem Boden (1,40 % organischer Kohlenstoff); pH nicht eingestellt (nach Stauffer, 1986)**

Parameter	Aquifer	Boden
pH	7,50	5,5
$k_p$ (Methylnaphthalin)	0,68	16,2
$k_p$ (Naphthalin)	0,15	8,181

Die Autoren geben einen Hinweis, daß die Sorption von Naphthalin an der Bodenmatrix von der **Ionenstärke** abhängt. Solche erhöhten Ionenstärken könnten auf ehemaligen Gaswerksstandorten angetroffen werden, da dort Bodenlösung oder Grundwasser durch ehemalige Gasreinigungsmassen beeinflusst werden. Nach den Ergebnissen von Stauffer *et al.* (1986) hätte das eine erhöhte Sorption von Naphthalin zur Folge (Abbildung 4-4)



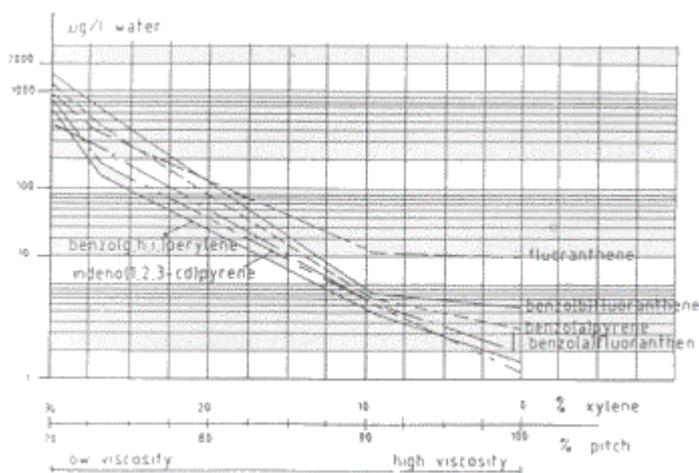
**Abbildung 4-4: Adsorptionsisothermen für Naphthalin an einem tonigen Bodenmaterial; Ionenstärke eingestellt mit  $\text{NaClO}_4$  (Stauffer *et al.*, 1986)**

### 4.2.3 Wasserlöslichkeit

PAK werden im Grundwasser entsprechend ihrer Löslichkeit transportiert. Diese umfaßt einen Bereich über mehrere Größenordnungen. Sie sinkt im allgemeinen mit zunehmender Molmasse. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die kleinen PAK wie Naph-

thalin, Anthracen, Phenanthren, die die höchsten Massenanteile im Steinkohleteer stellen, auch die höchsten Löslichkeiten der unsubstituierten PAK haben, somit am mobilsten sind.

Es wurde beobachtet (Verschueren und Visschers, 1988), daß hochsiedende Aromaten in einem Teer/Wasser-Gemisch umso „löslicher“ waren, je höher der Gehalt an BTX-Aromaten im Teer war (Abbildung 4-5). In dem Experiment wurden Teer/Xylol-Mischungen im Verhältnis 91:9, 73:27, 70:30 ins Gleichgewicht mit Wasser gebracht. Eine Erklärung der Ergebnisse geben die Autoren nicht. Es liegt die Vermutung nahe, daß gelöstes Xylol bzw. feinstdispertierte Xylolvesikel als Lösungsvermittler wirken, und daß deshalb eine höhere Löslichkeit gemessen wurde. Ob der beobachtete Effekt auch im Gelände gefunden wurde, ist nicht erwähnt. Niedrigviskose, BTX-haltige Teere würden dann ein größeres Gefährdungspotential aufweisen, da die hochsiedenden, teilweise karzinogenen PAK löslicher und damit mobiler wären.



**Abbildung 4-5: Verteilung einiger PAK zwischen Wasser und einer Teer/Xylol-Mischung (Verschueren und Visschers, 1988)**

Die Löslichkeit von Aromaten läßt sich entsprechend durch Lösungsvermittler steigern. So erhöhten Tebaay *et al.* (1991) die Löslichkeit von Phenanthren, Fluoranthren, Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren und Benzo[a]pyren durch die Zugabe von Anthracenöl beträchtlich. Durch diese Maßnahme wurde ebenfalls die Desorptionsrate von der Bodenmatrix erhöht.

Ein weiteres bedeutendes, eher qualitatives Konzept zum Umweltverhalten von Substanzen ist in diesem Zusammenhang das der Hydrophobie. Substanzen werden hydrophob genannt, wenn sie sich eher an Feststoffe anlagern oder in die Gasphase übergehen, als im Wasser gelöst zu sein. Der Massentransfer zu Luft oder Feststoffen wird vor allem angetrieben von der Reduzierung freier Energie durch Abnahme der Stoffkonzentration im Wasser. Daher wird diese Art von Verteilungsverhalten auch „lösungsmittelmotiviert“ (solvent motivated) genannt (Weber *et al.*, 1991). Das bedeutet, hier dominiert die Abstoßung des gelösten Stoffes vom Lösungsmittel den Verteilungsprozeß.

Die Zusammensetzung der PAK im Grundwasser ist abhängig von der Verteilung der Substanzen im Teer. Verschueren und Visschers (1988) ordnen die Proben aus verschiedenen Gaswerksstandorten in den Niederlanden in zwei Gruppen an. In Gruppe 1 dominiert der Anteil der 2- und 3-Ring-PAK, in Gruppe 2 sind die Konzentrationen innerhalb der PAK mehr oder weniger gleich. Als Grund dafür liegt nahe, daß das Grundwasser in Gruppe 1 durch einen Teer kontaminiert wurde, der einen hohen Anteil an niedermolekularen PAK hatte, während die Kontamination in Gruppe 2 auf einen Teerrückstand schließen läßt, bei dem die niedrigsiedenden Komponenten bereits abdestilliert und die höheren PAK dadurch relativ angereichert wurden.

Diese Art der graphischen Auswertung von Meßergebnissen läßt also bereits erste Schlüsse auf die Quelle zu. (In ähnlicher Weise bemüht man sich derzeit, die Zusammensetzung von PAK in Böden zu analysieren, um eine Art „Fingerprint“-System zur Identifizierung von Schadstoffquellen zu entwickeln, vgl. z.B. Preuss und Kläschen, 1994).

Sieht man von der Bodenmatrix ab, bilden Teer und Bodenwasser bzw. Grundwasser ein Zweiphasensystem. Die PAK verteilen sich gemäß ihrer stofflichen Eigenschaften zwischen diesen beiden Phasen.

Im Gleichgewichtsfall läßt sich - analog dem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{ow}$  - ein Verteilungskoeffizient  $K_{tw}$  beschreiben:

$$K_{tw} = \frac{\text{Konzentration im Teer } (\mu\text{g/l})}{\text{Konzentration im Wasser } (\mu\text{g/l})}$$

Rostadt *et al.* (1985) untersuchten den  $K_{tw}$  für verschiedene Klassen von PAK. Für 31 ausgewählte Substanzen war der  $K_{tw}$  ähnlich zum  $K_{ow}$  der Substanzen (siehe Tabelle 4-2). Für die meisten Substanzen war der  $\log K_{tw}$ -Wert etwas größer als der  $\log K_{ow}$ , was daraus resultiert, daß die Substanzen im Teer in der Regel höher konzentriert waren als im Octanol im System Octanol/Wasser. Die Ergebnisse zeigen, daß bei Bodenkontaminationen mit Teermassen der  $K_{ow}$ -Wert ein gutes Hilfsmittel ist, um die Verteilung der PAK aus der Teerphase in das Boden- oder Grundwasser abzuschätzen.

**Tabelle 4-3: Experimentelle Verteilungskoeffizienten zwischen Teer/Wasser  $K_{tw}$  und Octanol/Wasser (Literaturdaten) für einige PAK (nach Rostadt *et al.*, 1985), n.a.: nicht gefunden, n.d.: nicht nachweisbar in mind. einer Phase**

### Polycyclische Kohlenwasserstoffe

Substanz (Reihenfolge nach Elution)	Molekulargewicht in Dalton	Experimenteller Log $K_{tw}$	Literaturwert für $K_{ow}$
Inden	116	3,68	2,92
Naphtalin	128	4,00	3,37
2-Methylnaphtalin	142	4,67	3,97
Acenaphtalin	154	5,07	3,92

9H-Fluoren	166	4,52	4,38
1-Methylfluoren	180	4,80	n.a.
Anthracen	178	4,76	4,45
2-Methylantracen	192	5,07	5,07
9-Methylantracen	192	n.d.	n.a.
Benzo[b]fluoren	216	n.d.	d.a.
Benz[a]anthracen	228	5,70	5,61
DiBenz[a,h]anthracen	278	5,80	6,50

### Stickstoffheterocyclen

Substanz (Reihenfolge nach Elution)	Molekulargewicht in Dalton	Experimenteller Log $K_{tw}$	Literaturwert für $K_{ow}$
Quinolin	129	4,20	2,03
2-Methylquinolin	143	n.d.	2,23
3-Methylindol	130	3,02	2,60
Acridin	179	3,36	3,40
Carbazol	167	4,01	3,29
Benz[c]acridin	229	5,32	4,45
10-Methyl-5,6-benzacridin	243	n.d.	n.a.
7,9-Dimethylbenz[c]acridin	257	n.d.	n.a.
DiBenzo[ai]carbazol	267	5,20	6,40
DiBenz[ai]acridin	279	6,75	n.a.

### Schwefelheterocyclen

Substanz (Reihenfolge nach Elution)	Molekulargewicht in Dalton	Experimenteller Log $K_{tw}$	Literaturwert für $K_{ow}$
Benzo[b]thiophen	134	3,70	3,12
3-Methylbenzothiophen	147	4,70	3,12
Dibenzothiophen	184	5,45	4,38
Benzo[b]naphtho[2,1- d]thiophen	234	5,78	n.a.
Benzo[b]naphtho[1,2-	234	4,45	n.a.

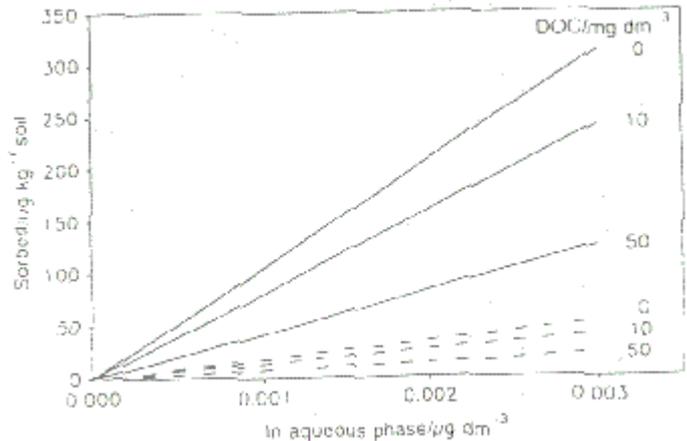
d]thiophen

Im Grundwasser können Konzentrationen von Einzelsubstanzen deutlich oberhalb der Wasserlöslichkeit liegen. Ursachen dafür werden in Lösungsmitteln (Huminsäuren, Tenside), die die Wasserlöslichkeit der PAK erhöhen, oder in der Bindung an Bodenkolloide gesehen (Fliegner und Reinirrens, 1993). Huminsäuren erwiesen sich im Hinblick auf die Lösungsvermittlung um ein vielfaches wirksamer als Fulvosäuren (Pyka, 1994).

Unter Gleichgewichtsbedingungen kann das Lösungsverhalten von Teer - unter der Annahme idealen Lösungsverhaltens - mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes abgeschätzt werden. Im Freiland verläuft die Schadstofffreisetzung nach anderer Theorie unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen ab; sie wird durch die Diffusion der jeweiligen Einzelkomponenten im Teer begrenzt. Die Freisetzungsrates ist dabei abhängig von der Viskosität des Teers und der Löslichkeit, ausgedrückt im Teer-Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{tw}$  der jeweiligen Verbindung (Pyka, 1994). Charakteristisch für eine derartige, durch Diffusion begrenzte Freisetzung einer Substanz ist der schnelle Rückgang der Konzentration in der Schadstoff-fahne während kaum verminderter Konzentration in der Teerphase (Pyka, 1994). Demnach gehen hohe Schadstoffgehalte im Boden nicht notwendigerweise mit hohen Schadstoff-frachten im Grundwasser einher; allerdings können residuale Teerverunreinigungen noch über Jahrhunderte als Kontaminationsquelle wirken, ohne daß hydraulische Dekontamina-tionsmaßnahmen effizient wirken können (Pyka, 1994).

Kögel-Knabner und Maxin (1993) untersuchten die Sorption einer Reihe unterschiedlich hydrophober PAK an die gelöste organische Substanz (dissolved organic carbon = DOC) im Bodenwasser. Die Bindung der PAK erfolgt aufgrund ihrer niedrigen Wasserlöslichkeit in erster Linie durch hydrophobe Wechselwirkungen mit der organischen Substanz. Dabei liegt das Verteilungsgleichgewicht stark auf Seiten der organischen Substanz. Die hohe Affinität der PAK zu organischen Bodenbestandteilen führt dazu, daß sie vorwiegend im oberen, humosen Bereich der Böden bzw. in der Humusaufgabe sorbiert werden. Dennoch treten im Grundwasser bis zu 50 ng/l auf. Eine Erklärung für die Verlagerung trotz starker Bindung im Oberboden ist, daß mit der gelösten organischen Substanz die daran sorbierten PAK im Porenwasser transportiert werden. Laborversuche zeigten, daß aus Böden und Sedimenten isolierte Humin- und Fulvosäuren die Wasserlöslichkeit von unpolaren Stoffen erhöhen können. Die dabei aus den Sorptionsisothermen errechneten Verteilungskoeffizienten  $\log K_{DOC}$  liegen zwischen 4,5 für Benzo[e]pyren und 5,5 für Benzo[ghi]perylen (Kögel-Knabner und Maxin, 1993).

Unter Zuhilfenahme von Literaturwerten für die Sorption an die feste Bodenmatrix wurden effektive Gleichgewichtsisothermen berechnet, die die Sorption der PAK an löslichen Kohlenstoff berücksichtigen. Im Gleichgewicht tritt hier bei im Boden durchaus üblichen OC- und DOC-Konzentrationen eine erhebliche Konzentrationszunahme der PAK in der flüssigen Phase auf (Maxin und Kögel-Knabner, 1995, Kögel-Knabner und Maxin, 1993).



**Abbildung 4-6: Effektive Sorptionsisotherme (berechnet) für die Sorption von Benzo[e]pyren an die Bodenmatrix bei unterschiedlichem OC-Gehalt (1 %: ----, 6 %: —) und bei verschiedenen Konzentrationen von DOC (0, 10 und 50  $\text{mg/l}$ ) (Maxin und Kögel-Knabner, 1995)**

Der Anteil an gelöster organischer Substanz im Porenwasser hat demnach bedeutende Auswirkungen auf den Transport von PAK im Boden. Die Gleichgewichtseinstellung und damit die Mobilität der PAK im Freiland wird allerdings häufig verzögert durch den beständigen Transport und Sorption bzw. Desorption des gelösten organischen Trägermaterials ("Carrier") im Boden (Kögel-Knabner und Maxin, 1993).

#### 4.2.3.1 Wechselwirkungen mit gelösten Metallionen

Bei ehemaligen Gaswerksstandorten ist damit zu rechnen, daß Reste der Gasreinigungsmassen in räumlicher Nähe zu Teerresten im Untergrund anzutreffen sind. Wechselwirkungen zwischen diesen Rückständen und Bodenwässern, die durch sie beeinflusst wurden, untersuchten Jorgensen *et al.* (1985) und Stetter *et al.* (1985).

In Laborversuchen wurden verschiedene aromatische Amine und Azarene in Toluol gelöst (je 200 ppm) und mit wässrigen Metalllösungen (je 200 ppm  $\text{Fe(III)Cl}_3$ -hexahydrat,  $\text{Ni(II)Cl}_2$ -hexahydrat und  $\text{CuCl}_2$ ) in Kontakt gebracht.

Bei den Versuchen mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  zeigte sich keine Änderung in der Konzentration der Toluolphase, außer bei Dibenzylamin, was auf die hohe Wasserlöslichkeit zurückgeführt werden kann. Dagegen nahmen die Konzentrationen der Amino-PAK und Azoarene in der Toluolphase stark ab, wenn sie mit einer  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung äquilibriert wurden.

Ähnlich Versuche mit pH-Puffern ohne Metallionen ergaben, daß die Stoffe mit fallendem pH stärker aus der Toluolphase extrahiert werden und zwar umso mehr, je größer der  $\text{pK}_a$ -Wert der konjugierten Säure ist (Tabelle 4-4). Ein Vergleich mit einer  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung zeigte, daß die  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösung mehr zu extrahieren vermochte, was auf eine Komplexbildung zurückzuführen ist. Für Chinolin schlugen die Autoren einen Vier-Liganden Komplex vor.

**Tabelle 4-5: Abnahme der Konzentration in der organische Phase, Vergleich zwischen einem pH-Puffer (pH 2,55) und einer Eisenlösung (nach Jorgensen *et al.*, 1985)**

Substanz	200 ppm Fe <sup>3+</sup>	pH-Puffer
2,4-Dimethylanilin	-86 %	-70 %
Chinolin	-83 %	-65 %
3-Phenylpyridin	-34 %	-17 %

Stetter *et al.* (1985) führten gleichartige Experimente mit authentischen Teermassen aus Kohlevergasungsprozessen durch. Dieser Teer wurde mit einer wäßrigen Fe<sup>3+</sup>-Lösung extrahiert.

Alle untersuchten basischen Bestandteile wurden in ihrer Konzentration im Teer beeinflusst. Pyridinderivate wurden z.T. zu 100 % extrahiert. Für alle Stoffe, die der neutralen Fraktion angehören, ergab sich praktisch keine Konzentrationsverschiebung (siehe Tabelle 4-4).

**Tabelle 4-6: Effekt von Fe<sup>3+</sup>-Lösungen auf die basischen Komponenten eines Kohlevergasungssteeres (Stetter *et al.*, 1985)**

retention time min	compound	orig concn. mg/g	% decrease in concn after contact with pure H2O	% decrease in concn after contact with 20 ppm of Fe <sup>3+</sup> for 4h	% decrease in concn after contact with 200 ppm of Fe <sup>3+</sup> for 18h
29.5	C2-pyridine	22.4	1	88	100
30.3	C2-pyridine	4.6	1	100	100
32.4	C3-pyridine	3.5	1	55	100
33.8	C3-pyridine	17.6	2	96	100
33.9	C3-pyridine	5.8	0	81	100
34.1	C3-pyridine	8.3			100
34.7	C3-pyridine	3.4	0	91	100
37.6	C4-pyridine	3.5	0	74	100
38.2	C4-pyridine	5.8	6	86	100
38.6	C4-pyridine	3.9	5	80	100
39.1	methylaniline	14.8	2	27	78
39.4	methylaniline	19.6	2	13	91

39.8	methylaniline	46.3	2	14	84
42.6	C4-pyridine	6.8	7	71	78
44.9	C2-aniline	19.8	1	7	60
45.1	C5-pyridine	9.1	3	7	63
46.1	C5-pyridine	3.4	6	1	79
47.7	azanaphthalene (quinoline)	120.4	1	4	70
48.7	azanaphthalene (isoquinoline)	29.6	2	6	87
49.6	C3-aniline	3.5	0	18	55
51.3	C1-azanaphthalene	44.6	1	6	87
53.3	C1-azanaphthalene	17.6	1	1	55
53.6	C1-azanaphthalene	31.6	4	0	50
54.1	C2-azanaphthalene	3.5	0	3	80
54.6	C2-azanaphthalene	6.0	4	5	60
55.3	C2-azanaphthalene	5.9	0	0	57
55.8	C2-azanaphthalene	21.6	1	20	89
56.6	C2-azanaphthalene	5.9	0	3	80
57.5	C2-azanaphthalene	22.5	0	8	85
57.9	azabiphenyl	18.9	2	5	80
58.1	C2-azanaphthalene	16.1	2	4	40
59.7	C3-azanaphthalene	12.5	4	5	58
60.8	C3-azanaphthalene and methylazabiphenyl	15.2	6	7	33
62.2	1-naphthylamine	8.5	7	10	65
62.4	C2-azabiphenyl	4.0	5	11	72
63.0	2-naphthylamine	43.6	0	0	25
65.9	azafluorene	11.0	0	6	25
67.0	C1-naphthylamine	10.3			25

67.3	C1-naphthylamine	12.2		12	20
68.1	C1-naphthylamine	14.4	0	6	30
68.6	C3-azabiphenyl	4.4		19	
70.7	3-ring aza	5.6	10	35	20
71.7	3-ring aza	15.6	0	2	3
72.3	3-ring aza	26.8		0	25
73.1	3-ring aza	28.9		0	5
75.6	methyl-3-ring aza	9.6		5	30
84.1	azapyrene	5.9		10	10
85.9	3-ring amino	5.6		2	20

Beim Auftreten eines Metalleffekts sind zudem sowohl die Kontaktzeit als auch die Metallionenkonzentration wichtige Einflußgrößen. Protonierungsvorgänge bewirken demnach einen raschen Übertritt vor allem von N-PAK aus der organischen in die wäßrige Phase. Einige Metallionen, z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ , verstärken den Übergang. Dieser Effekt kann bei hohem pH dominieren. Die Kinetik der Komplexbildung ist langsamer als die der Protonierung (einige Tage bis zur Gleichgewichtseinstellung). Die chemische Spezifikation ist wichtig für die Abschätzung des Transportverhaltens.

Neutrale PAK, also unsubstituierte, alkylsubstituierte, sowie O-PAK und S-PAK bleiben von der Konzentration der Metallionen unter den experimentellen Bedingungen unbeeinflusst. Ob die Ergebnisse für eine Mobilitätsabschätzung relevant sind, hängt von den geochemischen Gegebenheiten vor Ort ab. Das Stabilitätsdiagramm (Abbildung 4-7) zeigt, daß freies  $\text{Fe}^{3+}$  nur bei niedrigem pH und hohem Redoxpotential dominiert. Ähnlich gelagerte Untersuchungen zu  $\text{Fe}^{2+}$  oder anderen Metallen sind nicht bekannt.

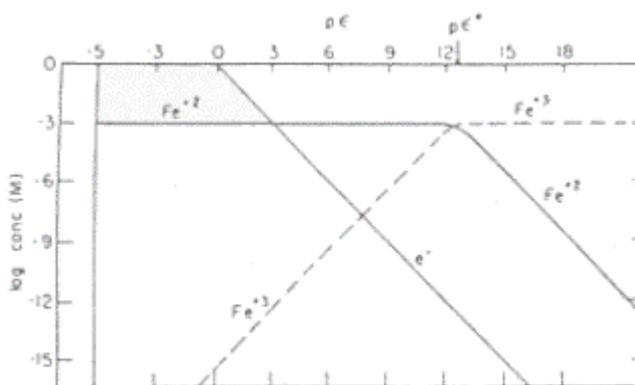


Abbildung 4-7: Stabilitätsdiagramm von Eisen (Stumm und Morgan, 1981)

Basische Bestandteile von Gaswerksteeren könnten im Kontakt mit sauren,  $\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Grundwässern einen Mobilitätsschub erfahren. Das ist ökotoxikologisch deshalb von Bedeutung, weil die basische Fraktion des Teeres 50 % der Mutagenität (Ames-Test) bei nur 4 % der Gesamtmasse stellt (Stetter *et al.*, 1985). Die Untersuchungen von Stetter *et al.* (1985) beziehen sich allerdings nur auf das Zweiphasensystem Teer/Wasser. Kommt als dritte Phase die Bodenmatrix hinzu, so könnte der Mobilitätsschub auf Grund von Coulomb-Wechselwirkungen der protonierten Spezies mit den Austauschplätzen abgefangen werden (siehe oben, Zachara *et al.* 1987). Das Verhalten der metallisch komplexierten Spezies ist ohne weitere Untersuchungen nicht abschätzbar.

### **4.3 Beurteilung des Verhaltens einer organischen Verbindung im Boden**

Im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes Berlin wurde ein Verfahren entwickelt, das das Umweltverhalten einer Chemikalie im Boden abschätzt (Litz, 1993). Das Verfahren basiert auf einem Ansatz von Blume und Brümmer (1987), die damit das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden abschätzten. Danach werden folgende Parameter semiquantitativ ermittelt:

- Wahrscheinlichkeit der Anreicherung im Oberboden
- erhöhte verfügbare Menge im Boden
- Abbau durch Nahrungs- und Futterpflanzen und
- Eintragswahrscheinlichkeit ins Grundwasser.

Die vorgestellte Methode soll ebenfalls geeignet sein für die Abschätzung der Gefährdung durch organische Reststoffe in Klärschlamm, ist allerdings in der Fachwelt noch sehr stark umstritten (Alef, 1995). Da sie ausdrücklich nicht für die Bewertung von Punktkontaminationen durch Unfälle, Deponien und mächtigen Altablagerungen geeignet ist (Litz, 1993), sei sie hier nur am Rande erwähnt.

## **5 Abbau von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen**

Das Umweltverhalten von PAK in Böden ist abhängig von einer Reihe von Abbau- und Transfermechanismen sowohl innerhalb des Bodens, als auch zwischen dem Boden und anderen Umweltkompartimenten, wie der Luft oder dem Untergrund. Diese Transformationsprozesse können biotischer oder abiotischer Natur sein und laufen in den meisten Fällen parallel ab. Die Abbaurate einer Substanz ist dabei Indikator dafür, in welchem Umfang sie in Huminstoffe, Kohlendioxid, Stickstoff, Methan, Wasser und andere Degradationsprodukte umgewandelt wird (ECETOC, 1990).

Zu den wichtigsten abiotischen Abbauprozesse zählen Hydrolyse, Redox-Reaktionen, Photolyse und Komplexbildung (ECETOC, 1990).

Biotische Abbauprozesse erfolgen in der Regel durch Mikroorganismen - Algen, Bakterien und Pilze - und führen entweder zu Mineralisation oder zum Aufbau von organischer Substanz. Biotische Abbauprozesse können allgemein als biologische Transformation von organischer Substanz betrachtet werden. Dieser „Bioabbau“ verändert die ursprüngliche molekulare Struktur der Ausgangssubstanz und resultiert bei vollständiger Mineralisation schließlich in den anorganischen Produkten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  und/oder  $\text{PO}_4^{3-}$  (aerober Bioabbau) bzw.  $\text{CH}_4$  und  $\text{S}^{2-}$  (anaerober Bioabbau) (Fiedler *et al.* 1994).

Die biologische Verfügbarkeit und damit die mikrobiologische Aktivität hängt dabei von einer Reihe von physikalisch-chemischen Umweltfaktoren ab, von der Toxizität und Konzentration der Chemikalie im Boden bis zu Temperatur, Bodenfeuchte, Anwesenheit von Nährstoffen, Sauerstoffmilieu, organischem Kohlenstoff, Tongarnitur, Aluminium- und Eisenoxid-Gehalt und pH des Bodens.

Beim Einsatz von Mikroorganismen für die Sanierung ist insbesondere zu beachten

- a) welche chemischen Strukturen mikrobiell abbaubar sind,
- b) unter welchen Bedingungen mikrobieller Abbau erfolgen kann und
- c) welche Endprodukte aus dem mikrobiellen Abbau vor allem von Fremdstoffen hervorgehen (Fritsche, 1993).

So ist gerade für den mikrobiologischen PAK-Abbau weder die Frage der Volatilisierung leichtflüchtiger Bestandteile, noch die der Entstehung flüchtiger Metaboliten hinreichend geklärt. Auch die Entstehung toxischer Metaboliten aus den hochmolekularen PAK kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden (DGMK, 1991).

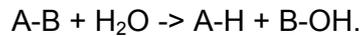
## 5.1 Abiotische Abbauprozesse

Neben den biotischen Prozessen haben auch abiotische Prozesse wesentlichen Einfluß auf Verteilung und Abbau von Umweltchemikalien (vgl. Kapitel 4 Transportverhalten in Boden und Grundwasser). Im Falle der PAK in Böden wird aber allgemein die biologische Transformation sowie die Lagerung in Sedimenten als die Hauptsenke in der Umwelt angesehen. Photochemische Effekte sind nur in den obersten Millimetern des Bodens möglich und daher für die hier behandelte Fragestellung ohne Belang.

Häufig wird eine Unterscheidung getroffen zwischen chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Prozessen (Fiedler *et al.*, 1994). In chemischen Prozessen wird die chemische Spezies einer Substanz verändert, während in physikalischen Prozessen die Substanz lediglich zwischen verschiedenen Kompartimenten transportiert wird. Physikalisch-chemische Prozesse schließlich sind darauf gerichtet, bezüglich einer bestimmten Chemikalie einen Gleichgewichtszustand innerhalb und zwischen verschiedenen Kompartimenten herzustellen. Tatsächlich ist das Umweltverhalten einer Substanz das Ergebnis eines komplexen Zusammenwirkens von allen genannten Prozessen (Fiedler *et al.*, 1994).

### 5.1.1 Hydrolyse

Hydrolyse ist eine chemische Abbaureaktion, die in der Lage ist, kovalente Bindungen durch die Einwirkung von Wasser zu spalten:



Hydrolyseraten sind dabei abhängig vom pH-Wert in der Bodenlösung, der sich in der Regel zwischen pH 3 und pH 9 bewegt. Für die hydrophoben PAK ist jedoch die Hydrolyse vermutlich selbst bei reaktiven Substituenten vernachlässigbar gering (ECETOC, 1990).

### 5.1.2 Redoxreaktionen

Oxidation ist ein chemischer Abbauprozess, der oft durch reaktive Sauerstoffverbindungen wie Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ), Peroxide oder Ozon ( $O_3$ ) ausgelöst werden. Diese dienen in den meisten umweltchemischen Oxidationsreaktionen als ultimative Elektronensenke (Mill, 1980). Wichtige Oxidantien in der Troposphäre sind Hydroxylradikale und Ozon. Gerade Hydroxylradikale in Nebeltröpfchen sind offenbar sehr aktiv beim Abbau von organischen Luftschadstoffen durch Oxidation. Oxidationsreaktionen in Böden können entweder enzymatisch katalysierte biologische Abbauprozesse sein, oder von Metalloxiden katalysiert werden (Korte, 1992).

### 5.1.3 Photolyse

Eine Reihe von Transformationsreaktionen kann photolytisch erfolgen. Dazu gehören auch die für die PAK relevanten Oxidationen und Ringspaltungsreaktionen (s.a. Neilson *et al.*, 1991). Die Photolyse beruht auf der Absorption der elektromagnetischen Sonneneinstrahlung und damit der Aufnahme von Energie durch eine Substanz. Sie erfolgt über zwei verschiedene Grundmechanismen (nach Fiedler *et al.*, 1994):

- 1) Die direkte Photolyse läuft häufig mit Hilfe und unter Verbrauch von molekularem Sauerstoff ab. Der erste Schritt ist dabei gewöhnlich die Bildung von freien Radikalen. Die Reaktion erfolgt, nachdem die Substanz selbst die Lichtenergie aufgenommen hat.
- 2) Die indirekte Photolyse wird ausgelöst durch Lichtabsorption einer anderen Substanz, die anschließend mit der Substanz reagiert oder die Reaktion zumindest als Katalysator in Gang bringt. Ein Beispiel hierfür ist die Anregung von Sauerstoff, die zur Bildung von Singulett-Sauerstoff führt, der mit bestimmten Substanzen reagieren kann.

Für polycyclische Kohlenwasserstoffe wurde ein photolytischer Abbau in der Atmosphäre (z.B. Nielsen, 1988) und in Wasser (z.B. Wang *et al.*, 1995) beobachtet. Auch wurde im Photoreaktor unter Anwesenheit von Flugaschen eine photolytische Zerstörung von PAK beobachtet (Behymer und Hites, 1988). Photochemische Reaktionen im Boden sind allerdings nur in der obersten Schicht, die dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, relevant. Damit sind sie jedoch für kontaminiertes Erdreich von Gaswerksaltlasten als Mechanismus für den PAK-Abbau im Boden nicht von Bedeutung.

### 5.1.4 Komplexbildung

Zwar beeinflusst die Konzentration von Metallionen in der Umgebung die Löslichkeit von nicht-substituierten PAK (vgl. Kapitel 4, Abschnitt 4.2.2.2 Sorption), doch ist über Komplexbildung im eigentlichen Sinne nichts bekannt.

## 5.2 Biotische Abbauprozesse

Die meisten Kohlenwasserstoffe sind unter bestimmten Bedingungen biologisch abbaubar. Biotische Abbauprozesse erfolgen in der Regel durch Mikroorganismen - Algen, Bakterien und Pilze - und führen entweder zur Mineralisation oder zum Aufbau von organischer Substanz. Die darauf aufbauende biologische Bodensanierung beruht auf der gezielten und kontrollierten Förderung und Nutzung der natürlichen Fähigkeit von Bodenmikroorganismen, die organischen Umweltchemikalien zu zersetzen (Alef, 1994, Fritsche, 1993).

Der Begriff „**biologischer Abbau**“ kann nach Alef (1994b) definiert werden als „die Summe aller biochemischen Prozesse, die durch Mikroorganismen unter aeroben oder anaeroben Bedingungen katalysiert werden und zu einer Reduzierung der Schadstoffkonzentration führen. Dabei handelt es sich um die Vollständige Mineralisation der Umweltchemikalien und die Bildung mikrobieller Biomasse und/oder die Biotransformation der Verbindungen in Abbauprodukte, die in die Huminstoffe des Bodens eingebunden werden können“ (Alef, 1994b). Im engeren Sinne wird darunter die vollständige Mineralisation der organischen Substanzen verstanden (Alef, 1994b).

In der Sanierungspraxis versteht man darunter die Abnahme der Ausgangssubstanz; bei der Schadstoffreduzierung hat sich dafür auch der Begriff "Bioremediation" etabliert (Fritsch, 1993); weiterhin sind im Englischen "Biodegradation", "Degradation", "Biodeterioration", "Bioweathering", "Breakdown", "Decay", "Bioerosion", "Biodisintegration" mit jeweils spezifischen, aber ähnlichen Bedeutungen gebräuchlich (Brandl, 1993).

Unter **Biotransformation** versteht man hingegen die Umwandlung der Stoffe in Abbauprodukte (keine vollständige Mineralisation) (Alef, 1994b). Transformationsreaktionen sind z.B.

- Dehalogenierung (Elimination von Halogensubstituenten bei Ersatz durch Wasserstoff),
- Desaminierung (Elimination von Aminogruppen aus Aminen, Aminosäuren oder Säureamiden bei Ersatz der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Wasserstoff),
- Decarboxylierung (Ersatz einer Säuregruppe durch Wasserstoff),
- Methoxylierung (oxidative Elimination einer Methylgruppe),
- Hydroxylierung (Einbau einer Hydroxy-Gruppe),
- Oxidation (Einbau von Sauerstoff).

Dabei handelt es sich meist um katalytische Reaktionstypen (DGMK, 1991).

Die Biotransformation eines nicht in die Biomasse einbaubaren Substrats wird als **Cometabolismus** bezeichnet (Alef, 1994b, Jahnke und Ihn, 1990) Dabei stellt ein zusätzliches,

leichter verwertbares Wachstumssubstrat die Energie und Reduktionsäquivalente bereit, die zu einer cometabolischen Transformation benötigt werden. Die cometabolische Umsetzung kann zur Detoxifikation von Umweltchemikalien, aber auch zur Bildung von stärker toxischen Zwischenprodukten führen (vgl. Kap. 5.2.2.3 Bodensäule).

Entsprechend ist bei der mikrobiologischen Bodensanierung ein besonderes Augenmerk darauf zu richten, daß keine umwelttoxischen Metaboliten zurückbleiben. Zu deren Entstehung, Quantifizierung und Abschätzung des Gefährdungspotentials besteht allerdings noch Forschungsbedarf (Alef, 1994b).

### 5.2.1 Abbau organischer Substanzen im Boden

Die ersten Hinweise auf mikrobiellen Abbau von Kohlenwasserstoffen findet sich bei Söhngen im Jahre 1906; ihre ubiquitäre Verbreitung wurde 1976 durch Zobell beschrieben. Inzwischen ist bekannt, daß von den Eubakterien über hundert Stämme in der Lage sind, verschiedenste Kohlenwasserstoff-Strukturen abzubauen (DGMK, 1991).

Zur experimentellen Erforschung der Bioabbaubarkeit gibt es prinzipiell drei verschiedene Vorgehensweisen:

1. Untersuchungen mit Reinkulturen,
2. Untersuchungen mit stabilen, angereicherten Mischkulturen,
3. Untersuchungen an Boden- oder Sedimentsuspensionen ohne vorherige Anreicherung von mikrobiellen Kulturen (Fiedler *et al.*, 1994).

Die große Schwierigkeit bei den beiden letztgenannten Methoden liegt darin, daß es so gut wie unmöglich ist, die Mikrobenart zu identifizieren, die letztendlich für den Abbau der untersuchten Substanz(en) verantwortlich ist (Fiedler *et al.*, 1994).

Kohlenwasserstoffe degenerierende Mikroorganismen wurden so aus sehr unterschiedlichen Ökosystemtypen isoliert. Ihre Verteilung spiegelt dabei die historische Exposition zu Kohlenwasserstoffen wider: Der Anstieg von Arten- und Individuenzahl von Populationen korreliert direkt mit dem Eindringen von Verunreinigungen in den Boden (DGMK, 1991). So machen in Ökosystemen, die keine Kontaminationen aufweisen, die entsprechenden Bakterienstämme weniger als 0,1% der lebensfähigen Mikroorganismen aus. In kontaminierten Ökosystemen beträgt deren Anteil hingegen bis zu 100%, wobei Wasserproben generell eine größere Artenvielfalt unter den Kohlenwasserstoffnutzern aufweisen, als Sediment- und Bodenproben. Auch findet sich unter den aquatischen Bakterien, die Kohlenwasserstoffe zerlegen können, eine höhere Abbauleistung für mehrkernige Cycloalkane und Aromaten (DGMK, 1991).

Durch ihr Abbaupotential sind Mikroorganismen in der Lage, eine Vielzahl der organischen Naturstoffe als Wachstumssubstrate zu nutzen. Auch die Fähigkeit, hemmende Naturstoffe zu entgiften, spielt eine Rolle. Ein interessantes Phänomen dabei ist die Übertragung von bestimmten Plasmiden auch über die Grenzen der einzelnen Arten hinweg: Ist eine Popula-

tion einem ungewöhnlichen Nährmedium - beispielsweise durch eine Kontamination - ausgesetzt, so können über plasimid-codierte Stoffwechselwege nicht nur genetisch flexible Systeme in den Populationen erhalten werden, sondern auch zwischen den verschiedenen Arten transferiert werden (DGMK, 1991).

Die für den Naturstoffabbau verantwortlichen Enzyme sind häufig auch in der Lage, Verbindungen anzugreifen, die den entsprechenden Naturstoffen ähneln. Daraus läßt sich die Regel ableiten, daß organische Schadstoffe umso leichter mikrobiologisch verwertbar sind, je mehr sie der Struktur von Naturstoffen gleichen (Fritsche, 1993).

## **5.2.2 Laborsysteme**

Bioabbau von PAK wurde bisher fast ausschließlich in Modellversuchen im Labormaßstab untersucht. Dies erfolgte zumeist in Bioreaktoren, d.h. durchmischten Systemen, in denen man die Wachstumsbedingungen für die jeweiligen Mikroorganismenpopulationen optimal einstellen konnte. Diese Art von Abbauprobungen zur Parameteroptimierung bieten sich auch zur Vorbereitung von Sanierungsmaßnahmen in Mieten an. Zwar simuliert beispielsweise ein Perkolationsapparat oder eine belüftete Bodensäule die Verhältnisse in einer Regenerationsmiete besser, aber der Zeitbedarf für die Untersuchung eines Sanierungsfalles ist im Bodenreaktor geringer. Im folgenden werden einige Arten an Bioreaktoren, die auch für PAK-Abbauprobungen eingesetzt wurden, kurz vorgestellt; ein detaillierter Überblick findet sich in Müller-Marckgraf (1994).

### **5.2.2.1 Suspensionsreaktor mit geschlossenem Gaskreislauf**

Dabei handelt es sich um ein völlig geschlossenes System, wodurch Stripplverluste durch Begasung verhindert werden (Müller-Marckgraf, 1994). In einen Fermenter wird Luft von einer Membranpumpe in die Bodensuspension gedrückt. Sie verläßt den Reaktor über eine Falle zur Abschöpfung des etwaig entstehenden Schaums und passiert eine Waschflasche, um das entstandene CO<sub>2</sub> zu entfernen. Anschließend wird das Gas wieder durch die Membranpumpe angesaugt und in den Reaktor gepumpt. Luft bzw. Sauerstoff wird entsprechend der jeweils verbrauchten Menge (Biologischer Sauerstoffbedarf, BSB) nachgeliefert (Müller-Marckgraf, 1994).

Die Sauerstoffversorgung und ggf. auch pH-Regelung erfolgt vollautomatisch und entsprechend der Menge, die durch mikrobielle Abbauprozesse verbraucht wurde. Unerwartete Effekte können mit Hilfe des on-line ermittelten BSB-Signals unmittelbar erkannt und gegebenenfalls behoben werden. Der Effekt von veränderten Systemparametern - z.B. Zugabe von Nährstoffen, Cosubstraten oder oberflächenaktiven Substanzen - kann unmittelbar beobachtet werden. Bereits 500 - 1000 g Feststoff ergeben ausreichend Material, um zu Analysezwecken mehrere Proben zu verschiedenen Zeitpunkten zu ziehen, ohne das System merklich zu stören (Müller-Marckgraf, 1994).

### 5.2.2.2 Airlift-Reaktor

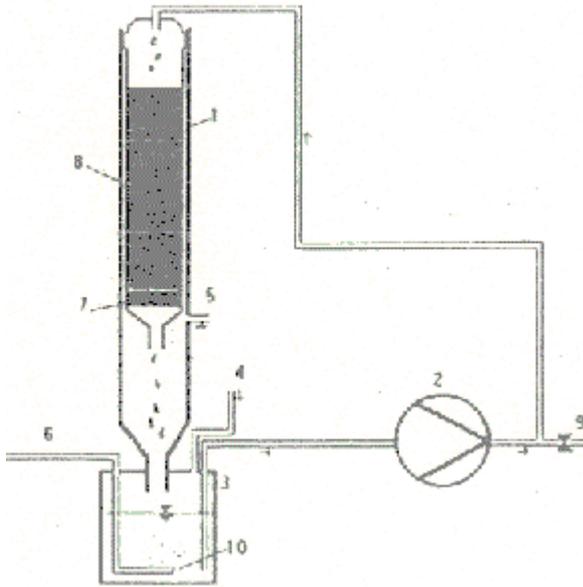
Bei ungefähr bekannten Randbedingungen hat sich dieses robuste System bewährt. Der Reaktor ist so ausgelegt, daß der an den Boden sorbierte Schadstoff gut in die Lösung bzw. Suspension übergeht und damit gut verfügbar wird. Das System ist insbesondere geeignet zur Untersuchung des Schadstoffabbaus in Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen, da es ein sehr effizientes Schaumzerstörungssystem besitzt. Ein hoher Sauerstoff-/Lufteintrag von einem Strom von bis zu 6000 l/h ist möglich, der nach Passieren der Schaumkammern über einem Aktivkohlefilter geleitet wird. Durch eine chemische Analyse der Aktivkohle können eventuelle Strippverluste bilanziert werden. Das System umfaßt außerdem u.a. eine automatische Wassernachführung zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten (Müller-Marckgraf, 1994).

### 5.2.2.3 Bodensäule

Testbodensäulen eignen sich - je nach Art - für das Testen verschiedener Sanierungsverfahren in Mieten (Müller-Marckgraf, 1994):

- Die einfachste Variante besteht aus einer Säule, in der der Boden ruht und gelegentlich befeuchtet oder belüftet wird. Zu Beginn des Versuchs wird er mit den notwendigen Nährstoffen vermischt. Dieses Verfahren simuliert die Sanierung im Landfarming oder in Biobeeten.
- Als Perkolationssäule aufgebaut, rieselt eine Nährstofflösung ständig von oben nach unten durch die Bodenmatrix. Unterhalb der Säule wird sie aufgefangen, ggf. mit Nährstoffen wieder angereichert und oben wieder aufgegeben. Die Belüftung erfolgt entweder direkt in der Säule oder außerhalb durch Sättigung des Kreislaufwassers mit Luft bzw. Sauerstoff. Diese Art von Säule simuliert eine Mietensanierung mit nicht wassergesättigter Bodensanierung oder eine in-situ-Sanierung im ungesättigten Bereich.
- Wird die Säule im wassergesättigten Zustand gefahren, durchströmt die Nährlösung den Boden von unten nach oben. Diese Variante simuliert entsprechend die Sanierung im gesättigten Bereich.

Der generelle Aufbau einer Bodensäule ist folgender Abbildung 5-1 zu entnehmen:



**Abbildung 5-1: Einfache Perkulationsapparatur mit externer Sauerstoffversorgung des Mediums (Müller-Marckgraf, 1994).**

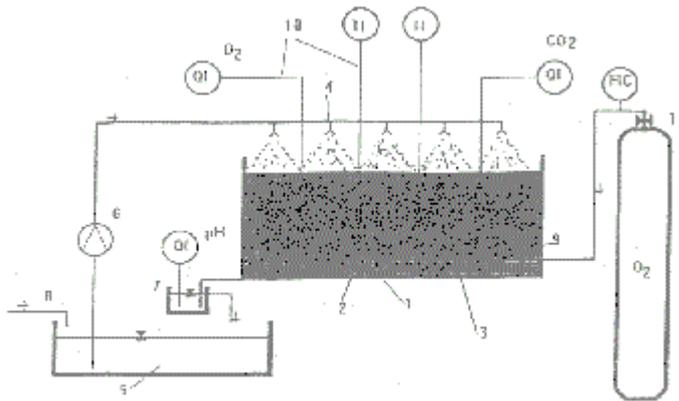
- 1: Glassäule,
- 2: Schlauchpumpe für die Nährlösung,
- 3: Nährstofflösungsvorlage,
- 4: Einlaßstutzen für Nährstoffnachdosierung,
- 5: Abluftanschluß,
- 6: Begasungsrohr für Luft/Reinsauerstoff,
- 7: Glasfritte, 8: Bodenmaterial,
- 9: Probenahmestutzen für Nährstofflösung,
- 10: Gasverteilung.

Meßgrößen für den biologischen Schadstoffabbau umfassen z.B. organischen Kohlenstoffgehalt (TOC), Leitfähigkeit, Konzentration einzelner Salze, Schadstoffkonzentration, Keimzahl, verschiedenen Enzymaktivitäten, Proteingehalt, Kohlendioxid- und Sauerstoffkonzentrationen u.a.. Ebenso ist die Überprüfung der Nitratatmung und die Dosierung von  $H_2O_2$  und anderen Oxidantien möglich (Müller-Marckgraf, 1994).

Ein Nachteil der Bodensäule besteht allerdings darin, daß in der Regel die Bestimmung der Schadstoffkonzentration aus der Originalsubstanz meist nur jeweils vor und nach dem Versuch möglich ist. Der Grund liegt zum einen darin, daß normalerweise relativ wenig Bodensubstanz vorhanden ist, zum anderen darin, daß sich im Laufe des Versuchs durch den Transportprozeß bei der Perkolation ein vertikaler Konzentrationsgradient (und Gradient aller transportabhängigen Systemgrößen) ausbildet. Um dieses für die Mietensanierung bedeutende Phänomen zu erfassen, müßten zu festgelegten Zeiten aus verschiedenen Bereichen der Säule Bodenproben entnommen werden, wodurch jedoch normalerweise die Struktur der Bodensäule selbst zerstört werden würde (Müller-Marckgraf, 1994).

### 5.2.2.4 Lysimeter, Testmieten

Die Nachteile der Bodensäule können durch kleine Testmieten mit Prozeßwasserkreislauf (Lysimetern) überwunden werden. Die etwas umfangreichere Versuchapparatur benötigt im Vergleich zur Perkolationssäule kaum mehr Aufwand; Kosten der Optimierungsstudie verursachen im wesentlichen die Analytik und Versuchsplanung und -ausführung (Müller-Marckgraf, 1994). Ein weiterer Vorteil ist, daß die Versuchsergebnisse aus den Testmieten direkt auf die geplante großtechnische Sanierungsmaßnahme übertragen werden können, sofern die Rahmenbedingungen vergleichbar sind. Insbesondere kann die spezifische Nährstofflösung, die Optimierung weiterer Parameter und vor allem der Zeitbedarf für die Sanierungsmaßnahme relativ präzise abgeschätzt werden (Müller-Marckgraf, 1994).



**Abbildung 5-2: Testmiete zur experimentellen Optimierung des biologischen Abbaus im Festbett, hier mit Reinsauerstoffdosierung (Müller-Marckgraf, 1994).**

Legende zu Abbildung 5-2:

- 1: wärmeisolierter Container, ca. 1 m<sup>3</sup>,
- 2: Drainageschicht,
- 3: Mietenkörper,
- 4: Flüssigkeitsverteilerrechen mit Vollgeldüsen zur Berieselung des Mietenkörpers,
- 5: Sammelbehälter für das Sickerwasser,
- 6: Kreiselpumpe zur Rezirkulation der Nährstofflösung,
- 7: pH-Meßstation am Auslauf des Containers,
- 8: Zulauf für Wasser und Nährstoffe,
- 9: System zur Direktbegasung der Bodenmatrix mit techn. Sauerstoff,
- 10: Meßstation: Messung von Temperatur, Sauerstoff- und Kohlendioxidgehalt im Porenraumgas in verschiedenen Tiefen,
- 11: Sauerstofftank mit Meß- und Regelstrecke.

Als Meßgrößen werden beispielsweise die Konzentration und Zusammensetzung der Kontamination in verschiedenen Tiefen des Mietenkörpers und im Kreislaufwasser, biologische Aktivitätsparameter im Mietenkörper und im Kreislaufwasser, die Temperatur in räumlicher Auflösung, Stickstoff- und Phosphatsalze sowie der pH im Kreislaufwasser bestimmt (Müller-Marckgraf, 1994).

### 5.2.3 Abbau von PAK durch Mikroorganismen

Erste Arbeiten, die sich mit der Verwertung von PAK durch Mikroorganismen auseinandersetzen, stammen aus dem Jahr 1928. Dabei wurden Bakterien (*Bazillus phenanthrenicus* und *Bacterium phenanthrenicum*) beobachtet, die sich an Phenanthrenkristallen und anderen dreikernigen PAK anhefteten, und binnen 25 Tagen die eingesetzten Substrate deutlich reduzierten (Alef, 1995).

Inzwischen konnten aus PAK-belasteten Habitaten sowohl Reinkulturen als auch Mischpopulationen isoliert und angereichert werden, die ein hohes Potential zur Metabolisierung und Mineralisierung von PAK besitzen (Alef, 1994b). Sind PAK-Gemische vorhanden, verfügen meist Mischpopulationen über ein höheres degradatives Potential als Reinkulturen (Alef, 1994b). Dabei können PAK mikrobiell vollständig mineralisiert, cometabolisiert oder durch unspezifische radikalische Oxidation biotransformiert werden (Alef, 1994a).

PAK sind aufgrund ihres mesomeriestabilisierten aromatischen Zustands chemisch relativ inaktiv und aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit auch nur begrenzt für Mikroorganismen verfügbar. Selbst das einfachste kondensierte Ringsystem, Naphthalin, ist mit ca. 25 mg/l (bei 20°C) relativ schlecht wasserlöslich; die Löslichkeit der PAK nimmt mit höherem Kondensationsgrad weiter deutlich ab und stellt damit einen bedeutenden geschwindigkeitsbestimmenden Faktor für das mikrobielle Abbaupotential dar (DGMK, 1991).

Versuche im halbtechnischen Maßstab (Perkolatoren, Blasensäulen) zeigten, daß der Abbau komplexer PAK-Gemische durch entsprechend angepaßte Mischkulturen ebenfalls möglich ist und direkt mit der Wasserlöslichkeit der Komponenten korrelierbar ist (DGMK, 1991). Die Metabolisierung vierkerniger Aromaten erfolgt erst, wenn die dreikernigen Aromaten weitgehend metabolisiert sind (Walter *et al.*, 1989)

Bei einigen Untersuchungen wurde im Vergleich zu den 4-Ring-PAK auch eine geringe Abnahme von 5-Ring-Systemen beobachtet (Benzo[bk]fluoranthren, Benzo[a]pyren). Mittels Radiorespirometrie konnte für Benzo[a]pyren der Nachweis geführt werden, daß es zumindest teilweise zu Kohlendioxid umgesetzt wird (DECHEMA, 1994). Für 6-Ring-Aromaten konnte selbst nach 25 Tagen Versuchszeit keine Abnahme festgestellt werden (DECHEMA, 1994).

Die Datensammlung zur Stoffgruppe der PAK ist immer noch sehr unvollständig (DECHEMA, 1994). Es ist jedoch deutlich, daß PAK-abbauende Bakterien häufig auch in der Lage sind, umweltrelevante Substanzen anderer Stoffklassen (Aromaten und Aliphaten) abzubauen. Zudem zeigt sich, daß bei der Metabolisierung von PAK die Bakterien mehrere Stoffwechselwege einschlagen können, wobei oft ein Teil des Substrates in nicht weiter abbaubare Substanzen umgewandelt wird (Dead-End-Produkte) (DECHEMA, 1994).

Für den mikrobiologischen Abbau einer aromatischen Kohlenwasserstoffverbindung lassen sich folgende Faustregeln aufstellen (DGMK, 1991):

- Die Abbaubarkeit sinkt mit steigendem Kondensierungsgrad; auch Cycloalkane und Heterocyclen sind bevorzugt abbaubar, wenn sie als niedermolekulare Verbindungen vorliegen.
- Die mikrobielle Abbaubarkeit sinkt mit steigendem Substitutionsgrad.

- Bei mehrfach substituierten Polyaromaten ist der Abbau durch Mikroorganismen erschwert, wenn sich alle Substituenten an einem Ring befinden oder zweifache Substitution in *ortho*-Stellung vorliegt (nach DGMK, 1991).

Konzepte zum Einsatz der metabolisierenden Fähigkeiten der Mikroorganismen in der Sanierung kontaminierter Standorte finden sich in Kapitel 6 Probenahme und Analytik.

### 5.2.3.1 Abiotische Einflußfaktoren auf den mikrobiellen PAK-Abbau

PAK sind aufgrund ihrer chemischen Struktur wenig reaktiv und aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit auch nur begrenzt für Mikroorganismen verfügbar. Die mikrobielle Aktivität wird jedoch zusätzlich noch durch einige weitere externe Einflußfaktoren beeinflusst, die im folgenden kurz zusammengestellt sind.

Auch die Beschaffenheit des Bodens selbst beeinflusst die Bioabbaubarkeit. PAK mit bis zu vier kondensierten Ringen sind offenbar mikrobiell gut metabolisierbar. Naphthalin, Phenanthren und Pyren können bis zu 100 % zu Kohlendioxid, Wasser und Biomasse abgebaut werden (DECHEMA, 1994).

#### 5.2.3.1.1 Einfluß der Substratkonzentration

Die Substratkonzentration ist aus mehreren Gründen von großer Bedeutung:

- PAK könnten sogar auf den metabolisierenden Mikroorganismus in höheren Konzentrationen toxisch wirken. Exposition bei niedrigen Konzentrationen können dagegen tolerierbar sein (Fiedler *et al.*, 1994).
- Die Substratkonzentration kann für den metabolischen Abbauweg und die Abbaurrate entscheidend sein (Fiedler *et al.*, 1994).
- Für manche Substanzen kann eine Schwellenkonzentration existieren, unterhalb derer ein mikrobieller Abbau entweder extrem niedrig ist oder überhaupt nicht existiert (Fiedler *et al.*, 1994).

#### 5.2.3.1.2 Einfluß des Redoxmilieus

Der Abbau von PAK wird stark beeinflusst vom Redoxmilieu, d.h. der Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen. Diese hängt im wasserungesättigten Bereich von der Zahl der luftgefüllten Poren, deren Größe, der Sauerstoffaufnahme- und der Sauerstoffnachlieferung ab. Bei guter Sauerstoffversorgung werden viele PAK schnell abgebaut, im anaeroben Milieu werden unsubstituierte PAK jedoch als schwer abbaubar betrachtet. Ist der Boden stark mit Kohlenwasserstoffen kontaminiert, so ist aufgrund des hohen Sauerstoffverbrauchs der Organismen die Sauerstoffnachlieferung oft nicht ausreichend gewährleistet. So wurde in marinen Sedimenten unter anaeroben Bedingungen bei einem Redoxpotential von - 220 mV ein um den Faktor 100 geringerer Abbau als unter aeroben Bedingungen gefunden (Thole und Werner, 1988).

Im Grundwasser kann der Sauerstoff bei geringer Nachlieferung zum limitierenden Faktor des mikrobiologischen Abbaus werden. Ein beobachteter, anaerober Abbau von Naphthalin entlang des Fließweges von PAK-kontaminiertem Grundwasser konnte im Labormaßstab nicht nachvollzogen werden. Vergleichbare Abbauraten von 2-Methylnaphthalin wurden allerdings gleichermaßen in aeroben und anaeroben Bodenspalten beobachtet (Thole und Werner, 1988).

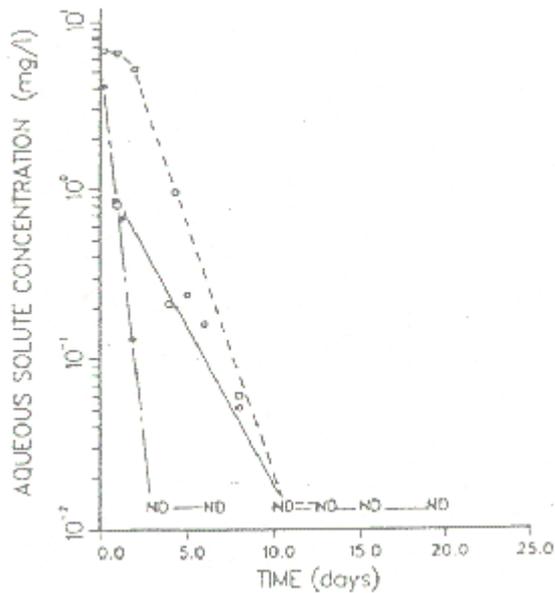
Hosler *et al.* (1988) erforschten das Schicksal von <sup>14</sup>C-markiertem Naphthalin, Anthracen und Benzo[a]pyren in einem Boden, der einer Raffinerie zur Abfallentsorgung nach dem Landfarming-Prinzip diente. Nach einer viermonatigen Inkubationszeit in Biometer-Flaschen wurde der Boden extrahiert und auf die Ausgangsstoffe und ihre Metaboliten hin untersucht. Tabelle 5-1 zeigt eine Übersicht der hierbei erzielten Untersuchungsergebnisse. Während Naphthalin im wesentlichen mineralisiert wird, findet sich der größte Teil des Benzo[a]pyrens im Produkt wieder.

**Tabelle 5-1: Abbau von Naphthalin, Anthracen und Benzo[a]pyren in mg/kg Boden bzw. µg/m<sup>3</sup> Luft (Hosler *et al.*, 1988)**

	Naphthalin	Anthracen	Benzo[a]pyren
Ursprungssubstanzen	0,57	1,55	83,32
Metabolit	0,46	5,19	3,72
nicht-extrahierbar	<u>25,42</u>	<u>67,76</u>	<u>5,08</u>
Gesamtmenge im Boden	25,42	74,50	92,11
Flüchtige Metaboliten	1,07	2,25	0,13
Flüchtige Ursprungssubstanzen	0,08	0,03	0,03
CO <sub>2</sub>	<u>73,42</u>	<u>23,22</u>	<u>7,68</u>
Gesamtmenge in der Luft	74,58	25,50	7,84

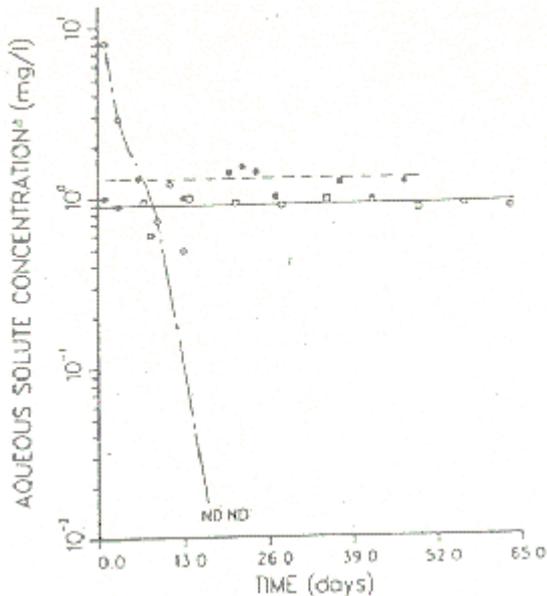
Mihelcic *et al.* (1988b) untersuchten den Abbau von Naphthol, Naphthalin und Acenaphthen unter aeroben, anaeroben und denitrifizierenden Bedingungen. Ein Boden wurde dazu auf < 2 mm gesiebt und mit einer Nährstofflösung sowie einer wässrigen Lösung der PAK versetzt. Der Abbau wurde verfolgt, indem ein Aliquot der Wasserphase direkt in eine HPLC mit Fluoreszenzdetektion injiziert wurde. Da ein Aufkonzentrierungsschritt nicht durchgeführt wurde, lag die Nachweisgrenze bei 0,01 mg/l.

Unter aeroben Bedingungen wurden Naphthol, Naphthalin und Acenaphthen innerhalb von zehn Tagen oder weniger zu nicht mehr nachweisbaren Konzentrationen abgebaut. Naphthol ist wegen des OH-Substituenten biologisch reaktiver (Abbildung 5-3).



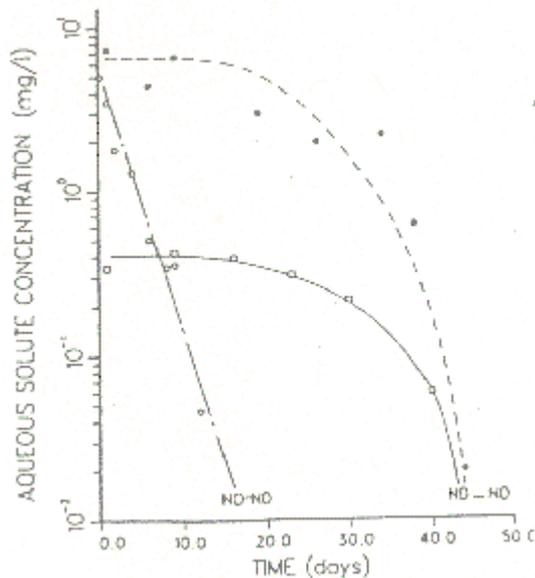
**Abbildung 5-3: Mikrobieller Abbau von Naphthol (o), Naphthalin (•) und Acenaphthen (□) unter aeroben Bedingungen (ND: nicht nachweisbar) (Mihelcic et al., 1988a)**

Naphthalin und Acenaphthen waren unter anaeroben Milieu im Testzeitraum (10 Wochen) stabil. Diese Ergebnisse unterstützen den Standpunkt, daß unsubstituierte PAK durch Mikroorganismen anaerob nur mit sehr kleinen Raten metabolisiert werden (Abbildung 5-4).



**Abbildung 5-4: Mikrobieller Abbau von Naphthol (o), Naphthalin (•) und Acenaphthen (□) unter anaeroben Bedingungen (Mihelcic et al., 1988a)**

Ist nicht genügend Sauerstoff vorhanden, können manche Organismen auch Stickstoff und Schwefel als Elektronenakzeptoren verwenden; es sind mehrere nitrat- bzw. sulfatreduzierende Bakterienstämme bekannt, deren Abbau fakultativ anaerob ist. Bei Nitrat verläuft der Abbau über die Zwischenstufen des Nitrit und Stickstoffoxid zum molekularen Stickstoff. Es wird vermutet, daß für den Anfangsoxidationsschritt molekularer Sauerstoff erforderlich ist (Thole und Werner, 1988). Wegen des geringen Nitratgehaltes im Boden kommen jedoch unter natürlichen Bedingungen die darauf basierenden Abbauprozesse schnell zum Erliegen. Dagegen wurden Naphthalin, Acenaphthen unter denitrifizierenden Bedingungen abgebaut, solange Nitrat nicht der limitierende Faktor war (Abbildung 5-5).



**Abbildung 5-5: Mikrobieller Abbau von Naphthol (o), Naphthalin (•) und Acenaphthen (□) unter denitrifizierenden Bedingungen (Anfangskonzentration an Nitrat: 75 mg/l) (Mihelcic et al., 1988a)**

Die Arbeiten zeigen Wege auf, wie auch bei anaeroben Untergrundbedingungen PAK mikrobiell abgebaut werden können.

### 5.2.3.1.3 Einfluß des Boden-pH

Im Gegensatz zu den Verhältnissen in marinen Ökosystemen, in denen der pH im basischen Bereich von 9-11 liegt, besitzen die meisten terrestrischen Böden neutrale bis saure pH-Werte.

Bei niedrigen pH-Werten im Boden dominieren Pilze den Abbau organischer Substanz; geht der pH jedoch gegen neutrale Werte, so sind Bakterien die wirkungsvolleren Destruenten. Sie wachsen bevorzugt in neutralem bis basischem Milieu, und nur wenige sind säuretolerant.

rant. Entsprechend sind ihre Abbauraten bei pH-Werten zwischen 7 und 9 am höchsten (Thole und Werner, 1988).

#### **5.2.3.1.4 Einfluß der Temperatur**

Mikroorganismen können ihre Temperatur nicht selbst regeln. Ihre Stoffwechselaktivität, die von der temperaturabhängigen Aktivität der Enzyme bestimmt wird, steht damit im direkten Zusammenhang mit der umgebenden Temperatur. Enzymatische Vorgänge nehmen dabei bis zu einem gewissen Punkt mit steigender Temperatur exponentiell zu. In der Regel besitzen alle Mikroorganismen ein Temperaturoptimum, bei dem der Stoffwechselumsatz maximal ist, das jedoch von Art zu Art verschieden ist. Ab einer bestimmten Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch wieder ab; weitere Temperaturerhöhungen können bis zur irreversiblen Lockerung der Bindungen innerhalb der Enzyme - und damit ihrer Zerstörung - führen.

Die Temperaturabhängigkeit einer Spezies wird oft durch den sogenannten  $Q_{10}$ -Wert dargestellt, der das Verhältnis von zwei Abbauraten bei  $10^{\circ}\text{C}$  Temperaturunterschied angibt. Für verschiedene PAK wurden  $Q_{10}$ -Werte zwischen 1 und 3 beobachtet (Thole und Werner, 1988).

Der Abbau von PAK wurde in einem weiten Temperaturbereich beobachtet. So konnte in Flußsediment bei  $0^{\circ}\text{C}$  ein - allerdings geringer - Abbau von Naphthalin nachgewiesen werden. Phenanthren wurde in Frischwassersediment noch bei einer Temperatur von  $37^{\circ}\text{C}$  mineralisiert (Thole und Werner, 1988).

Zu berücksichtigen ist dabei außerdem, daß die Löslichkeit der PAK ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt, welche dadurch für Mikroorganismen leichter verfügbar werden. Da bei den verschiedenen Arten unterschiedliche Temperaturoptima vorliegen, führt eine Temperaturveränderung auch zu einer veränderten Zusammensetzung der Biozönose. Für den Abbau in oberflächennahen Bodenschichten spielen daher jahreszeitliche Temperaturschwankungen eine wichtige Rolle, die mit zunehmender Tiefe an Bedeutung verliert (Thole und Wagner, 1988).

#### **5.2.3.1.5 Einfluß der organischen Substanz**

Nach gegenwärtiger Ansicht wird der Abbau eines Stoffes durch Sorption an die Matrix verhindert bzw. deutlich verlangsamt (Mihelcic und Luthy, 1988). Eine Verarmung an Stoff in der gelösten Phase müßte bei ideal reversibler Adsorption dazu führen, daß die adsorbierte Substanz in Lösung geht. Infolgedessen würde auch bei PAK, die z.T. adsorbiert vorliegen, letztlich die gesamte Stoffmenge dem Bioabbau zur Verfügung stehen. Versuche von Mihelcic *et al.* (1988a und 1988b) bestätigen diese Sicht.

PAK, die mehr als drei Ringe besitzen, können von Mikroorganismen in der Regel nicht als ausschließliche Kohlenstoffquelle genutzt werden, sondern nur in Kombination mit weiteren wachstumsunterstützenden Substanzen cometabolisch verwertet werden. Dabei kann der

Abbau durch ein breites Spektrum an anthropogenen oder natürlichen Verbindungen als Wachstumssubstrat erfolgen. Sind jedoch leichter abbaubare organische Substanzen - z.B. Methanol im anaeroben Milieu - verfügbar, werden diese den schwer abbaubaren Aromaten vorgezogen (Thole und Werner, 1988).

#### 5.2.3.1.6 Einfluß der Nährstoffversorgung

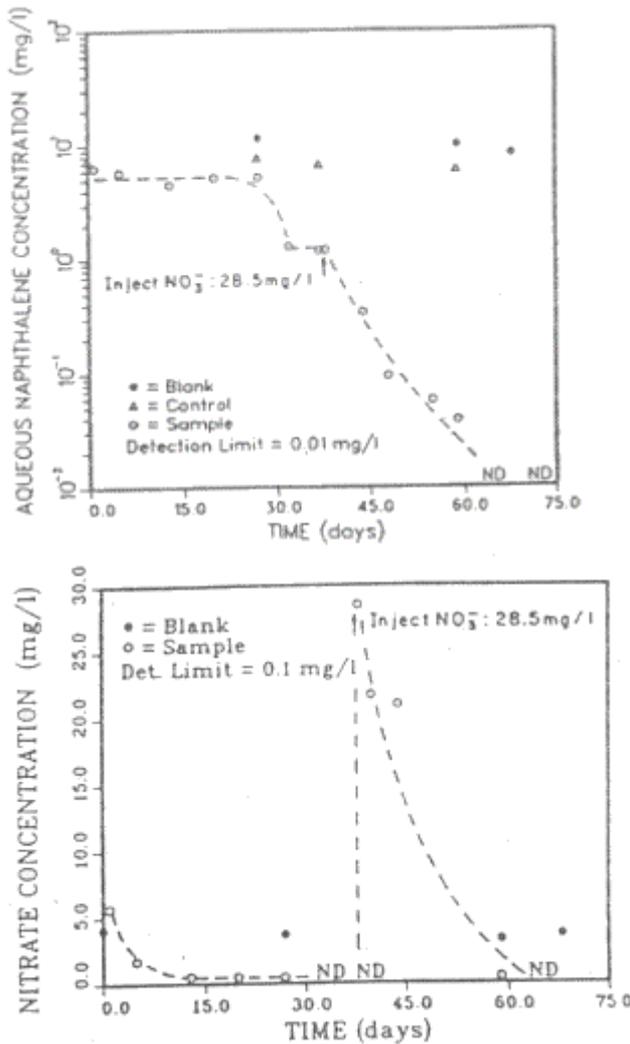
Mikroorganismen erhalten ihre Energie von einer Vielzahl von Elektronenakzeptoren und Elektronendonatoren, je nach den vorherrschenden Redoxbedingungen. Bei ausreichender Sauerstoffversorgung dominieren aerobe Abbaumechanismen. Nimmt der Sauerstoffgehalt im Boden ab, werden andere Elektronenakzeptoren genutzt, insbesondere Nitrat, Sulfat und Kohlendioxid. Der Abbau von PAK hängt ab von der Verfügbarkeit der verschiedenen Elektronenakzeptoren und den daraus resultierenden Redoxbedingungen. Zudem sind die Transformationsprozesse abhängig von der Reaktionsbereitschaft der am Abbau beteiligten Enzyme und Coenzyme des jeweiligen Mikroorganismus.

Haben sich die Mikroorganismen an die herrschenden Bedingungen adaptiert, verläuft die Biotransformation sehr schnell (Wilson *et al.*, 1985). Insofern stellt sich bei der quantitativen Vorhersagbarkeit der Biodegradation häufig nicht so sehr die Frage nach der Geschwindigkeit, sondern nach limitierenden Faktoren durch die gegebene geochemische Situation.

Wie die oben vorgestellten Arbeiten zeigen, können die PAK mit 2 und 3 Ringen nicht als schwer abbaubar betrachtet werden. Existieren im Boden dennoch PAK über einen längeren Zeitraum hinweg, ist meist die Sauerstoff- und Nährstoffversorgung der limitierende Faktor. Neben Kohlenstoff benötigen Mikroorganismen zum Zellaufbau hauptsächlich Stickstoff in Form von Ammonium (vor allem für den Aufbau von Aminosäuren) und Phosphor in Form von Phosphat (z.B. für den Energiestoffwechsel). Hinzu kommt der Bedarf an Spurenelementen, wie z.B. Kalium, Calcium, Eisen, Mangan, Natrium, Chlor und Bor (Schlegel, 1992). Bei der biologischen Sanierung wird daher meist zum Zusatz einer Spurenelementlösung bei der biologischen Sanierung geraten (Müller-Marckgraf, 1994).

Bei Sauerstoffmangel - der meist gegeben ist - und Anwesenheit eines anderen Elektronenakzeptoren (z.B. Nitrat), werden die Stickstoff- und Phosphatvorräte des Bodens bereits am Standort teilweise abgebaut, weshalb in der Regel eine Nachdüngung erfolgt (Müller-Marckgraf, 1994).

Abbildung 5-6 zeigt einen Fall, bei dem Nitrat als limitierender Faktor im Abbau von Naphthalin wirkte.



**Abbildung 5-6: Naphthalin- und Nitratkonzentrationen unter denitrifizierenden Bedingungen. Nitrat war nach 30 Tagen verbraucht, der Naphthalinabbau dadurch limitiert. Nach dem 38. Tag Aufstockung mit Nitrat; Abbau setzte sich fort (Mihelcic et al., 1988b)**

Die aufgenommenen Stoffe sollten eine dem Zellaufbau entsprechende Zusammensetzung aufweisen. Die meisten Spurenelemente sind allerdings häufig im Boden in ausreichender Menge vorhanden; lediglich an Stickstoff und Phosphat kann wegen des relativ hohen Bedarfs der Mikroorganismen ein Mangel entstehen.

Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff und Phosphor (C:N:P-Verhältnis) der meisten chemoorganotrophen Organismen beträgt 120:30:1 (gewichtsbezogen). Da jedoch nur maximal 50% des Kohlenstoffs in den Zellaufbau mit eingeht, wird insgesamt ein höherer Anteil an Stickstoff und Phosphat benötigt. Für den Abbau von Öl im Meerwasser wurde ein optimales C:N:P-Verhältnis von 100:10:1 ermittelt (Thole und Werner, 1988). Für die Bodensanierung wird ein Verhältnis von 100:5:1 angegeben (Müller-Marckgraf, 1994).

Bei mikrobiellen Sanierungsverfahren wird daher zur Steigerung der Abbauleistung häufig Dünger auf den kontaminierten Boden aufgebracht, so daß dieses Verhältnis über den gesamten Abbaueitrum nach Möglichkeit aufrecht erhalten wird. Dabei muß man sich nicht auf anorganische Verbindungen beschränken. Phosphor kann in Form organischer Substanzen zugeführt werden, Harnstoff ersetzt den Zusatz von Ammoniumsalzen. Vorsicht ist allerdings angebracht, da sich zu hohe Stickstoffkonzentrationen inhibierend wirken können (Müller-Marckgraf, 1994).

Bei lediglich diffusen PAK-Belastungen im Bereich von etwa 20-100 mg/kg für die Summe der 16 EPA-PAK kann in bestimmten Fällen der natürliche Phosphor- und Stickstoffgehalt des Bodens ausreichen, um einen anhaltenden, langsamen Schadstoffabbau zu erreichen. Auch Harnstoff scheint im PAK-Schadensfall schwerer hydrolysiert, und damit der Stickstoff schwerer verfügbar als bei Ammonium (Müller-Marckgraf, 1994).

#### **5.2.3.1.7 Einfluß des Wassergehaltes im Boden**

Das Bodenwasser bildet im wesentlichen den Lebensraum für die Bodenmikroorganismen. Der Wassergehalt des Bodens wird als Anteil der Haltekapazität ausgedrückt, wobei 100% Haltekapazität der vollständigen Ausfüllung aller Bodenporen mit Wasser entspricht. Bei sehr hohem Wassergehalt wird der Sauerstofftransport über die Bodenporen in tiefere Bodenschichten erschwert. 50 bis 80 % der Haltekapazität werden für den Abbau von Kohlenwasserstoffen als optimal betrachtet. Bei 10% des Sättigungswertes ist die Wasserverfügbarkeit für Mikroorganismen durch die Adsorption des Wassers an die Mikroporen des Bodens so gering, daß ihr Stoffwechsel stark reduziert ist (Thole und Werner, 1988).

#### **5.2.3.1.8 Bioverfügbarkeit**

Die Bioverfügbarkeit einer Substanz hängt von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften ab, insbesondere Faktoren wie Wasserlöslichkeit, Lipophilie, Dampfdruck und sonstige chemische Eigenschaften. Sie beeinflussen auch die Wechselwirkungen der Schadstoffe mit der Bodenmatrix, insbesondere mit Ton- und Schluffpartikeln und organischer Bodensubstanz (Parthen, 1993).

Erscheint in einem Abbaueperiment die Schadstoffelimination auffällig gering, obwohl sichergestellt wurde, daß andere Faktoren (z.B. Sauerstoff- und Nährsalzversorgung) ausreichend berücksichtigt sind, so liegt der Verdacht der mangelnden Bioverfügbarkeit des Stoffes nahe. Darunter versteht man das Potential der Bodenmikroflora, mit den Schadstoffen in Kontakt zu kommen und sie anschließend abzubauen (Müller-Marckgraf, 1994). Vor allem Stoffe, die wegen ihrer Hydrophobizität an Bodenkolloide oder an innere Oberflächen adsorbiert sind bzw. in den organischen Bestandteilen des Bodens „gelöst“ vorliegen, sind für Mikroorganismen schwer verfügbar. Gerade der Abbau von Kohlenwasserstoffen in Altlasten (insbesondere PAK) erfolgt in Anwesenheit einer Bodenmatrix stets sehr viel langsamer, als bei einem Bodenextrakt desselben Bodens, das unter ansonsten gleichen Bedingungen inkubiert wird (Müller-Marckgraf, 1994). Bei Gaswerksstandorten kann zudem die

ungleichmäßige Verteilung der PAK in Form von Teerkonglomeraten und -linsen hinderlich für den Bioabbau sein (Thole und Werner, 1988).

Um die sorbierten oder in organischer Substanz „gelösten“ Schadstoffe in die bioverfügbare wässrige Phase zu überführen, werden zahlreiche Verfahren eingesetzt (Müller-Marckgraf, 1994):

- Behandlung in einem mit hoher Turbulenz gerührten Reaktor,
- Einsatz von anionischen und/oder nichtionischen Tensiden,
- Einsatz von langkettigen Alkoholen als Lösungsvermittler,
- bei PAK auch Zusatz ausgewählter Aliphaten als Lösungsvermittler,
- Zusatz von Komplexbildnern, die in der Lage sind, hydrophile Komplexe mit ansonsten hydrophoben Schadstoffen zu bilden (z.B. Cyclodextrin-PAK-Komplexe),
- Zusatz anorganischer Stoffe (z.B. Pyrophosphate).

Die Wahl des Verfahrens und seine Optimierung sollte vorab im kleinen Maßstab im Labor getestet werden. So stellen die aufgeführten organischen Zusätze selbst Kohlenstoffquellen dar, die zu einer Verminderung der Schadstoff-Abbauleistung führen können. Andererseits kann der Zusatz auch als Cosubstrat wirken, vor allem dort, wo der oxidative Abbau des Substrats keinen ausreichenden Energiegewinn für die Mikroflora erbringt, wie zumeist im Falle der PAK (Müller-Marckgraf, 1994). Besondere Probleme bereitet die Wahl des Lösungsvermittlers: Er sollte selbst biologisch abbaubar sein, andererseits aber dies auch nicht zu schnell, damit das komplexierte Schadstoffmolekül nicht zu schnell wieder freigesetzt und readsorbiert wird (Müller-Marckgraf, 1994). Schließlich muß die eingesetzte Konzentration des Lösungsvermittlers ausreichend hoch sein, um den Schadstoff in Lösung zu bringen, andererseits aber nicht so hoch, daß sich toxische Effekte auf die Mikroben ergeben (Müller-Marckgraf, 1994).

#### **5.2.3.1.9 Einfluß der Körnung des Bodens (Bodenart)**

Die Abbaubarkeit ist auch von der Beschaffenheit des Bodens abhängig. Diese wird in erster Linie durch das Mengenverhältnis von PAK zu organischem Kohlenstoff bestimmt (in Versuchen: Kohle und Koksteilchen). Bei Laborversuchen in Bodensuspension ist die Körnung des Bodens für die Bioverfügbarkeit kein bestimmender Faktor, vgl. Tabelle 5-2 (DECHEMA, 1994).

**Tabelle 5-3: PAK-Abbau in verschiedenen Böden; die Ergebnisse wurden in Laborversuchen mit Bodensuspensionen erzielt; aufgeführt ist die Schadstoffabnahme in % zur Ausgangskonzentration (DECHEMA, 1994)**

Bodenart	Sand	sandiger Boden	sandiger Schluff	mittel schluffiger Sand	nicht bestimmt	hetero-gener Boden
org. C (%)	0,9	1,0	1,0	5,5	9,8	13,5
Versuchsdauer	25 Tage	56 Tage	7 Tage	25 Tage	25 Tage	56 Tage
PAK <sub>gesamt</sub> (mg/kg)	2420	1815	162	241	2062	1027
Naphthalin	100%	n.b.	100 %	n.b.	60 %	n.b.
Fluoren	100%	70 %	100%	12 %	95 %	n.n.
Phenanthren	100%	71 %	99 %	12 %	80 %	10 %
Anthracen	100%	33 %	100%	2 %	75 %	8 %
Fluoranthen	97 %	70 %	80 %	1 %	55 %	7 %
Pyren	100%	71 %	95 %	n.n.	55 %	118 %
Benz[a]-anthracen	70 %	62 %	99 %	13 %	50 %	n.n.
Chrysen	100%	55 %	99 %	20 %	35 %	n.n.
Benzo[e]pyren	n.n.	n.b.	60 %	n.n.	30 %	n.b.
Benzo[bk]-fluoranthen	5 %	n.b.	40 %	18 %	15 %	n.b.
Benz[a]pyren	n.n.	n.n.	n.n.	3 %	10 %	3 %
Dibenz[ah]-anthracen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10 %	8 %
Benzo[ghi]-perylen	n.n.	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.b.
Indeno[1,2,3cd]-pyren	n.b.	n.b.	n.n.	n.n.	n.n.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt; n.n. = nicht nachweisbar (bzw. aus der graphischen Dargestellung nicht erkennbar) Abbau

### 5.2.3.2 Adaption der Mikroorganismen

Bei den meisten Versuchen zum Bioabbau von PAK tritt eine Verzögerung (lag period) auf, besonders dann, wenn Mikroorganismen untersucht werden, die zuvor keinen Kontakt zu diesen Stoffen hatten. Unter der dabei stattfindenden Adaption versteht man den Anstieg der Biotransformationsrate einer Substanz als Folge einer Exposition mit eben dieser Substanz.

Wilson *et al.* (1985) zeigen den Einfluß der Adaption auf den Bioabbau in Grundwässern, die mit Creosotrückständen kontaminiert sind. Auf dem untersuchten Gelände wurden mehrere Brunnen abgeteuft, um die Kontaminationsfahne zu lokalisieren. Zwei der Brunnen waren von den ehemaligen Teergruben nicht beeinflußt. Es konnten keine organischen Schadstoffe gefunden werden, Cl<sup>-</sup> und Leitfähigkeit erschienen normal. Die anderen Brunnen lagen in der Fahne; hier war die Konzentration an organischen Stoffen hoch, Cl<sup>-</sup> und Leitfähigkeit zeigten ebenfalls erhöhte Werte, der Sauerstoff war verbraucht.

Bioabbauversuche mit wassergesättigten Sanden brachten unterschiedliche Ergebnisse: Während die Proben aus dem nicht kontaminierten Bereich keine biologische Aktivität aufwiesen (die Abbauraten waren etwa so hoch wie die in autoklavierten Proben), war der Abbau bei den kontaminierten Standorten sehr schnell (rechnerisch z.T. über 100% pro Woche). Auch findet offenbar ein effizienterer Abbau von ähnlichen chemischen Strukturen statt, wenn die beteiligten Mikroorganismen sich über einen längeren Zeitraum an das Milieu anpassen konnten (Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8).

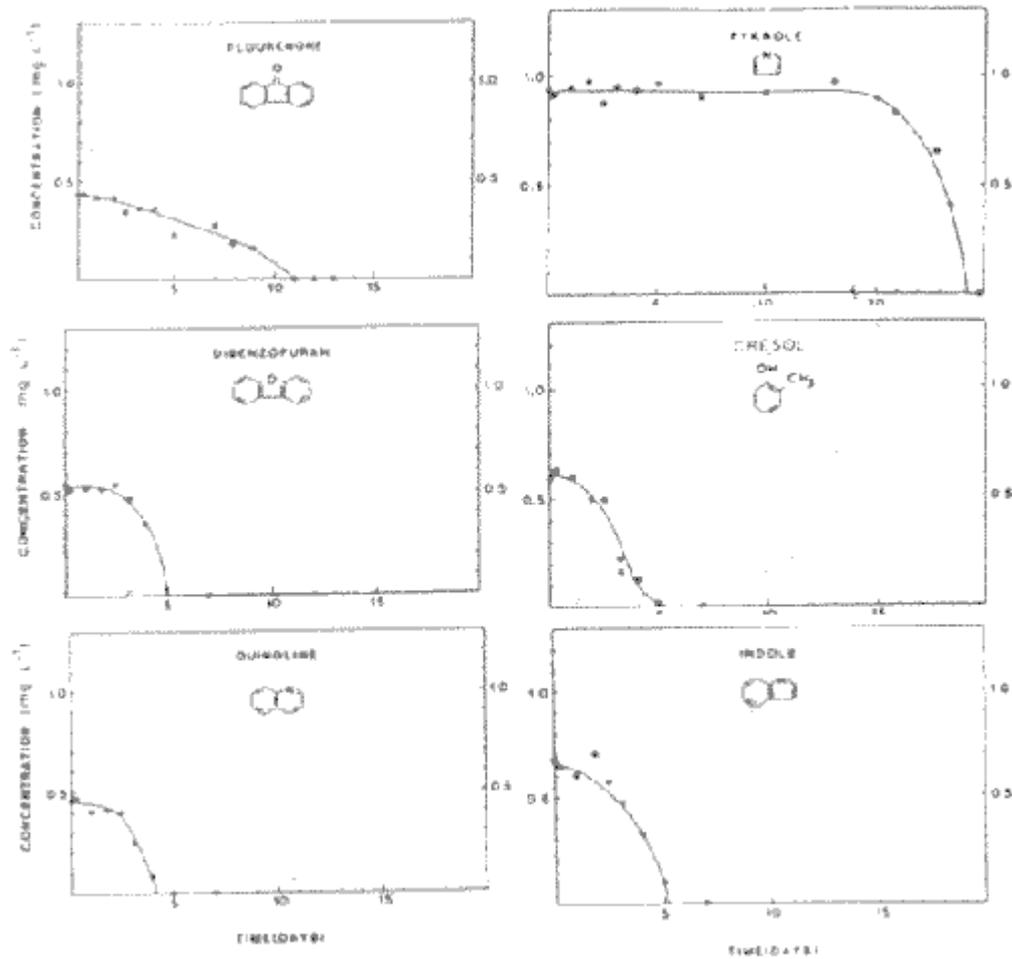
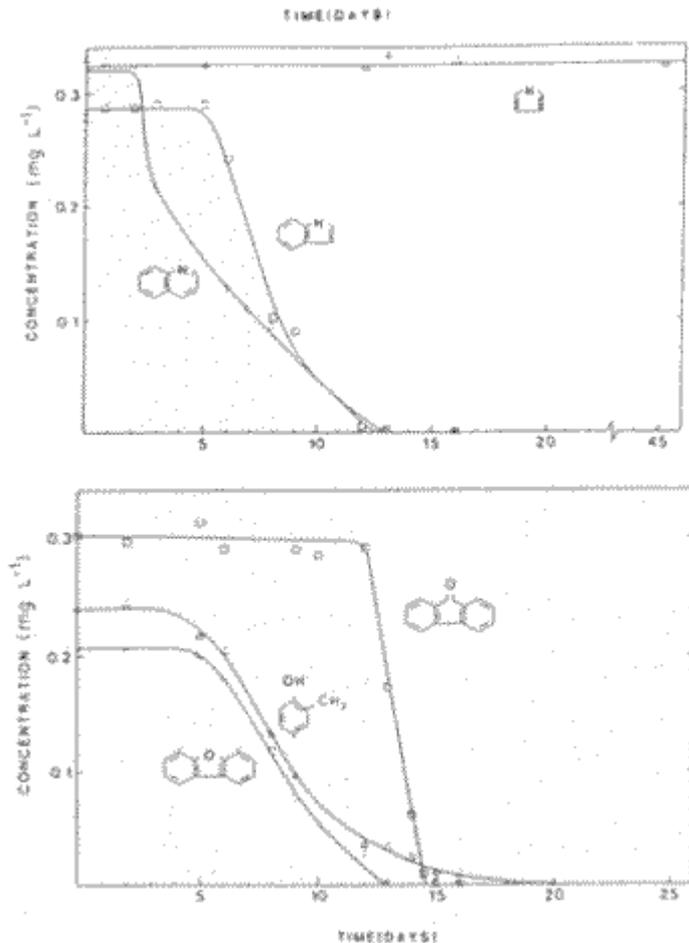
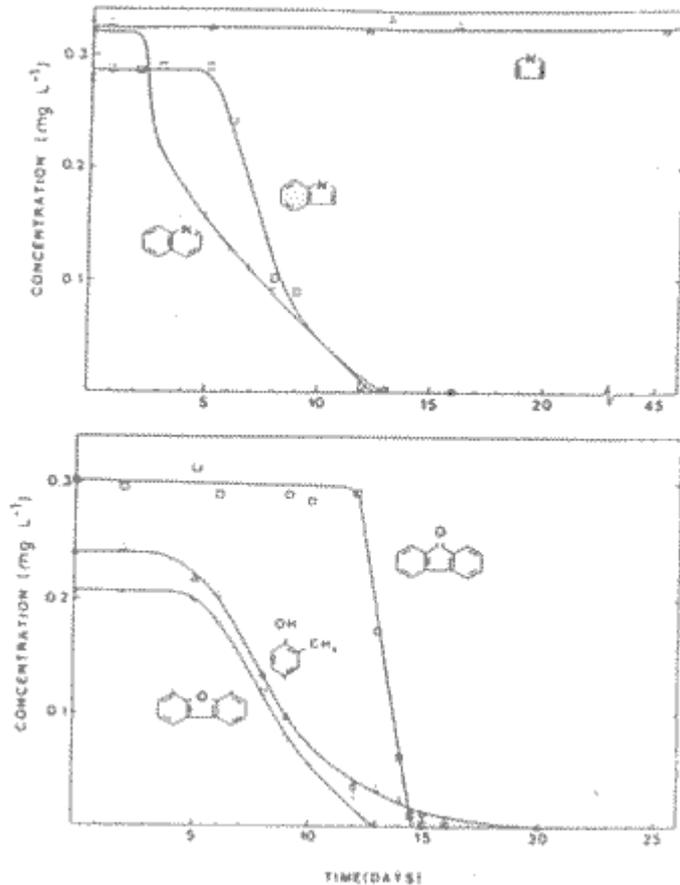


Abbildung 5-7: Bioabbau einiger N- und O-PAK im Grundwasser eines benzolkontaminierten Aquifers (Jensen *et al.*, 1988)



**Abbildung 5-8: Bioabbau von Mischungen einiger N- und O-PAK im Grundwasser eines benzol-kontaminierten Aquifers (Jensen *et al.*, 1988)**

In einem weiteren Versuch wurde eine an Naphthalin adaptierte Bakterienkultur in eine Lösung mit Naphthalin und einer der untersuchten N-PAK oder O-PAK inokuliert. Es konnte keine Beeinflussung des Naphthalinabbaus durch die anderen Substanzen festgestellt werden. Pyrrol wurde auch in diesem Experiment nicht abgebaut, wirkte jedoch nicht inhibierend auf den Naphthalinmetabolismus (Abbildung 5-9; Jensen *et al.*, 1988).



**Abbildung 5-9:** Bioabbau einiger N- und O-PAK zusammen mit Naphthalin in naphthalin-adaptierten Kulturen (Jensen *et al.*, 1988)

Heitkamp *et al.* (1987) untersuchten drei verschiedene limnische Standorte hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Degradierung von PAK. Diese unterscheiden sich in limnisch-physikalischen Parametern, aber auch in ihrer vorherigen Belastung mit petrogenen und anthropogenen Chemikalien. Sediment und Wasserproben wurden mit <sup>14</sup>C-PAK markiert, die Mineralisation über <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> gemessen. Die errechneten Halbwertszeiten in Wochen gibt Tabelle 5-4 wieder. Die generelle Reihenfolge ist Naphthalin < Phenanthren < Methylnaphthalin < Pyren < 3-Methylcholanthren << Benzo[a]pyren. Diese Reihe ist bei den drei Standorten ähnlich, aber die Halbwertszeiten variieren zwischen den Standorten.

**Tabelle 5-5:** Geschätzte Halbwertszeiten in Wochen von einigen PAK in Sediment/ Wasser-Proben (nach Heitkamp *et al.*, 1987)

PAK	Standort 1	Standort 2	Standort3
Naphthalin	4,4	3,2	2,4
2-Methylnaphthalin	20	16	14
Phenanthren	18	8	4
Pyren	--	90	34
Benzo[a]pyren	--	>300	>200

Standort 3 ist ein Ästuar, der zeitweise petrogenen Kohlenwasserstoffen ausgesetzt war. Die Mikroorganismenpopulation konnte sich daher besser an den Abbau von PAK anpassen, was sich in kürzeren Halbwertszeiten niederschlägt.

### 5.2.3.3 Abbaureaktionswege im Überblick

Für einige PAK ist der mikrobiologische Abbau weitgehend aufgeklärt. Er erfolgt überwiegend unter aeroben Bedingungen; in anaeroben Milieu erscheinen PAK persistent.

Generell kann man im Hinblick auf den Elektronenaustausch zwei Arten des Metabolismus unterscheiden:

1) Beim **aeroben Metabolismus** wird Sauerstoff ( $O_2$ ) als terminaler Elektronenakzeptor zu Wasser ( $H_2O$ ) reduziert. Mono- und Dioxygenasen katalysieren diese Reaktionen. Dioxygenasen sind Multienzymsysteme, die aus Flavoproteinen, Ferredoxinen und Eisen-Schwefel-Proteinen bestehen und die Umsetzung zu *cis*-Dihydrodiolen katalysieren (DGMK, 1991). Dehydrogenasen rearomatisieren die Dihydrodiol zu dihydroxylierten Zwischenprodukten, die im weiteren Verlauf zu Catecholen dehydriert werden. Diese wiederum sind Ausgangsprodukt für die oxidative Ringspaltung (DGMK, 1991).

2) Beim **anaeroben Metabolismus**, der definitionsgemäß unter Ausschluß von Sauerstoff stattfindet, dienen anorganische Moleküle wie Nitrat, Sulfat, Fumarat, Carbonat oder Kohlendioxid als Elektronenakzeptoren (DGMK, 1991). In der Literatur zum mikrobiellen Abbau von Kohlenwasserstoffen wird dieser Begriff jedoch auch dann verwendet, wenn die mikrobiellen Abbauprozesse überwiegend mit alternativen Elektronenakzeptoren vonstatten gehen, für die Initiierung des Prozesses jedoch noch molekularer Sauerstoff vonnöten ist (DGMK, 1991). Die Umsetzung des PAK erfolgt über mischfunktionelle Monooxygenasen (Cytochrom P-450) in ein Epoxid. Dieses kann durch Hydratisierung zu *trans*-Dihydrodiol oder durch Isomerisierung zu Phenol metabolisiert werden. Für höher kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe wurden bei Pilzen und Säugetieren gleichermaßen Transformationsprodukte von ähnlicher Struktur wie die Ausgangssubstanz gefunden. Da sie wie diese kanzerogen bzw. mutagen wirken können, muß das Gefährdungspotential durch Transformationsprodukte im Hinblick auf Sanierungsmaßnahmen verstärkt beachtet werden (DGMK, 1991).

Die meisten Abbaureaktionen für PAK verlaufen cometabolisch. Mikrobieller Cometabolismus kann definiert werden als die Transformation von nicht für das Wachstum verwendbaren Substraten in Gegenwart von Wachstumssubstraten oder einer weiteren transformierbaren Substanz (Alef, 1994b, Janke und Ihn, 1990). Cometabolismus tritt in der Natur häufig auf. So verwerten beispielsweise parasitisch oder symbiontisch lebende Mikroorganismen, die im Pflanzengewebe wachsen, Zucker und organischen Säuren, entgiften jedoch gleichzeitig cometabolisch verschiedene phenolische Pflanzeninhaltsstoffe (Fritsche, 1993).

Cometabolische Reaktionen können "dead end"-Situationen verhindern, wenn kein echter metabolischer Abbau einer Substanz möglich ist bzw. kein Metabolismus induziert wird. Er wurde häufig in Mischkulturen beobachtet. Selbst ansonsten sehr persistente Verbindungen, wie polychlorierte Biphenyle (Kari *et al.*, 1989) oder polychlorierte Dioxine und Furane (Parsons *et al.*, 1990) konnten cometabolisch unter bestimmten Voraussetzungen transformiert werden. Auch viele höhermolekulare PAK können in Kombination mit leichter verfügbaren Kohlenstoffquellen cometabolisch angegriffen werden, wozu insbesondere verschiedene Pilze und Hefen in der Lage sind (DGMK, 1991).

Die Untersuchung der Wirkung von Cosubstraten unter Umweltbedingungen steht allerdings noch am Anfang. Selbst in der Grundlagenforschung ist die Auswahl eines geeigneten Cosubstrats eine komplizierte Angelegenheit, da Struktur analogien oft nicht offensichtlich sind und aus einem häufig nicht vollständig aufgeklärten Abbauweg resultieren (Müller-Marckgraf, 1994). Beispielsweise können zahlreiche Mikroorganismen PAK zwar als alleinige Kohlenstoffquelle nicht nutzen, sie aber in Gegenwart von Cyclohexan oder Naphthalin zumindest hydroxylieren (Müller-Marckgraf, 1994).

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß zwar im Labor Organismen mit erwünschten cometabolischen Eigenschaften gefunden werden können, sich diese jedoch für eine technische Anwendung in der neuen Umgebung des Sanierungsfalles erst durchsetzen müssen. In der Umwelt wird gewöhnlich ein im Labor erfolgreiches cometabolisches System von den ubiquitären Organismen überwuchert, die den Überschuß an Cosubstrat unter Energiegewinn metabolisieren und den persistenten Schadstoff zurücklassen (Müller-Marckgraf, 1994). Insofern ist auch der Einsatz von im Labor gezüchteten Spezialkulturen nur dann sinnvoll, wenn die autochtone, d.h. ortsansässige mikrobielle Population die weniger persistenten organischen Substanzen weitgehend abgebaut hat. Erst dann ist es sinnvoll, den Boden mit Spezialisten anzupflanzen, auch um zu verhindern, daß diese bevorzugt unter Oxidation leichter abbaubarer Substanzen wachsen; in diesem Falle besteht die Gefahr, daß sie ihre spezifischen Abbaufähigkeiten verlieren (Müller-Marckgraf, 1994).

Einen schematischen Überblick über die für den Bioabbau entscheidenden Reaktionen bietet Gibson (1980) (Abbildung 5-10):

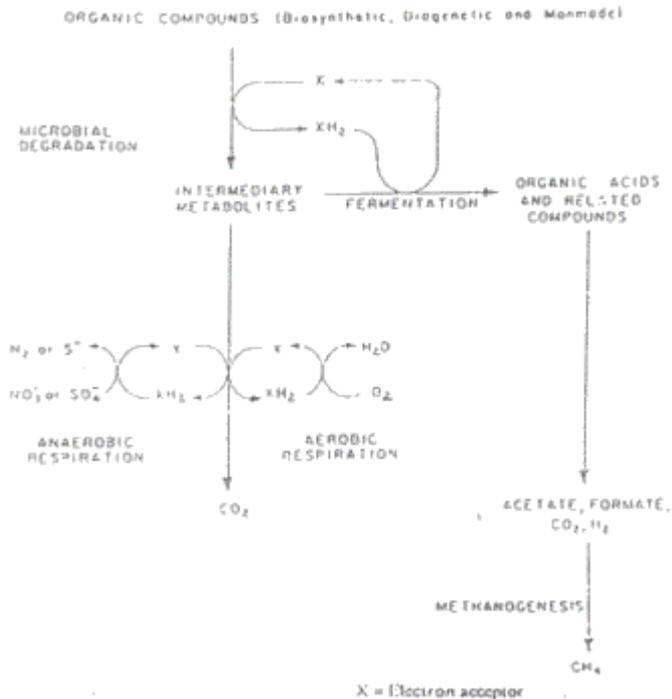


Abbildung 5-10: Schematischer Überblick zum mikrobiellen Metabolismus (Gibson, 1980)

Die mikrobiologische Behandlung von Bodenkontaminationen durch polyaromatische Kohlenwasserstoffe war bisher nur begrenzt erfolgreich. Ihre Abbaubarkeit wurde bis einschließlich der 5-Ringsysteme im Labor nachgewiesen. In der Praxis werden die vergleichsweise mobilen 2- und 3-Ring-PAK relativ gut metabolisiert, die 4- und 5-Ring-PAK hingegen nur geringfügig abgebaut (DECHEMA, 1994, Parthen, 1993).

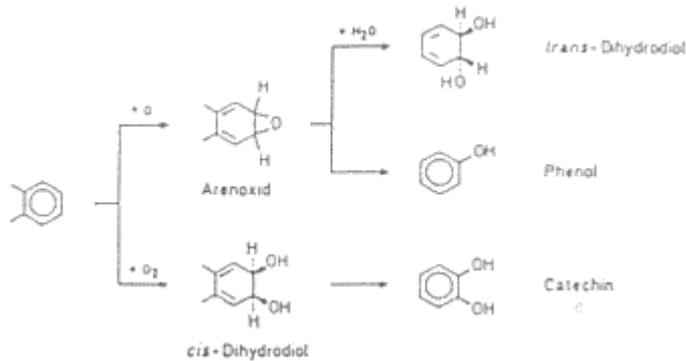
Dabei ist die vollständige Mineralisation einzelner PAK-Verbindungen leichter zu erreichen, als die von PAK-Gemischen. Letztere werden in der Regel nur von Mischkulturen von Mikroorganismen mit unterschiedlichen StoffwechsellLeistungen transformiert und abgebaut. Die Gesamtabbauraten im Boden hängen entscheidend von den Eigenschaften des kontaminierten Bodens ab, da eine ausreichende Verfügbarkeit der PAK Voraussetzung für ihren biologischen Abbau ist (Alef, 1994b): Polycyclische Aromaten und ihre Metaboliten weisen häufig eine hohe Affinität gegenüber Bodenmineralien auf. Sie können außerdem möglicherweise in Boden-Huminstoffe eingebaut werden. Beides ist bei der Erstellung einer Massenbilanz zu berücksichtigen (Alef, 1994b).

Der kritische Punkt beim Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe ist stets die Spaltung der aromatischen Kohlenstoffbindung. So sind viele Algen und Pilze durchaus in der Lage, aromatische Systeme zu oxidieren, wobei sie jedoch oft die aromatische Struktur nicht zerstören können (Fiedler *et al.*, 1994).

Gelingt die Zerstörung des Ringsystems, so wird sie bei Bakterien meist über ein Dioxygenase-Enzymsystem und bei Pilzen über ein Monooxygenase-Enzymsystem katalysiert. Dabei wird z.B. bei chlorierten Substanzen der Ring mit den wenigsten Substituenten zuerst angegriffen (Neilson, 1990). Dies liegt an der sterischen Hinderung der Substratbindung und

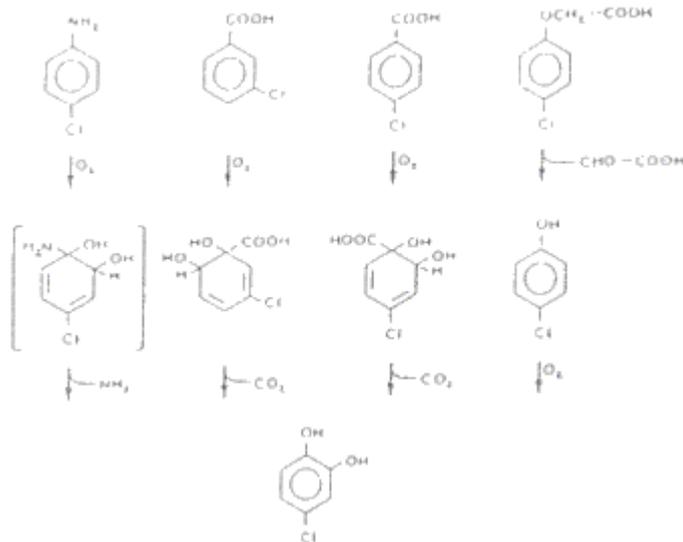
der Erschwerung eines elektrophilen Angriffs durch die oft zahlreichen Chlorsubstituenten (Dieter, 1990). Bei PAK ist davon auszugehen, daß die sterische Hinderung der Substratbindung ebenfalls mit der Molekülgröße und dem Grad der Kondensierung zunimmt. Zusammen mit der durch die Aromatizität dieser Stoffgruppe bedingten Resonanzstabilisierung hat dies zur Folge, daß PAK gegenüber dem mikrobiologischen Abbau relativ stabil sind.

Folgende Abbildung 5-11 gibt einen schematischen Überblick über die Zerstörung des aromatischen Systems durch Bakterien und Pilze:



**Abbildung 5-11: Oxidation eines aromatischen Ringes durch Bakterien (unten) und Pilze (oben) (Metzner, 1989)**

Der aerobe Abbau von mono- und dichlorierten Anilinen, Phenolen und Benzoaten, die als Zwischenprodukte beim Abbau von PAK entstehen können, erfolgt über Hydroxylierung bzw. Dioxigenierung (Reineke und Knackmuss, 1988). Schlüsselmetaboliten dabei sind bei der Hydroxylierung von Phenolen Chlorcatechole und bei der Dioxigenierung chlorierte Benzoate und Chloraniline (Neilson, 1990). Die Dechlorierung erfolgt erst nach der Ringspaltung (Neilson, 1990).



**Abbildung 5-12:** Degradierung von chlorierten Anilinen, Benzoaten und Phenolen, die zur Chlorcatechol-Bildung führt (Reinecke und Knackmuss, 1988)

#### 5.2.3.4 Kinetik des Abbaus

Da die Dauer von mikrobiologischen Sanierungsmaßnahmen von der Kinetik der Abbauprozesse abhängt, ist die Geschwindigkeit der Abbauprozesse für PAK von großem Interesse. Allerdings ist ein unmittelbarer Vergleich der Informationen über die Abbauraten wegen der unterschiedlichen Milieubedingungen und der Verschiedenartigkeit der Meßtechniken nur sehr begrenzt möglich.

##### 5.2.3.4.1 Meßtechniken

Einen Überblick über verschiedene Meßtechniken für die mikrobiologische Abbauproduktivität geben Thole und Werner (1988).

Ein Maß für die Oxidation der kontaminierenden Kohlenwasserstoffe ist der Sauerstoffverbrauch einer kontaminierten Bodenprobe im Vergleich zu einer unkontaminierten Bodenprobe des gleichen Bodens. Dieser Sauerstoffverbrauch wird mit Hilfe eines Manometers in einem geschlossenen Versuchssystem gemessen. Allerdings können hierbei keine Aussagen bezüglich der entstehenden Produkte und ihrem Oxidationsgrad gemacht werden (Thole und Werner, 1988).

Gemessen wird zum einen die Gesamtzellzahl, zum anderen die Aktivität der Lebzellen. Im Schadensfall wird insbesondere die Aktivität der Organismen festgestellt, die in der Lage sind, den betreffenden Schadstoff in irgendeiner Form zu metabolisieren (Sonnen und Bachmann, 1993). Zur Bestimmung von letzterem können zahlreiche Methoden angewandt werden:

Durch eine Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung kann die Mineralisierungsrate der Kohlenwasserstoffe ermittelt werden. Da Informationen über die entstehenden Zwischenprodukte

ebenso fehlen, wie Aussagen über den in Biomasse umgewandelten Anteil, kann jedoch die Menge der umgewandelten Ausgangssubstanz nicht quantifiziert werden. Daher wird der zeitliche Verlauf des Abbaus oft während der Bebrütung über die Konzentration der Ausgangssubstanzen gemessen, wobei Zwischenprodukte allerdings meist nicht erfaßt werden können (Thole und Werner, 1988). Dennoch bietet diese Messung der Atmung am ehesten ein Maß für die tatsächliche Aktivität der Organismen im Boden. Da die Bodenatmung sehr stark durch den Wassergehalt des Bodens beeinflusst wird, ist die Einstellung der maximalen Wasserhaltekapazität der jeweiligen Böden sehr wichtig, um vergleichbare Ergebnisse zu bekommen (Alef, 1994a). Bei karbonathaltigen Böden kann eine abiotische CO<sub>2</sub>-Bildung das Ergebnis bezüglich der mikrobiellen Aktivität verfälschen. Ein sicherer Aktivitätsnachweis kann dann nur über den O<sub>2</sub>-Verbrauch erbracht werden (Alef, 1994a).

Schließlich werden in Laborversuchen auch radioaktiv mit <sup>14</sup>C-Kohlenstoff markierte Reinstoffe verwendet, um durch Messung der Radioaktivität die Abbauelemente und -mengen genau zu verfolgen. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß neben dem entstehenden <sup>14</sup>C-Kohlendioxid auch Menge und Art der Zwischenprodukte leichter bestimmt werden kann, sowie der Anteil, der direkt in Biomasse umgewandelt wurde. Allerdings können hierbei die in Sanierungsfällen vorkommenden Gemische an Kontaminationen nur in sehr begrenztem Maße imitiert werden (Thole und Werner, 1988).

Weitere Methoden umfassen die sog. DMSO-Reduktion, die Dehydrogenaseaktivitäts-Bestimmung und die Fluorescein-Diacetat-Bestimmung, die Alef in seinem Methodenhandbuch ausführlich beschreibt (Alef, 1991). Die Bestimmung mikrobieller Parameter, wie beispielsweise die Arginin-Ammonifikation, ATP oder Wärmeentwicklung ("heat output") können grundsätzlich auch für die Bewertung der mikrobiellen Aktivität eines kontaminierten Bodens verwendet werden, allerdings liegen bisher noch wenig Erfahrungen mit diesen Methoden vor (Alef, 1994).

#### 5.2.3.4.2 Mathematische Beschreibung

Drei gängige Modelle existieren, um den mikrobiologischen Abbau organischer Substanzen zu beschreiben (Fiedler *et al.*, 1994):

##### 1) Reaktionsgleichung erster Ordnung:

$$dc/dt = v = -k * c$$

wobei

- c = Konzentration der untersuchten Substanz (PAK) im Boden
- t = Zeit
- v = Abbaugeschwindigkeit
- k = substrat- und mikrobeabhängiger Abbau-Koeffizient.

Dabei wird die zeitliche Abnahme der Konzentration beschrieben mit Hilfe der Gleichung:

$$c(t) = c_0 * e^{-kt},$$

wobei  $c_0$  die Anfangskonzentration der untersuchten Substanz im Boden ist.

Die Abbaugeschwindigkeit ist hierbei direkt proportional zur Konzentration der abzubauenen Substanz. Die Geschwindigkeitsrate  $k$  wird als unabhängig von der Substratkonzentration betrachtet und kann daher auch verglichen werden mit Raten, die bei anderen Konzentrationen beobachtet werden.

**2) Pseudolineares Abbaumodell:**  $dc/dt = -k' \cdot E \cdot c$

Dabei wird durch den Parameter  $E$  die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Enzyme berücksichtigt.  $E$  verändert sich in Abhängigkeit von Anregung oder Hemmung der Enzymaktivität.

**3) Michaelis-Menten-Modell:**  $v = v_{\max} \cdot c / (c + K_M)$

mit  $v_{\max}$  als der maximal erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Michaelis-Konstante  $K_M$ . Dieses Modell nimmt eine Konzentration an, oberhalb derer beim Metabolisieren mehrere Arten von Enzymen abgesättigt sind.

In der Regel reichen die beiden ersten Modelle zur Beschreibung des Bioabbaus von Chemikalien bei relativ niedrigen Umweltkonzentrationen aus; gerade bei starker Kontamination kann jedoch eine präzisere Berechnung von Nutzen sein.

Zusätzlich zur biochemischen Kinetik sind auch rein physikalische Faktoren zu berücksichtigen, vor allem die Adsorption der PAK an die Oberfläche der Zellmembran, die Durchwanderung der Lipidschicht der Zellmembran und Diffusion durch die hydrophilen Poren der Zellmembran (Abhängig von der Lipophilie der Substanz) (Banerjee *et al.*, 1984).

Oft ist es allerdings schwierig oder unmöglich, eines der Modelle zur Anwendung zu bringen, da lediglich das Verschwinden einer Substanz oder Substanzgruppe in einem gewissen Zeitraum erfaßt wird, und keine vergleichbaren kinetischen Parameter erhoben werden. Da der Verlauf der Reaktion(en) nicht bekannt ist, können die fehlenden Daten auch nicht berechnet werden. Praktisch verläuft der mikrobiologische Abbau beispielsweise in Kläranlagen in zwei Phasen, nämlich einer „lag-Phase“ in der eine Anpassung an die abzubauenen Substanzen stattfindet, und in einer „log-Phase“, in der die Abbauraten ansteigen (Fiedler *et al.*, 1994, Schies, 1993).

Cassidy *et al.* (1988) untersuchten den Bioabbau von Pyridin, Chinolin, und Acridin in einem filtrierten Flußwasser im aeroben Milieu. Dabei zeigte sich, daß Pyridin und Chinolin abgebaut werden, Acridin jedoch nicht. Inkubation von Chinolin mit Acridin hatte keinen Einfluß auf die Abbaurate von Chinolin. Acridin scheint keinen toxischen Effekt auf die Mikroorganismen auszuüben. Die Gesamtabbauzeit nahm zu mit zunehmender Anfangskonzentration (für Pyridin). Die eigentliche Kinetik verlief dabei gleich schnell, aber die Verzögerungsphase war unterschiedlich lang

Wegen der unterschiedlichen Randbedingungen ist eine Vereinheitlichung der Abbauergebnisse aus der Literatur kaum möglich; die Ergebnisse können für eine einzelne Substanz um mehrere Zehnerpotenzen voneinander abweichen, wie den Tabelle 5-4 und Tabelle 5-5 zu

entnehmen ist (vgl. Abbau von Benzo[a]pyren bei Barnsley, 1975 und Herbes, 1981). Ein direkter Vergleich ist demnach ebenfalls kaum statthaft.

**Tabelle 5-6: Mikrobielle Abbaugeschwindigkeitsrate k und Eliminationszeit für 95%igen Abbau bei verschiedenen PAK (nach Thole und Werner, 1988)**

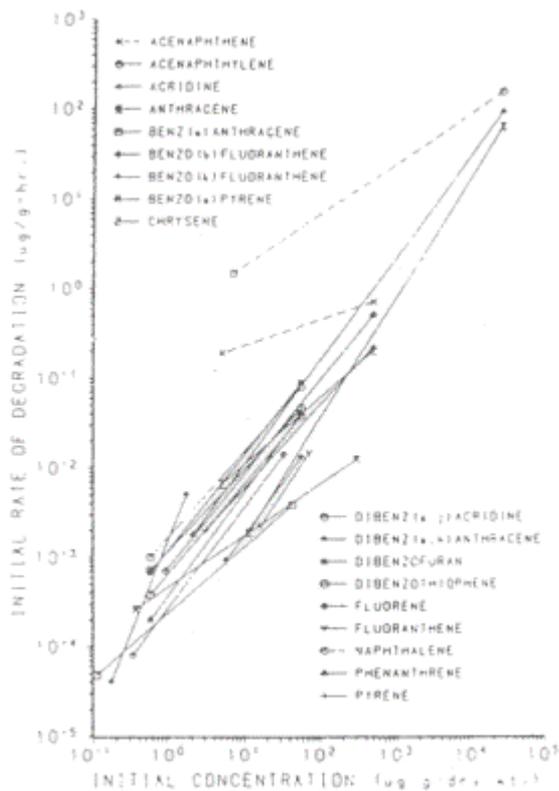
Verbindung	k-Wert (in l/h)	95%- Elimination in Stunden (h) Tagen (d) oder Jahren (a)	Milieu- bedingung	Quelle
Fluoranthren	$1,1 \cdot 10^{-1}$ bis $3,8 \cdot 10^{-1}$	27 bis 8 h	25°C Wasser	Barnsley, 1975
Benzo[a]pyren	$6,0 \cdot 10^{-2}$ bis $1,6 \cdot 10^{-1}$	50 bis 19 h		
Benzol	$1,2 \cdot 10^{-2}$	250 h	25°C Wasser	Meyer et al., 1984
Naphthalin	$1,4 \cdot 10^{-1}$	21 h	12°C	Herbes & Schwall, 1978
Naphthalin	$1,4 \cdot 10^{-1}$	21 h	12°C	Herbes & Schwall, 1978
Anthracen	$2,4 \cdot 10^{-3}$	50 d	Flußsediment	Schwall, 1978
Benz[a]anthracen	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,4 a		
Benzo[a]pyren	$<3 \cdot 10^{-5}$	>10,3 a		
Naphthalin	$7,8 \cdot 10^{-2} / 3,2 \cdot 10^{-3}$	38 h/39 d	21°C Fluß- sediment/	Herbes, 1981
Anthracen	$1,6 \cdot 10^{-2} / 2,0 \cdot 10^{-3}$	8 d/3 d	Fluß- sediment/	
Benz[a]anthracen	$3,3 \cdot 10^{-3} / -$	38 d/-	-wasser	
Benzo[a]pyren	$3,4 \cdot 10^{-4} / -$	133 d/ -		
Naphthalin	$1,0 \cdot 10^{-3}$	125 d	20°C Wasser	Shimp & Pfaender, 1985
Naphthalin	$2,7 \cdot 10^{-3}$	46 d	30°C Meeres- sediment	Bauer & Capone, 1985
Anthracen	$9,3 \cdot 10^{-3}$	134 d	30°C Meeres- sediment	Bauer & Capone, 1985
Benzol	$4,2 \cdot 10^{-1}$	7 h	28°C Wasser	Davis et al., 1981

Tabelle 5-7: **Abbauraten für PAK und verwandte Stoffe (nach Thole und Werner, 1988)**

Verbindung	Abbau in %	Bebrütungs- zeit	Anfangs- konzentration	Bedingungen	Quelle
Phenanthren	50	4 Wochen	2,0 µg/g	Boden,	Groenewegen & Stolp, 1976
Fluoren	44	4 Wochen	0,9 µg/g	Raum-	
Fluoranthen	37	4 Wochen	3,8 µg/g	temperatur	
Pyren	39	4 Wochen	3,1 µg/g		
Benz[a]anthracen	14	4 Wochen	3,5 µg/g		
Chrysen	n.n.	4 Wochen	4,5 µg/g		
Benzo[a]pyren	24	4 Wochen	3,3 µg/g		
Pyren	63-53	4 Wochen	100 mg/l	Wasser,	McKenna & Heath, 1975
Benz[a]anthracen	42-66	4 Wochen	100 mg/l	Raum-	
Benzo[a]pyren	6-62	4 Wochen	100 mg/l	temperatur	
Dibenz[a,h) anthracen	7-67	4 Wochen	100 mg/l		
Benzol	100/100	2-3 Wochen	5/10 mg/l	25°C,	Tabak et al., 1981
Naphthalin	100/100	1/1 Woche	5/10 mg/l	Wasser	
Acenaphthalin	100/100	2/1 Woche/n	5/10 mg/l		
Acenaphtylen	98/93	4/4 Wochen	5/10 mg/l		
Phenanthren	100/100	1/1 Woche	5/10 mg/l		
Anthracen	92/51	4/4 Wochen	5/10 mg/l		
Fluoren	77/45	4/4 Wochen	5/10 mg/l		
Fluoranthen	100/0	3/4 Wochen	5/10 mg/l		
Pyren	100/0	3/4 Wochen	5/10 mg/l		
Benz[a]anthracen	35/23	3/3 Wochen	5/10 mg/l		
Chrysen	59/38	4/4 Wochen	5/10 mg/l		
Benzol	91,5	17 Tage	0,295 mg/l	25°C, Wasser,	Battermann& Werner, 1984
Naphthalin	99,4	17 Tage	2,48 mg/l	Denitrifikation	
Phenanthren	80	4 Wochen	2 mg/l	25°C, Wasser	Sherrill & Sayler, 1980
2-Methyl- naphthalin	16	16 Stunden	k.A.	30°C, Boden	
Phenanthren	77,3	75 Tage	265 µg/g	Boden,	Bossert et al., 1984
Anthracen	80,0		55,6 µg/g	Umgebungs-	
Fluoren	>93,5		77,4 µg/g	temperatur	
Fluoranthen	26,6		19,9 µg/g		
Pyren	n.n.		40,9 µg/g		
Chrysen	11,4		7,9 µg/g		

Benz[a]anthracen	23,4		9,4 µg/g		
Benzo[a]pyren	29,2		7,2 µg/g		
Ölschlamm, 29% Aromaten	45,2	285 Tage	(29% Aromaten)	20°C, Boden	Dibble & Bartha, 1979
versch. Öle	48-90	1 Jahr	-	Boden, Umge- bungstemp.	Raymond et al., 1976
Ölschlamm, Aromaten	57,1	833 Tage	-	Boden, Umgebungs- temperatur	Cansfield & Racz, 1978
Polyaromaten	44,4	833 Tage	-		
Rohöl	max. 38,3	115 Tage	-	Boden, Umge- bungstemp.	Loynachan, 1978

Die folgende Abbildung 5-13 zeigt Abbauraten von PAK. Sie wurden über die Arrheniusgleichung auf 20°C temperaturkorrigiert.



**Abbildung 5-13: Abbauraten von PAK als Funktion der Anfangskonzentration im Boden (Sims und Overcash, 1983).**

Aus Tabelle 5-4 und Tabelle 5-5 sowie Abbildung 5-13 lassen sich Tendenzen in der Abbaugeschwindigkeit verschiedener Substanzen erkennen (Thole und Werner, 1988):

- für jeden PAK steigt die Abbaurrate mit zunehmender Anfangskonzentration;
- mit zunehmender Anzahl an aromatischen Ringen nimmt die Abbaugeschwindigkeit ab;
- bei Verbindungen mit drei Ringen ist keine eindeutige Bevorzugung im Abbau einer Verbindung zu erkennen;
- bei Verbindungen mit vier und mehr Ringen sind Benzo[a]pyren und Chrysen schlechter abbaubar als beispielsweise Pyren;
- bei Verbindungen mit 5 kondensierten aromatischen Ringen konnte kein Abbau beobachtet werden; allerdings bestehen bisher auch kaum Untersuchungen zu ihrem Abbau.

Diese Tendenzen beruhen allerdings auf Laborversuchen, die keine verlässlichen Vorhersagen für die Dauer von Sanierungsmaßnahmen im Großmaßstab und im Freiland treffen können (Thole und Werner, 1988).

### 5.2.3.5 Abbau von PAK durch definierte Bakterien

Folgende Bakteriengattungen besitzen Stämme, die in der Lage sind, PAK oxidativ abzubauen (Alef, 1994b):

<i>Aeromonas</i>	<i>Agmenellum</i>	<i>Alcaligenes</i>	<i>Arthrobacter</i>	<i>Bacillus</i>
<i>Beijerinckia</i>	<i>Corynebacterium</i>	<i>Flavobacterium</i>	<i>Micrococcus</i>	<i>Mycobacterium</i>
<i>Nocardia</i>	<i>Oscillatoria</i>	<i>Pseudomonas</i>		

Angaben über zahlreiche Abbauprobversuche, in denen Mikroorganismen in Reinkultur oder Mischkultur PAK zersetzten, finden sich - nebst den für großtechnische Sanierungen relevanten Versuchsbedingungen - bei DGMK (1991, Anhang Seite 47-71) und bei DECHEMA (1994). Mineralisierung bezeichnet dabei den teilweisen oder vollständigen Abbau organischer Moleküle zu Kohlendioxid und Wasser unter Bildung von Biomasse (DECHEMA, 1994). Abbau bezeichnet die mikrobiell bedingte Abnahme des Ausgangssubstrates. Dabei bleibt offen, ob der Stoff mineralisiert oder in organische Metaboliten transformiert wurde (DECHEMA, 1994).

Bei alkylsubstituierten Aromaten sind - abhängig von der Position der ersten Oxidation - zwei Wege des oxidativen Abbaus möglich:

1. Der oxidative Angriff am aromatischen Ring führt zur Bildung von Alkylcatecholen, die der Ringspaltung unterliegen (Abbildung 5-14).
2. Die Oxidation des Alkylsubstituenten bringt aromatische Carboxylsäuren hervor, welche zu dihydroxylierten Ringspaltungssubstraten oxidiert werden (Abbildung 5-1).

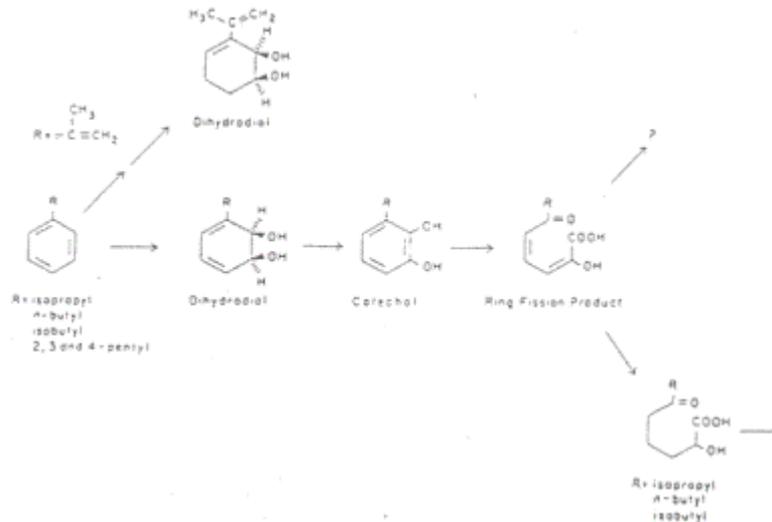


Abbildung 5-14: Abbau von Alkylbenzolen durch Pseudomonaden (Gibson und Subramanian, 1984)

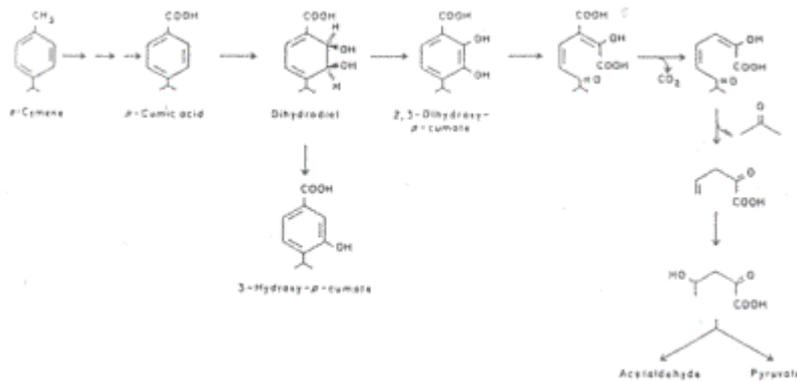
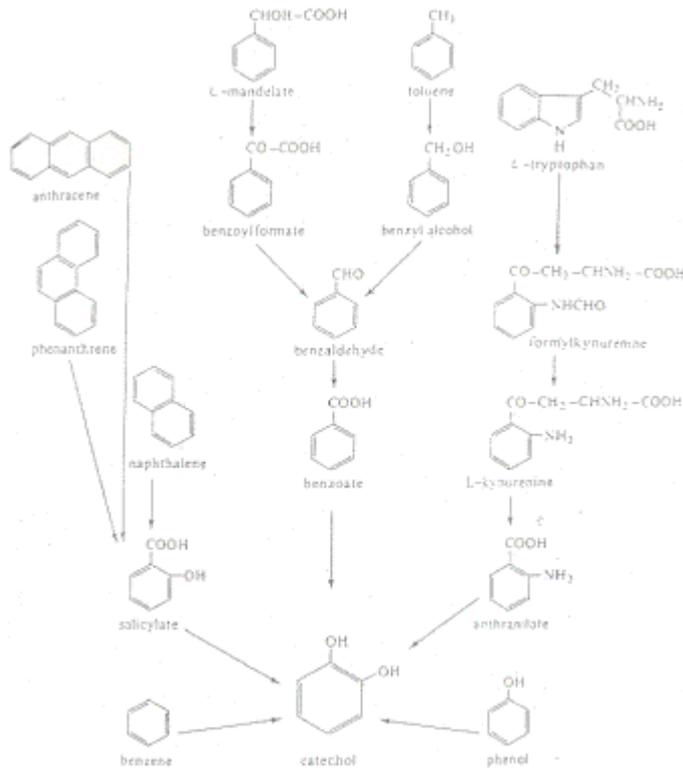


Abbildung 5-15: Abbau von Alkylbenzolen durch Oxidation zu Carboxylsäuren (Abbau von *p*-Cymol durch *Pseudomonas putida*) (Gibson und Subramanian, 1984)

Catechole stellen dabei einen Konvergenzpunkt bei biologischen Transformationen zahlreicher aromatischer Verbindungen dar (Abbildung 5-16)



**Abbildung 5-16: Aromatische Verbindungen, die über konvergierende Abbauege zu Catechol umgesetzt werden (Gottschalk, 1985)**

Die quantitative Bestimmung vorhandener PAK-abbauender Mikroorganismen wird beschrieben in Alef (1994b). Die Methode beruht auf der Herstellung einer Bodensuspension in einer isotonischen Lösung. Die verdünnte Bodensuspension wird auf einem Mineralölmedium ausgebracht, das Anthracenöl als C-Quelle enthält.

PAK sind aus kondensierten Benzolringen aufgebaut. Es ist daher nicht überraschend, daß sie anfänglich mit den gleichen Schritten wie Benzol abgebaut werden. Der weitere Abbau erfolgt über sukzessive Oxidation und Auflösung des Ringsystems. Naphthalin wird von *Pseudomonas* zu *cis*-1,2-Dihydroxy-1,2-Dihydronaphthalin, 1,2-Dihydronaphthalin, Salicylaldehyd, Salicylsäure und schließlich Catechol metabolisiert (Abbildung 5-16).

Der erste Schritt im oxidativen Abbau von Benzol erfolgt durch Hydroxylierung des Ringes. Prokaryonten verwenden eine Dioxygenase, die zwei Sauerstoffatome gleichzeitig in den Ring einführt. Für dieses Enzym ist molekularer Sauerstoff als Substrat notwendig. Die Hydroxylierung stellt für den weiteren Abbau einen Aktivierungsschritt dar.

Das resultierende Zwischenprodukt ist ein *cis*-1,2-Dihydroxy-1,2-dihydrobenzol, das enzymatisch zwei H-Atome verliert, und so zu einem 1,2-Dihydroxybenzol (Catechol, Brenzcatechin) umgebaut wird. Die stereospezifische Natur des *cis*-Zwischenprodukts konnte bisher bei allen getesteten Bakterien nachgewiesen werden.

### 5.2.3.5.1 Aerober Abbau

Durch oxidative Ringspaltung und die Umwandlung der entstehenden Carbonsäure-Verbindungen sind manche Mikroorganismen in der Lage, ihren Kohlenstoff- und Energiebedarf zu decken. Der mikrobielle Abbau von PAK in Rein- und Mischkulturen ist bisher nur für einige niedermolekulare PAK (Naphthalin, Anthracen, Fluoranthren, Phenanthren) beschrieben worden (DGMK, 1991, Alef, 1994b). Auch für Fluoren, Pyren und Chrysen konnte eine vollständige Mineralisation durch Reinkulturen nachgewiesen werden; aus dem Stoffwechselweg sind jedoch bisher nur einige Intermediärprodukte bekannt (DGMK, 1991). Der Abbau höherkondensierter Aromaten wurde bisher nur in Mischkulturen beobachtet (Alef, 1994b); in Reinkulturen ließ sich lediglich dann primäre Oxidation zu entsprechenden Dihydrodiolen nachweisen, wenn ein anderes Wachstumssubstrat zugegen war (DGMK, 1991).

Viele Dihydroxyverbindungen konnten als Substrate für Ringspaltungs-Dioxygenasen identifiziert werden (Abbildung 5-17).



**Abbildung 5-17:** Beispiele für Dihydroxyverbindungen, die als Substrat für Dioxygenasen dienen

Bei *ortho*-stehenden Hydroxygruppen kann die Ringspaltung entweder zwischen ihnen (*ortho*-Spaltung), oder neben einer Hydroxygruppe stattfinden (*meta*-Spaltung). *Ortho*-Spaltung von Catechol führt zur Bildung von 3-Ketoadipinsäure. Substituierte Catechole werden analog metabolisiert, wobei der Substituent während des Abbauewegs entfernt wird, so daß die Wege von Catechol und z.B. Protocatechuat konvergieren (Abbildung 5-18).

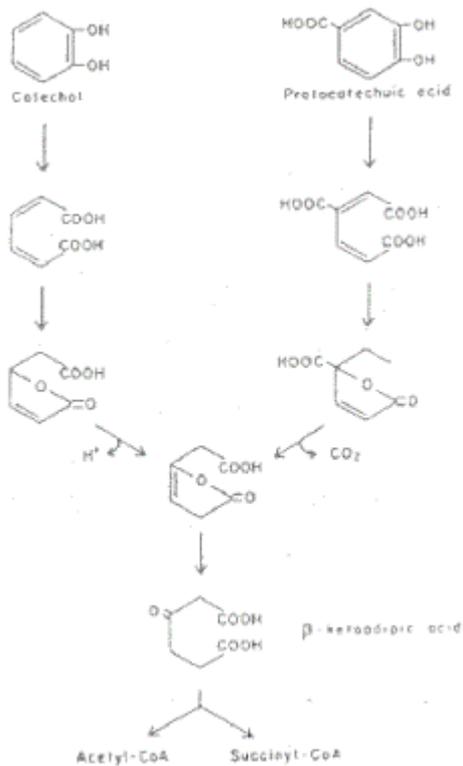


Abbildung 5-18:  $\beta$ -Keto adipat-Weg beim Abbau von Protocatechusäure und Catechol

Fluoren wird durch *Pseudomonas vesicularis* zu 1,2-Dihydroxyinden umgewandelt, *Alcaligenes eutrophus* metabolisiert Fluoranthen über Acenaphthenon. Versuche mit *Pseudomonas paucimobilis* zeigten, daß auf Fluoranthen gewachsene Zellen auch gegenüber anderen PAK - 2,3-Dimethylnaphthalin, Anthracen, Fluoren, Naphthalin, Phenanthren - aktiver sind (DGMK, 1991). Daraus wurde geschlossen, daß auch andere organische Substanzen, die bisher aufgrund von spezifischen strukturellen Eigenschaften oder mangelnder Wasserlöslichkeit nicht als geeignete Wachstumssubstrate betrachtet wurden, von neuen abbauenden Enzymsystemen als C- und Energiequellen genutzt werden können (Mueller *et al.*, 1990). Pyren wird durch *Mycobacterium sp.* über 4-Hydroxyperinaphthenon als Hauptmetabolit abgebaut (DGMK, 1991).

Eine Übersicht über den Abbau niedermolekularer PAK durch Bakterien gibt Abbildung 5-19:

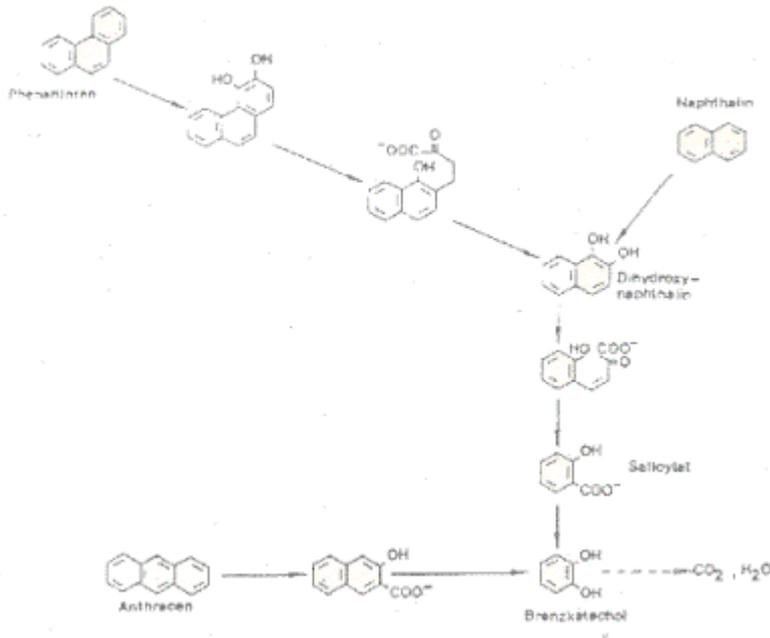


Abbildung 5-19: Abbau niedermolekularer PAK (Rehm, 1988)

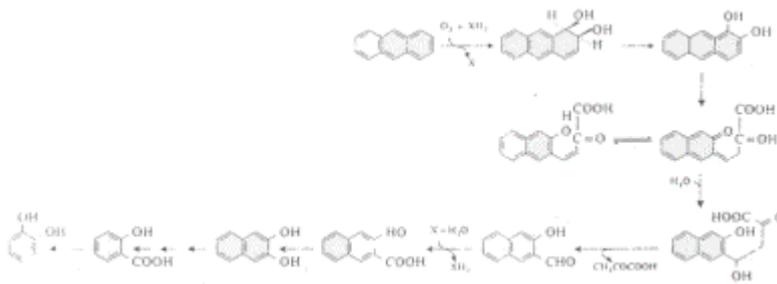
Für höhermolekulare PAK wie Benz[a]anthracen und Benzo[a]pyren wurden lediglich primäre Oxidationen zu entsprechenden Dihydrodiolen in Gegenwart eines anderen Wachstumssubstrats beobachtet. Die Transformation von Benzo[a]pyren durch *Pseudomonas NCIB 9816* und *Beijerinikia sp.* ist beschrieben; als Oxidationsprodukte wurden *cis*-7,8-Dihydroxy-7,8-Dihydrobenzo[a]pyren und *cis*-9,10-Dihydroxy-9,10-dihydrobenzo[a]pyren identifiziert (DGMK, 1991).

#### 5.2.3.5.1.1 Aerober Abbau von Anthracen

Beim aeroben Anthracenabbau entstehen als Metaboliten *cis*- und *trans*-1,2-Dihydroxy-1,2-Dihydroanthracen. Desweiteren wurden 2-Hydroxy-3-Naphthoat, Salicylat und Catechol beschrieben (DGMK, 1991). Der Abbau erfolgt offenbar nach den gleichen Reaktionsprinzipien wie der Metabolismus von Naphthalin und Phenanthren: Über eine Oxidation entsteht Dihydroxyanthracen; es folgen Ringspaltung, Hydratation und Pyruvatabspaltung (Abbildung 5-) (DGMK, 1991). Die Oxidation von 2-Hydroxy-3-naphthaldehyd führt zu 2-Hydroxy-3-Naphthonsäure; deren weitere Umsetzung scheint bisher noch nicht bekannt zu sein.

Die im Vergleich zu Phenanthren und Naphthalin niedrige Wasserlöslichkeit wird für die geringe Zahl von Anthracen-zersetzenden Bakterien verantwortlich gemacht (DGMK, 1991).

Eine vollständige Mineralisation niedermolekularer PAK - z.B. Naphthalin, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren - findet sowohl in mikrobiellen Reinkulturen von Bakterien als auch in Mischkulturen statt. Der Abbauweg für Anthracen ist im folgenden exemplarisch dargestellt (Abbildung 5-20).



**Abbildung 5-20: Abbau von Anthracen durch Bakterien (Alef, 1994b)**

Die Ringspaltung erfolgt mit Hilfe einer Dioxygenase und einer Dehydrogenase. Dabei werden zwei Sauerstoffatome in den Ring eingeführt. Unter Beteiligung einer Aldolase wird anschließend Pyruvat abgespalten. Der entstandene Aldehyd kann dann mit Hilfe einer weiteren Dehydrogenase zur entsprechenden Säure oxidiert und anschließend durch Decarboxylierung vollständig mineralisiert werden. Schließlich mündet der PAK-Abbau in einen der für einfache Aromaten beschriebenen Abbauewege. Der Abbau von 4-Ring-PAK scheint ebenfalls unter Beteiligung einer Dioxygenase zu erfolgen (Alef, 1994b).

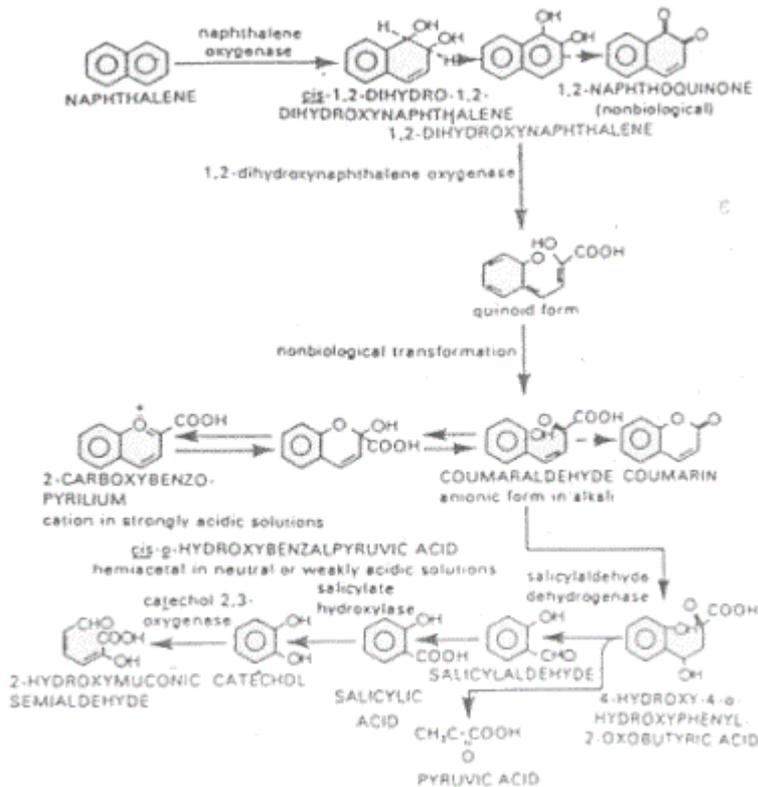
#### 5.2.3.5.1.2 Aerober Abbau von Naphthalin

Der mikrobielle Abbau von Naphthalin wird bereits seit ca. 70 Jahren untersucht (DGMK, 1991). In zahlreichen Labor- und Feldversuchen konnte dabei sowohl aerober als auch anaerober Abbau von Naphthalin unter denitrifizierenden Bedingungen nachgewiesen werden, wobei Konzentrationsabnahmen bis zu 99% auftraten (DGMK, 1991).

Die aerobe Mineralisation in Sedimentproben ist deutlich abhängig von der Umgebungstemperatur, vom Sauerstoffgehalt im gasförmigen Überstand (10-40% Sauerstoff) und der Präadaptation der Mikroorganismen. Die durchschnittlichen Mineralisationsraten lagen bei adaptierten Stämmen um 0,5 - 1,2% über denen von nicht-adaptierten Stämmen. Die Abbauraten wurden mit Hilfe von <sup>14</sup>C-markiertem Naphthalin an Wasser- und Sedimentproben als 0,4 mg/(l \* d) ermittelt. Die Naphthalin-abbauenden Stämme gehören dabei überwiegend den Gattungen *Pseudomonas* und *Vibrio* an (DGMK, 1991).

Der erste Schritt des mikrobiellen Naphthalinabbaus erfolgt in der Reaktion zu *cis*-1,2-Dihydroxy-1,2-Dihydronaphthalin als Zwischenstufe (DGMK, 1991). Er wird katalysiert von einem Multienzymkomplex einer stereospezifischen Naphthalin-Dioxygenase, die aus Flavoproteinen, Eisen-Schwefel-Ferredoxinen und Eisen-Schwefel-Proteinen besteht (DGMK, 1991). Das *cis*-Hydrodiol wird durch eine weitere Dioxygenase zu 1,2-Dihydroxynaphthalin oxidiert (DGMK, 1991). Nach oxidativer Ringspaltung liegt *cis*-*o*-Hydroxybenzalbrenztraubensäure vor. Unter Abspaltung von Brenztraubensäure wird diese mit Hilfe einer Aldolase in Salicylaldehyd verwandelt (DGMK, 1991).

Eine NAD-spezifische Dehydrogenase kann den Aldehyd zu Salicylsäure oxidieren, aus der durch oxidative Decarboxylierung Catechol entsteht, das als Substrat für die Spaltung des aromatischen Rings dient (DGMK, 1991). Als weiteres Abbauprodukt der Salicylsäure wird Gentsinsäure vermutet, die ebenfalls nach Ringspaltung weiter metabolisiert werden kann. Damit kann der Anschluß an den bekannten Abbauweg von aromatischen Verbindungen über oxidative Ringspaltung hergestellt werden, über den Naphthalin vollständig mineralisiert werden kann (Abbildung 5-21) (DGMK, 1991).

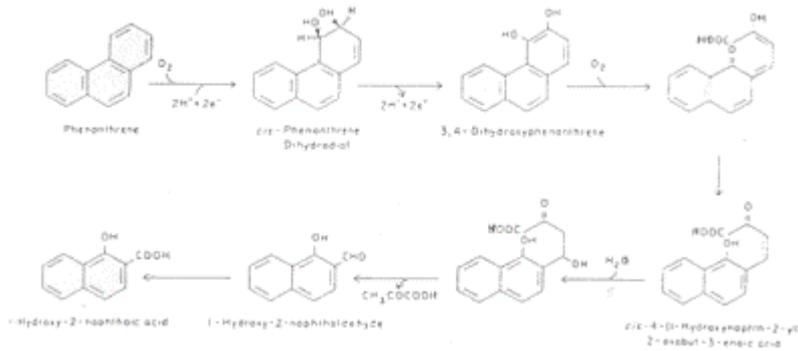


**Abbildung 5-21:** Abbauweg von Naphthalin durch *Pseudomonas spp.* Gestrichelte Linien bezeichnen vermutete Schritte (Rockkind *et al.*, 1986)

#### 5.2.3.5.1.3 Aerober Abbau von Phenanthren

Der Phenanthrenabbau erfolgt ebenfalls über eine Dioxygenierung zu einem *cis*-Dihydrodiol, wobei das 3,4-Dihydrodiol als erstes Zwischenprodukt des Phenanthrenabbaus bezeichnet wird (Abbildung 5-22). Die geringe Menge des Isomeren 1,2-Dihydrodiol wird auf eine geringe Spezifität des Dihydrogenaseenzym zurückgeführt (DGMK, 1991).

Gibson und Subramanian (1984) schlagen als Abbauweg durch Pseudomonaden nach Evans *et al.* (1965) eine Dehydrogenierung zu 3,4-Dihydroxyphenanthren vor. Nach oxidativer Ringspaltung und Hydratisierung wird Pyruvat abgespalten und der Aldehyd zu 1-Hydroxy-2-naphthonsäure aufoxydiert. Nach oxidativer Decarboxylierung zu 1,2-Dihydroxynaphthalin kann das Zwischenprodukt weiter wie Naphthalin metabolisiert werden.



**Abbildung 5-22:** Reaktionsweg der Oxidation von Phenanthren zu 1-Hydroxy-2-Naphthonsäure (Gibson und Subramanian, 1984)

Ausgehend von der 1-Hydroxy-2-Naphthonsäure wird für verschiedene Arten der Gattungen *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* und *Vibrio* ein alternativer Abbauweg vorgeschlagen (vgl. Abbildung 5-25, Cerniglia, 1984). Dabei findet eine oxidative Umsetzung der 1-Hydroxy-2-Naphthonsäure zu *ortho*-Phthalsäure statt. Daher läuft der weitere Abbau über eine Ringspaltung, Hydratation und Aldolspaltung zu Carboxybenzaldehyd und Phthalsäure. Diese wird weiter oxidiert zu Protocatechusäure, welche den Anschluß bildet zum Metabolismus einkerniger Aromaten (Abbildung 5-23). Eine genauere Darstellung des Phenanthrenabbaus durch Bakterien der Gattungen *Pseudomonas* im Vergleich zu *Aeromonas* zeigt Abbildung 5-24.

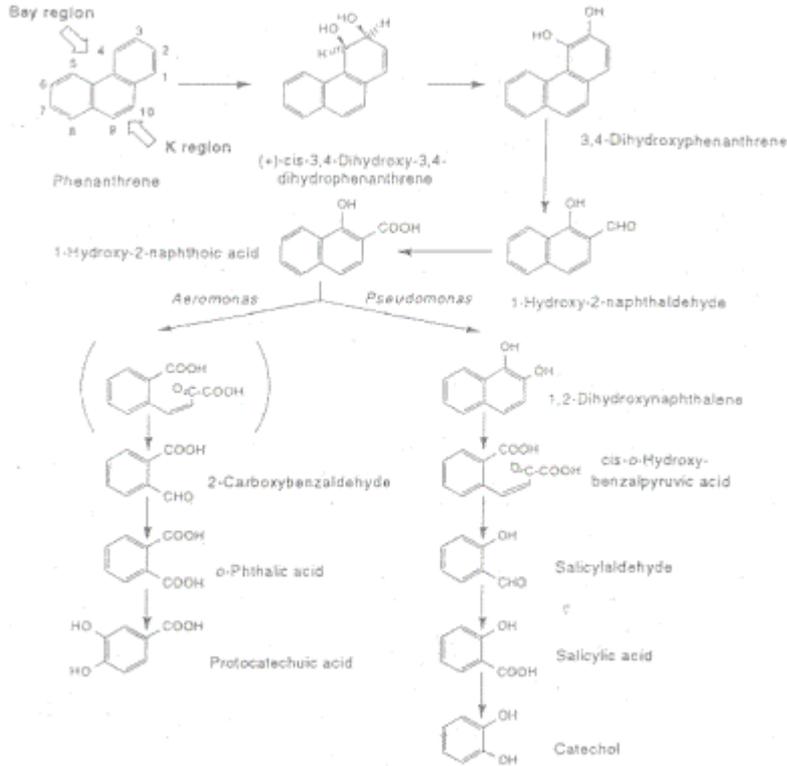


Abbildung 5-23: Reaktionsweg des Phenanthrenabbaus nach Kiyohara und Evans für *Aeromonas* und *Pseudomonas* (Cerniglia, 1984)

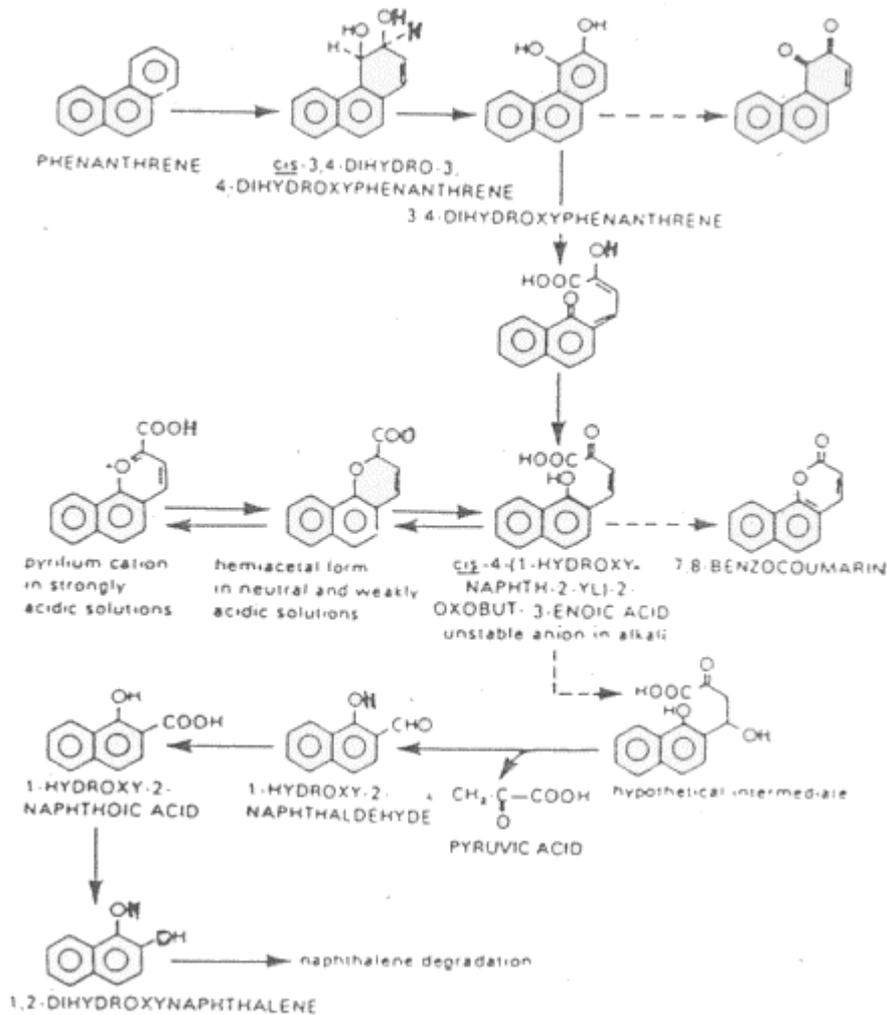


Abbildung 5-24: Abbauweg von Phenanthren durch *Pseudomonas* spp.. Gestrichelte Linien bezeichnen vermutete Schritte (Rockkind et al. 1986)

#### 5.2.3.5.1.4 Aerober Abbau von Benz[a]anthracen

Bei der Umsetzung von Benz[a]anthracen durch *Beijerinckia* entstehen als Oxidationsprodukte *cis*-1,2-Dihydroxy-1,2-dihydrobenz[a]anthracen, *cis*-8,9-Dihydroxy-8,9-dihydrobenz[a]anthracen, *cis*-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrobenz[a]anthracen und *cis*-5,6-Dihydroxy-5,6-dihydrobenz[a]anthracen (Abbildung 5-25).

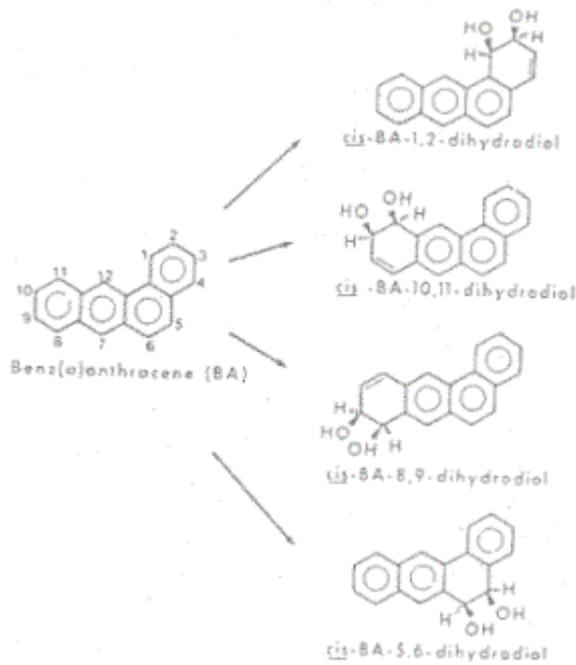


Abbildung 5-25: Transformation von Benz[a]anthracen durch *Beijerinckia* (Cerniglia, 1984)

#### 5.2.3.5.1.5 Aerobes Abbau von Benzo[a]pyren

Abbildung 5-26 gibt einen Überblick über die Transformationsreaktionen von Benzo[a]pyren beim Abbau durch *Beijerinckia*:

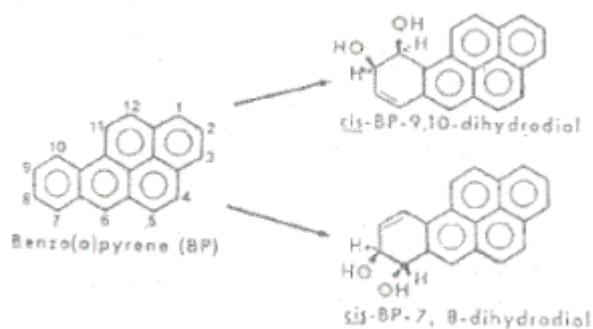


Abbildung 5-26: Transformation von Benzo[a]pyren durch *Beijerinckia* (Cerniglia, 1984)

#### 5.2.3.5.2 Anaerobes Abbau

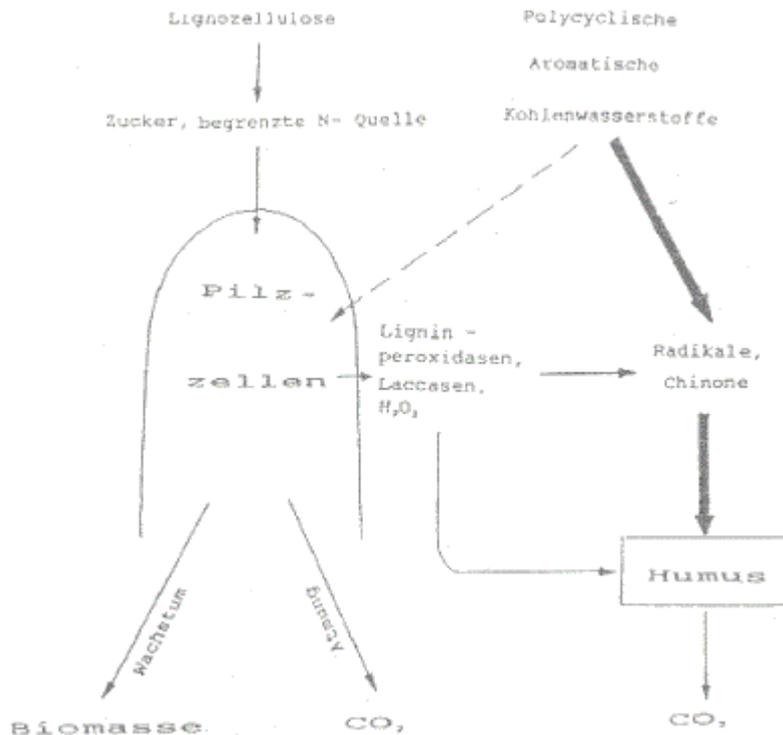
Mikrobieller Abbau von PAK ist offenbar nur unter aeroben Bedingungen durch oxidative Spaltung der Ringsysteme möglich; unter anaeroben Bedingungen werden PAK für praktisch nicht abbaubar (persistent) gehalten (Alef, 1994b).

Lediglich für Naphthalin und Methylnaphthalin konnte bisher eine Verwertung unter anaeroben Bedingungen beschrieben werden (DGMK, 1991).

### **5.2.3.6 Abbau von PAK durch definierte Hefen und Pilze**

Die Mechanismen, mit Hilfe derer Hefen und Pilze aromatische Verbindungen abbauen, sind analog zu denen von Säugetieren. Der PAK-Abbau durch Mikroorganismen erfolgt in der Regel chemoorganoheterotroph, wobei der für den Zellaufbau benötigte Kohlenstoff und die für den Stoffwechsel benötigte Energie aus der Oxidation der organischen Substanzen gewonnen wird (Lehninger, 1979). Während ein Teil der Abbauprodukte in die Umgebung abgegeben wird, trägt der andere Teil zur Vermehrung der Biomasse bei. Bei einer kompletten Verwertung unter aeroben Bedingungen werden die Substanzen vollständig in Biomasse, Kohlendioxid und Wasser überführt. Dabei hängt die Abbaubarkeit sehr stark von der chemischen Struktur der Verbindung ab. So sind substituierte PAK in der Regel schwerer abbaubar als die substituentenfreie Verbindung (Thole und Werner, 1988).

Während einige Bakterien in der Lage sind, PAK als alleinige Kohlenstoffquelle metabolisch zu nutzen, transformieren Pilze diese Substanzen stets cometabolisch. Sie benötigen also zusätzliche Substratbeimengungen (z.B. Zucker), aus welchen sie Kohlenstoff und Energie gewinnen (Alef, 1994b). Die Abbaureaktion kommt nach der primären Oxidation mit Hilfe einer Monooxygenase meist sehr schnell zum Erliegen. Die dabei entstehenden Metaboliten - bei niedermolekularen PAK i.d.R. Arenoxide, die durch Hydratisierung zu trans-Dihydrodiolen oder durch Isomerisierung zu Phenolen umgesetzt werden (DGMK, 1991) - können sowohl in Reinkultur, als auch im Boden akkumulieren (Alef, 1994b). Cometabolischer Abbau von vier oder mehr kondensierten Ringen wurde bisher allerdings noch nicht ausreichend erforscht, um über den Ablauf genauere Aussagen machen zu können (Alef, 1994b). Einen schematischen Überblick über den cometabolischen Abbau von PAK gibt die folgende Abbildung 5-27



**Abbildung 5-27:** Cometabolismus von PAK durch das lignolytische System der Weißfäulepilze (Fritsche, 1993)

Allerdings sind neben der bereits länger bekannten Laccase auch die Ligninperoxidase und die Mangan-abhängige Peroxidase als extrazelluläre Enzyme in der Lage, unter anderem polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als drei aromatischen Ringen zu metabolisieren (Fritsche, 1993). Diese Enzyme sind in der Lage, die sehr komplexen Ligninstrukturen zu zerlegen (Schies, 1993). Die Pilze scheiden diese relativ unspezifisch auf viele aromatische Systeme wirkenden Enzyme und Wasserstoffperoxid aus, die einen oxidativen Abbau über Radikalbildung katalysieren (Schies, 1993, Fritsche, 1993). Die PAK werden dadurch in Chinone überführt, die im Boden vermutlich mit der Humussubstanz reagieren (Fritsche, 1993).

May *et al.* (1997) weisen jedoch in einer anwendungsorientierten neueren Arbeit nach, daß Chinone des Benzo[a]pyrens auch ohne die Gegenwart von Bodensubstrat polymerisieren, was einer Entgiftung der Ausgangssubstanz gleichkommt. Diese Autoren bauen damit auf eine Reihe von frühen mechanistischen Studien auf, in denen v.d. Trenck und Sandermann bei Pflanzen die Prävalenz dieses Entgiftungsweges über Radikalreaktionen und letztendliche Polymerisation für Benzo[a]pyren sowie für chlorierte Aniline bereits um das Jahr 1980 aufzeigten (v.d. Trenck *et al.*, 1981, v.d. Trenck und Sandermann, 1981, 1980 und 1978).

Da die Enzyme offenbar sehr unspezifisch wirken, kann eine einzige Pilzart oft zahlreiche organische Substanzen zerlegen, siehe z.B. *Phanerochaete chrysosporium* (Schies, 1993, Strässner, 1990).

Weißfäulepilze sind in der Lage, PAK über eine unspezifische radikalische PAK-Oxidation abzubauen. Diese Fähigkeit ist korrelierbar zum Ligninabbau. Offenbar werden also beide Abbauprozesse über dasselbe Enzymsystem der Ligninasen katalysiert. Die Ligninasen wir-

ken wie Peroxydasen und sind damit substratunspezifisch. Der Mechanismus kann bei einer Vielzahl von Schadstoffen vorliegen, wobei die entstehenden Metaboliten nur schwer vorher-sagbar sind (Alef, 1994b).

**Tabelle 5-6: Organische Verbindungen, die von *Phanerochaete chrysosporium* abgebaut werden (nach Strässner, 1990)**

Aromatische Verbindungen:

Catechol	3-Methylcatechol
4-Methylcatechol	3,4-Dimethylcatechol
Curcumin	Benzoessäure
2,4-Dihydroxybenzoessäure	2,6-Dihydroxybenzoessäure
2,5-Gentisinsäure	Gallussäure
Pyrogallol	Vanillinsäure
Isovanillinsäure	Syringasäure
3',4'-Dihydroxyacetylbenzol	2',3',4'-Trihydroxyacetylbenzol
2'-OH-3'-Methoxyacetylbenzol	4'-OH-3'-Methoxyacetylbenzol
2',3'-Dihydroxy-4'-Methoxyacetylbenzol	Guajacol
7-Hydroxycoumarin	7-Hydroxy-4-methylcoumarin
6,7-Dihydroxy-4-methylcoumarin	6,7-Dihydroxycoumarin
Ferulasäure	4-Hydroxy-3-methoxyphenyllessigsäure
4-Hydroxy-3-methoxyphenylmandelsäure	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd
Vanillin und Vanillinalkohol	Vertylaldehyd
Veratrumaldehyd	Protocatechusäure
Acetoguaiacone	

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe:

Benzo[a]pyren	Pyren
Perylen	Benz[a]anthracen
Anthracen	

Chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe:

4-Chlorbenzoessäure	Dichlorbenzoessäure (Isomer unbekannt)
3-Chloranilin	3,4-Dichloranilin
5-Chlorvanillin	6-Chlorvanillin
4,6-Dichlorvanillin	Trichlorguaiaacol

4,5,6-Trichlorguaiacol	4,5,6-Triguaiacol
Tetrachlorguaiacol	2,4,6-Trichlorphenol
DDT	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
3,4,3',4'-Tetrachlorbiphenyl	2,4,5,2',4',5'-Hexachlorbiphenyl
Aroclor 1254	

### Biopolymere

Lignin	Cellulose
Kraft-Lignin	3-Chloranilin
3,4-Dichloranilin-Lignin, konjugiert	

Im Gegensatz zu Bakterien verwenden Pilze eine Monooxygenase, die ein Sauerstoffatom an den Benzolring anfügt, während das andere zu Wasser umgesetzt wird. Das resultierende Zwischenprodukt ist ein Epoxid, das zu einem *trans*-1,2-Dihydro-1,2-dihydroxy-Aromat und schließlich zu einem 1,2-Dihydroxy-Aromat wird. Alternativ hierzu kann das Epoxid auch zu einem Phenol isomerisieren. Der Hauptmetabolit von Naphthalin durch *Cunninghamella elegans* ist 1-Naphthol.

Generell fehlen den Hefen und Pilzen viele der ringspaltenden Dioxygenasen der Bakterien. Falls eine Ringspaltung stattfindet, dann oft ausschließlich über den *ortho*-Weg.

Die Oxidation polycyclischer Aromaten ist vor allem bei Gattungen der Zygomyceten und mehreren Gattungen der Ascomyceten vertreten (DGMK, 1991). Folgende Pilzgattungen besitzen Stämme, die PAK oxidativ abbauen können (Alef, 1994b):

- Aspergillus,
- Chrysosporium,
- Cunninghamella,
- Neurospora,
- Phanerochaete,
- Saccharomyces,
- Selenastrum.

Bei *Cunninghamella bainieri* konnten als Oxidationsprodukte von Naphthalin auch *trans*-1,2-Dihydroxy-1,2-dihydronaphthalin und 1- und 2-Naphthol nachgewiesen werden. Zahlreiche Untersuchungen deuten auch darauf hin, daß die Oxidation zum Arenoxid durch eine Monooxygenase vom Typ des Cytochrom P-450 katalysiert wird. Der Naphthalinabbau konnte für 47 Arten der Ordnung *Mucorales* nachgewiesen werden (DGMK, 1991).

Eine Reihe von höhermolekularen PAK kann von Weißfäulepilzen der Art *Phanerochaete chrysosporium* über das Ligninabbausystem der Pilze angegriffen werden (DGMK, 1991). Weißfäulepilze könnten gezielt gefördert werden, indem ihnen polysaccharidreiche Co-substrate, wie beispielsweise Strohhäcksel, Sägespäne) zur Verfügung gestellt werden. Die anfängliche Oxydation der Aromaten wird durch Ligninasen gefördert; auch Dibenzodioxine und Chlordibenzodioxine werden von Ligninasen oxidiert.

In vielen Fällen konnte der Abbaumechanismus noch nicht geklärt werden. Nach Aussagen von Aust (1993) gibt es Weißfäulepilze, die in der Lage sind, sowohl Lignin abzubauen, als auch eine ganze Anzahl von ansonsten sehr persistenten organischen Substanzen zu zerlegen. Offenbar existieren dabei extrazelluläre Mechanismen, die die Toxizität der Chemikalien reduzieren. Zudem scheint es Mechanismen zu geben, die bereits sehr hoch oxidierte Substanzen weiter oxidieren können, wie beispielsweise DDT oder chlorierte Phenole.

Die entstehenden Zwischenprodukte besitzen eine ähnliche Grundstruktur wie die ursprünglichen Substanzen. Sie können daher wie einiger dieser kanzerogen bzw. mutagen wirken. Daher ist es wichtig, über Entstehung und Anreicherung dieser Zwischenprodukte Aussagen zu treffen. So wurden beim Abbau von Benzo[a]pyren und Benz[a]anthracen durch den Pilz *Cunninghamella elegans* Zwischenprodukte gebildet, die gegenüber der Ursprungssubstanz bei Mäusen eine zehn- bis zwanzigfach erhöhte Hautkrebsaktivität aufwiesen (Cernigla, 1982). Hingegen wurde beim Abbau von Öl in Boden nach dem Ames-Test eine Abnahme der mutagenen Aktivität beobachtet, die direkt mit der Abbaurate von Benzo[a]pyren korrelierte (Wong *et al.*, 1981).

Zu berücksichtigen sind bei einer Beurteilung auch Wechselwirkungen der verschiedenen Substanzen untereinander. So ergab das Animpfen von gesiebttem sandigem Boden mit Weißfäulepilzen folgende Beobachtungen (Tabelle 5-7):

**Tabelle 5-8: Biologischer Abbau von PAK in einer gesiebten, sandigen Bodenprobe unter Beimischung von 20 Gew.% Stroh-Pilzsubstrat zum Ausgangsboden; Konzentrationen in mg/kg Boden-Trockensubstanz (nach Schies, 1993)**

PAK	Konzentration im Boden zu Beginn	Konzentration im Boden nach 5 Wochen	Konzentration im Boden nach 15 Wochen	Konzentration im Boden nach 26 Wochen
Naphthalin	n.n.	n.n.	1,7	n.n.
Acenaphthen	103	22	< 1,3	1,8
Fluoren	186	24	6,7	k.A.
Phenanthren	906	12	< 0,7	1,5
Anthracen	99	8,9	5,3	0,7
Fluoranthen	238	199	87	3,0
Pyren	196	125	62	3,4
Benz[a]anthracen	50	28	19	0,9
Chrysen	27	20	16	0,6
Benzo[b]fluoranthen	16	11	12	0,3
Benzo[k]fluoranthen	12	6,9	5,8	0,2
Benzo[a]pyren	n.n.	n.n.	6,0	n.n.
Dibenz[ah]anthracen	n.n.	n.n.	3,6	n.n.
Benzo[g,hi]perylen	n.n.	n.n.	14,8	n.n.
Indeno[1,2,3-cd]pyren	n.n.	n.n.	4,4	n.n.
<b>Summe PAK</b>	<b>1833</b>	<b>464,7</b>	<b>&lt; 246,3</b>	<b>12,8</b>

Legende:

n.n. = nicht nachweisbar, k.A. = keine Angaben

Angaben über andere Mikroorganismen werden nicht gemacht

Das vorübergehende Ansteigen der Konzentration einiger PAK ist einerseits durch inhomogene Proben, andererseits durch Abbauprodukte anderer PAK erklärbar. Vergleichbare Ergebnisse wurden durch Animpfen von schluffreichem Boden erzielt (Schies, 1993).

### 5.2.3.7 Abbau von PAK in Mischpopulationen

Nur für Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Fluoren, Fluoranthren, Chrysen und Pyren konnten bisher Reinkulturen isoliert werden, die diese PAK mineralisieren können (DGMK, 1991). Während einzelne Arten u.U. nicht in der Lage sind, PAK zu metabolisieren, werden in Mischkulturen beachtliche Abbauerfolge beobachtet. Allerdings ist eine vollständige Metabolisierung von Substratgemischen *in vitro* schwerer zu erreichen als der Abbau von definierten Einzelsubstanzen. Er erfolgt auch in der Regel nur in Mischkulturen von Mikroorganismen mit unterschiedlichsten Stoffwechselleistungen (DGMK, 1991).

Die Abbauraten von einzelnen PAK stehen dabei in Zusammenhang mit dem Molekulargewicht und dem Aromatisierungsgrad: In einem sequenziellen Abbau erfolgt bevorzugt die weniger kondensierter aromatischer Systeme (Abbaubarkeit zweikernige > dreikernige > vierkernige Aromaten; DGMK, 1991).

Die vielfach genannten Gesamtabbauraten von 80-100% wurden häufig für Mischungen mit geringen Anteilen an hochmolekularen PAK beobachtet. Dabei finden sich kaum Angaben zur Persistenz und Toxizität der Restkontamination (DGMK, 1991). Die Gesamtabbauraten hängen ferner stark von der Bodenbeschaffenheit ab: In gut durchlüfteten Sandböden werden wesentlich höhere Abbauraten erzielt als in bindigen Schluff- und Tonböden (DGMK, 1991).

### 5.2.4 Bewertung und Ausblick

Die Reduzierung von PAK-Kontaminationen können nicht ohne weiteres vollständig auf die mikrobielle Zersetzung zurückgeführt werden: Umfassende Massenbilanzen, welche Ausgaseffekte, die Bildung flüchtiger Umwandlungsprodukte, die Anreicherung von Metaboliten im Boden und den Einbau in mikrobielle Biomasse zuverlässig erfassen, sind notwendig, um den Bioabbau von PAK im Boden eindeutig zu charakterisieren, da die bisher vorliegenden Daten zu den Abbauversuchen in halbtechnischem oder großtechnischem Maßstab noch unvollständig und teilweise widersprüchlich sind (DGMK, 1991).

Doch auch bei teilweiser Verflüchtigung der PAK während der biologischen Sanierung ist eine Umweltgefährdung nicht unbedingt gegeben. Behördliche Prüfungen von mechanisch

durch regelmäßiges Wenden belüfteten Versuchsmieten ergaben Benzo(a)pyren-Werte in der Luft, die deutlich unter dem TRK-Wert liegen (DGMK, 1991).

Untersuchungen zum Abbau von definierten Einzelsubstanzen zeigten eine gesteigerte biologische Abbauproduktivität nach vorheriger abiotischer Behandlung (UV-Strahlung, Ozonisierung); diese Möglichkeit der Abbausteigerung wird insbesondere für mikrobiell schwer abbaubare hochmolekulare PAK weiter untersucht.

Auch technische Weiterentwicklungen der mechanischen Bodenbehandlung während des Dekontaminationsprozesses könnten die Abbauraten weiter steigern, da sich der Massentransfer des Schadstoffs von den Bodenpartikeln zu den abbauenden Mikroorganismen als wesentlich limitierender Faktor bei mikrobiellen Abbauprozessen erwies (DGMK, 1991).

Trotz der relativ großen Zahl an Pilotversuchen ist die Bedeutung der Metabolitenbildung beim Abbau von Gemischen noch nicht ausreichend bekannt. Vorübergehende Konzentrationserhöhungen an organischen Verbindungen während des Abbauprozesses deuten auf eine zeitweilige Anreicherung von Zwischenprodukten des PAK-Abbaus (DGMK, 1991). Untersuchungen der Toxizität geben zudem Anlaß zur Vermutung, daß von diesen ein erhebliches Toxizitätspotential ausgeht (Stieber *et al.*, 1990). Im weiteren Sanierungsverlauf kann dieses Potential allerdings wieder abgebaut werden (Hambusch *et al.*, 1990).

Für eine risikofreie großtechnische Sanierungen von PAK-kontaminierten Böden ist es notwendig, begleitende Untersuchungen im Labormaßstab und auf Pilotversuchsebene durchzuführen. Wichtige Voraussetzung dazu sind eine gute chemische Analytik in Zusammenhang mit Enzym-, Toxizitäts- und Mutagenitätstests. Sie ermöglichen die Steuerung und Kontrolle der Dekontamination, da die wirkungsbezogene Beurteilung der Schadstoffabnahme ihre rein chemische Dokumentation wirkungsvoll ergänzt (DGMK, 1991). In den vergangenen Jahren wurde auch im Rahmen der mikrobiellen Bodensanierung der Einsatz von Gentechnologie diskutiert. So sind einige genetisch veränderte Mikroorganismen (genetically engineered microorganisms, GEMs) unter kontrollierten Bedingungen in der Lage, Gemische substituierter Aromaten besser zu verwerten, als die ursprüngliche „Wildform“ (Wagner-Döbler *et al.*, 1993). Vertreter der molekularen mikrobiellen Ökologie setzen allerdings große Hoffnungen auf GEMs, die auch in der Lage sind, PCB und andere Stoffe abzubauen (Wagner-Döbler *et al.*, 1993). Inwieweit diese GEMs in Freiland-Ökosystemen überlebensfähig und in der gewünschten Weise aktiv sind, und vor allem, inwieweit sie einen Einfluß auf das Zielökosystem haben, ist noch nicht ausreichend geklärt (Wagner-Döbler & Dwyer, 1997). Bisher hat sich der Einsatz von GEMs offenbar nicht durchgesetzt.

## 6 Probenahme und Analytik

Der Blick in die Veröffentlichungen zum Thema PAK-Analytik bei Bodenproben zeigt, daß dafür beinahe ebenso viele verschiedene Methoden existieren, wie Proben untersucht wurden (Blankenhorn, 1990). Zwar gibt es durchaus Bestrebungen, die Methodik zu standardisieren. Böden variieren jedoch in ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und ihrem Grad der Kontamination sehr stark. Daher muß jede gewählte Methode den jeweils spezifischen Bedingungen und Fragestellungen neu angepaßt werden. Entsprechend kann eine methodische Vorgabe - beispielsweise die der EPA-Methoden 610 und 625, der VDLUFA-Vorschrift (VDLUFA, 1995) oder andere - nur Anhaltspunkte für die jeweilige Analytik im Einzelfall bieten. Darüberhinaus ist eine Vielzahl von analytischen Methoden entwickelt und erprobt worden. Für eine aus den EPA-Methoden weiterentwickelte Analyse und Bewertung von Bodenproben sei beispielhaft Hallenbach *et al.* (1993) als Verfahren wiedergegeben.

Wichtig ist auch zu berücksichtigen, daß die Bestimmung von PAK aus Bodenproben wegen der vielfältigen Matrixeinflüsse erheblich komplizierter ist, als eine Analyse von Wasserproben. Für die Abschätzung und Beurteilung des PAK-Gehaltes im Bodensickerwasser oder Kontaktgrundwasser ist in Baden-Württemberg eine der wasserlösliche Anteil, nicht der Gesamtgehalt der festen Matrix maßgeblich. Für die Probenbehandlung und die Erstellung des Analyseberichtes hat die LfU Baden-Württemberg eine „Vorläufige Verfahrensempfehlung zur Herstellung wäßriger Eluate für die Bestimmung lipophiler organischer Stoffe“ herausgegeben (LFU, 1994d).

### 6.1 Übersicht

Bei umfangreicheren Meßprogrammen, wie sie beispielsweise in Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen durchgeführt wurden und werden, zeigte sich, von wie großer Bedeutung eine konsistente Analytik für die spätere Bewertung der Meßergebnisse ist. Gerade im Spurenbereich stellen die verschiedenen gebräuchlichen Analyseverfahren unter Umständen eine nicht unbedeutende Fehlerquelle bei der Erstellung der Ergebnisse dar.

Aus meßtechnischen und wissenschaftlichen Gründen konzentrierte sich die PAK-Forschung in den vergangenen Jahren vor allem auf die 16 PAK\*, die 1976 von der amerikanischen Umweltbehörde (Environmental Protection Agency, EPA) in die sog. "Priority Pollutants List" aufgenommen wurden. Sie werden ständig zur Überwachung und Begrenzung von Schadstoffen im Wasser untersucht. Die Trinkwasserverordnung der Bundesrepublik Deutschland (TrinkwV) vom 5.12.1990 fordert hierzulande die Untersuchung von mindestens sechs PAK-Verbindungen nach DEV (Deutsches Einheitsverfahren; DIN 38409; Starke *et al.* 1991).

Die Auswahl der 6 PAK nach TrinkwV erfolgte aufgrund ihrer guten Nachweisbarkeit, z.B. mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie oder anderen chromatographischen Verfahren, und wegen ihrer Repräsentativität. Allerdings werden inzwischen in der Regel auch die übrigen der 16 „EPA-PAK“ (vgl. Kapitel 1.1 PAK im Überblick, Tabelle 1-1) in die Analyse mit

\* Naphthalin, Acenaphylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthacen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Dibenz-[a,h]anthracen, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren

eingeschlossen. Zudem ist über diese Substanzen auch ökotoxikologisch eine für die Bewertung ausreichende Datenbasis vorhanden (IARC 1984 und 1983), so daß sie als repräsentativ für die betrachteten Umweltbelastungen betrachtet werden können.

Als Normentwürfe existieren ISO-Methoden für die Überprüfung der Wasserqualität mit verschiedenen Verfahren (ISO/DIS 7891, nur 6 PAK). Für die Untersuchung von Wasser- und Bodenproben hat das Landesamt für Wasser und Abfall (LWA NRW) eine Vorschrift für die Trennung von 12 PAK mit Hilfe von HPLC und Fluoreszenzdetektion veröffentlicht (Blankenhorn, 1990).

Die 16 PAK nach EPA sind beispielsweise nach folgenden Untersuchungsverfahren bestimmbar (LABO, 1995):

- Bestimmung nach EPA-Methode Nr. 610 bzw. 625,
- Bestimmung von PAK in Bodenproben nach LUA Nordrhein-Westfalen,
- Bestimmung von PAK in Boden-, Abfall- und Altlastenproben nach LfU Baden-Württemberg (LfU, 1992)
- Bestimmung von PAK in Böden, Klärschlamm und Komposten nach dem Methodenbuch des VDLUFA, Band 7 (1995). Bei der Entwicklung dieser Methode war u.a. die Analyse von geringen Konzentrationen (Hintergrundwerte) ein besonderer Schwerpunkt.

In Baden-Württemberg schreibt die 4. Verwaltungsvorschrift zum Bodenschutzgesetz (VwV Organische Schadstoffe) vor, die PAK-Gehalte von Böden entsprechend der VDLUFA-Vorschrift (VDLUFA, 1995) zu untersuchen. Ermittelt wird der Gesamtgehalt der 16 PAK nach EPA und der Einzelsubstanz Benz[a]pyren.

Im baden-württembergischen Bodenzustandskataster und der Bodendatenbank werden die PAK nach folgenden Analysencodes geführt (MU-BW, 1996):

**Tabelle 6-1: Analysencodes der 16 PAK nach EPA nach Bodenzustandskataster und Bodendatenbank Baden-Württemberg; Einheit bei der Angabe von Konzentration ist µg/kg (nach MU-BW, 1996)**

Substanzen	Analysencodes
Naphthalin	PA01
Acenaphthalin	PA02
Acenaphthen	PA03
Fluoren	PA04
Phenanthren	PA05
Anthracen	PA06
Fluoranthen*	PA07
Pyren	PA08
Benz[a]anthracen	PA09
Chrysen	PA10

Benzo[b]fluoranthen*	PA11
Benzo[k]fluoranthen*	PA12
Benzo[a]pyren*	PA13
Indeno[1,2,3-cd]pyren*	PA14
DiBenz[ah]anthracen	PA15
Benzo[ghi]perylene*	PA16
Summe der 16 PAK nach EPA	PAEP

\* = PAK nach TrinkwV Bundesrepublik Deutschland

Unabhängig von der gewählten Methode und dem beprobten Medium (Luft, Wasser, Boden o.a. Matrices) erfolgen die Schritte zur Erfassung von PAK gleichermaßen nach dem Schema:

1. Probenahme
2. Probentransport und -lagerung
3. Probenvorbereitung
4. Extraktion
5. Reinigung des Extraktes
6. Identifizierung und Quantifizierung der Inhaltsstoffe.

Diese Teilschritte werden in den folgenden Teilkapiteln vorgestellt.

## 6.2 Probenahme

Besonders bei der komplexen Matrix des Umweltkompartiments Boden sind eine Reihe von spezifischen Merkmalen im Hinblick auf repräsentative und reproduzierbare Messungen zu berücksichtigen. Dazu gehören insbesondere Merkmale, die das Filter-, Sorptions-, Festlegungs- und Transformationsverhalten des Bodens beeinflussen. Daher empfehlen zahlreiche Autoren, dem Beprobungsvorgang mehr Bedeutung zuzumessen, als dies bisher der Fall war. Dies gilt sowohl im Hinblick auf die Strategie und Durchführung, als auch für die Dokumentation der Probenahme.

Der kritischste Punkt in der Analyse von Bodenproben aus Altlastenbereichen, die meist sehr ungleichmäßig kontaminierte Böden aufweisen, liegt in der Probenahme. Der dort entstehende Fehler des Meßwertes ist im allgemeinen sehr groß. Er kann - je nach zu beprobendem Material - mehrere Zehner bis über Tausend Prozent betragen, während bei der eigentlichen Messung an hochentwickelten Instrumenten oft nur Fehler von wenigen Prozent entstehen (Thomanetz, 1993). So ist hier weniger der hochentwickelten Labortechnik, sondern vielmehr der wenig ausgereiften Technik der Probenahme und -aufbereitung Aufmerksamkeit zu schenken.

Generell besteht auch im Hinblick auf die Ermittlung von Hintergrundgehalten in der Bodenanalytik die Bestrebung, bei zukünftigen Untersuchungen möglichst einheitliche Probenahme- und Analyseverfahren anzuwenden, und zwar sowohl bezüglich flächenrepräsentativer Probenahmepunkte als auch bezüglich der Probenentnahme am Standort sowie die weitere Behandlung der Proben (LABO, 1995).

Die Probenahme sollte dabei folgenden Mindestanforderungen genügen (LABO, 1995):

- Bei geringem Aufwand (kleine Probenmenge) soll sie möglichst repräsentativ für auch nicht untersuchte aber vergleichbare Teile der Gesteins- und Bodendecke sein (Flächenrepräsentativität).
- Nachteilige Wechselwirkungen zwischen der Probe und der beprobenden Person, dem verwendeten Probenahmebesteck oder anderen Umweltfaktoren sind so weit wie möglich auszuschalten.
- Die Probenahme sollte umfassend dokumentiert werden, möglichst unter Beachtung des Mindestdatensatzes Bodenuntersuchung der Sonderarbeitsgruppe Informationsgrundlagen Bodenschutz (1991).
- Das gesamte Bodenprofil des Standortes sollte bodenkundlich angesprochen werden, bevor die Proben entnommen werden.
- Es sollten auch volumenbezogenen Proben entnommen werden.
- Der Skelettanteil sollte berücksichtigt werden.

Orientierungshilfen zur Probennahme bei großflächigeren Untersuchungen geben (LABO, 1995)

- die Bodenkundliche Kartieranleitung (1994),
- die Normvorschriften in DIN 18125, 19 671, 19 672, 19 680, 19 681, 4220 und 4021,
- das DVWK-Regelwerk,
- das VDLUFA Methodenbuch (Band 1),
- die EWG-Verordnung 926/93 und
- ISO/TC 190 SC 2 Soil Quality-Sampling Part 1 - 4.

Speziell an der Altlastenproblematik orientiert, bemüht sich der Ingenieurtechnische Verband Altlasten e.V. um eine Arbeitshilfe. Ein erstes Konzept wurde kürzlich der Fachöffentlichkeit vorgestellt (vgl. Bahrig *et al.*, 1995).

Gerade die Ansprüche an die Repräsentativität, d.h. im mathematischen Sinne „Erwartungstreue“ im Hinblick auf die beprobte Fläche, sind bei Abfällen und Altlasten jedoch gleichermaßen schwierig zu erreichen (Thomanetz, 1993):

1. Die Untersuchungsobjekte liegen in der Regel als ruhendes Haufwerk vor.
2. Sie sind häufig nicht rieselfähig, sondern eher von pastöser Konsistenz und grobstückig und/oder weisen beträchtliche Schwankungen auf bezüglich ihrer Korngrößen und deren räumlicher Verteilung.
3. Oftmals sind bei der Analytik ebenfalls interessierende, leichtflüchtige Komponenten enthalten, die bereits bei der Probennahme verloren gehen.
4. Die Kontamination selbst kann ebenfalls sehr uneinheitlich verteilt sein.

So kommt Thomanetz (1993) zu dem Schluß, „daß eine auf mathematischer Statistik beruhende **praktikable, repräsentative Probenahme** aus ruhenden inhomogenen Haufwerken fester Abfälle oder aus Altlasten bzw. Deponien **nicht möglich ist**. Infolgedessen sind an (...) nicht repräsentativen Proben durchgeführte genaue quantitative Analysen - z.B. nach den Vorschriften der DEV/DIN u.ä. - nicht sinnvoll und die Analyseergebnisse für das untersuchte Abfallhaufwerk **nicht repräsentativ**. Vor diesem Hintergrund ist auch die Justiziabilität einer solchen Abfall- oder Altlastenanalytik grundsätzlich anfechtbar" (Thomanetz, 1993, Seite 114; Hervorhebung im Original).

Die Empfehlungen zur Probenahme seitens der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall von 1983 (PN 2/78 bzw. PN 2/78 K), die etwas modifiziert in die Vorschriften der TA-Abfall, Teil A Anhang B Eingang gefunden haben, sind nach Ansicht von Thomanetz (1993) damit mathematisch-statistisch weder begründet noch begründbar, sondern willkürlich festgelegt. Das gilt ebenfalls für die bei Altlastenuntersuchungen oftmals durchgeführte Rasterung eines zu untersuchenden Geländes. Er schlägt vor, eine Altlast anhand möglichst zahlreicher Stichproben aus unterschiedlichen Tiefen zu beproben und möglichst noch vor Ort mittels Schnellanalyseverfahren zu analysieren (Thomanetz, 1993). Inwieweit letzteres jedoch angesichts der doch sehr aufwendigen PAK-Analytik möglich ist, scheint allerdings fragwürdig.

### 6.3 Probentransport und -lagerung

Auch Probentransport und -lagerung können, nicht sachgemäß durchgeführt, zu externer Probenverunreinigung führen. Kontaminierte Transportgefäße bilden vor allem in der Spurenanalytik ein gewichtiges Problem. Entsprechend muß die Wahl und evtl. Vorbehandlung des Behälters durch spezielles Spülen und Ausglühen erfolgen (z.B. nach EPA Methode 625). Umgekehrt können Substanzen an die Wände des Transportbehältnisses adsorbiert werden. Dies dürfte allerdings vor allem bei höher kontaminierten Bodenproben weniger wichtig sein, da die Oberfläche der Glasbehälter nur ein Bruchteil der Adsorptionsoberfläche des Bodenmaterials beträgt.

Eine demgegenüber jedoch nicht zu unterschätzende potentielle Fehlerquelle ist jedoch durch die Aliquotierung, z.B. durch Entmischung und Korngrößenfraktionierung während des Transports, gegeben. Bodenproben sollten möglichst kühl und lichtgeschützt transportiert und gelagert werden. So ist die Homogenisierung des Probengemischs vor der weiteren Vorbereitung neben anderen ein wichtiger Faktor für die Aussagekraft des Ergebnisses (Fliegner und Reinirgens, 1993).

### 6.4 Probenvorbereitung und Extraktion

Auch um die mikrobielle Zersetzung organischer Schadstoffe zu verhindern, werden sie meist unmittelbar nach dem Transport und vor der weiteren Aufbereitung tiefgefroren (bei -20°C) oder getrocknet, und zwar entweder luftgetrocknet (seltener) oder gefriergetrocknet.

Bei der Lufttrocknung scheinen die Verluste für leichter flüchtige PAK im Vergleich zur Gefriertrocknung geringer zu sein (Pichler, 1995; Bjorseth und Ramdahl, 1985). Gelegentlich werden Bodenproben auch feldfrisch aufgearbeitet (Brüggemann, 1996). Von der Art und dem Grad der Trocknung hängt die weitere Probenaufbereitung, insbes. die Wahl des Lösungsmittelgemisches, ab.

Die Extraktionsverfahren für Böden können zwar zu einem gewissen Umfang standardisiert werden, doch ist der Wirkungsgrad allein schon von der Wahl des verwendeten organischen Lösungsmittels und von der Beschaffenheit des Bodenmaterials abhängig (Kästner *et al.*, 1993). Die Extraktion der Proben erfolgt üblicherweise durch mehrfaches Ausschütteln, als Soxhlet-Extraktion oder in Form einer Ultraschallbehandlung (Brilis und Marsden, 1990) mit hochreinen Lösungsmitteln.

Die zeitaufwendige Soxhlet-Extraktion wird vor allem in der Spurenanalytik (zur Messung von Hintergrundkonzentrationen) eingesetzt. Die Soxhlet-Apparatur besteht aus einem Rundkolben, dem Soxhlet und einem aufgesetzten Rückflußkühler. Die Extraktionsdauer für eine Überführung der PAK liegt nach Literaturangaben zwischen 4 und 24 Stunden. Entscheidend dabei ist weniger die zeitliche Dauer, als die Anzahl der Extraktionszyklen (mindestens 20).

Die Soxhlet-Extraktion läßt im Vergleich zur Ultraschallextraktion vor allem an höherkondensierten PAK geringfügig höhere (ca. 12%) Ausbeuten erwarten (Brilis und Marsden, 1990). Allerdings geht dies unter Umständen in Bodenhorizonten mit hohem Anteil an organischer Substanz auch mit höheren Ausbeuten an nicht erwünschten Verunreinigungen der Probe durch organisches Bodenmaterial einher, z.B. Wachse und Lignin. Durch die hohen Temperaturen können dabei zudem Verluste durch Verflüchtigung der niedriger kondensierten PAK mit höherem Dampfdruck entstehen.

Oft wird daher eine Ultraschallbehandlung als ausreichend betrachtet. Deren Extraktionseffizienz läßt sich vielfach durch Anlegen höherer Temperaturen und die Optimierung des Lösungsmittels steigern (Nielsen, 1983). Zu der kürzeren Extraktionsdauer (i.d.R. 15-30 Minuten) kommt als Vorteil hinzu, daß sich durch die Wahl entsprechender Behältnisse einfache Schutzvorkehrungen gegen den Verlust von leichtflüchtigen PAK treffen lassen. Andererseits kann die Ultraschallextraktion durch die Zerkleinerung kohlenstoffreicher Partikel neue, sorptionsstarke Oberflächen erzeugen, welche die Wiederfindung von PAK deutlich verringern kann (Stephens *et al.*, 1994). Dem kann durch die geeignete Wahl eines organischen Lösungsmittels vorgebeugt werden.

Die einfachste Extraktionsmethode besteht im Ausschütteln der mit einem Lösungsmittel aufgeschlämmten Bodenprobe mittels z.B. Cyclohexan auf einem Schüttler im geschlossenen Erlenmeyerkolben (z.B. für 30 Minuten). Je nach Anteil der Feinkornfraktion ergeben sich hierbei jedoch große Probleme durch schlechte Phasentrennung im Schütteltrichter durch Schaum- und Emulsionsbildung (Brüggemann, 1996). Das auch gebräuchliche Ausschütteln mit Aceton ist zumindest in der Spurenanalytik kritisch zu bewerten, da Aceton stark photosensibilisierend wirkt, und dadurch photolytische Verluste an PAK verursachen kann.

Je feuchter der Boden bei der Aufarbeitung ist, desto polarer wird das Lösungsmittelgemisch gewählt. Bei luftgetrockneten Böden mit höherem Wassergehalt findet zum Extrahieren meist ein polar-apolares Lösungsmittelgemisch seine Anwendung, z.B. n-Hexan/Aceton, n-Hexan/Diethylether oder Dichlormethan in verschiedenen Mischungsverhältnissen (z.B. 4:1). Gefriergetrocknete Böden werden entweder mit Toluol extrahiert, nachdem die Probe mit ausreichend wasserfreiem Natriumsulfat vermischt wurde, oder es wird ein anderes Lösungsmittel gewählt, das eine vollständige Benetzung der Partikeloberflächen in jedem Falle gewährleistet (EPA-Methode, Bjorseth, 1983).

Eschenbach *et al.* (1994) stellten ein zweifaches Extraktionsverfahren für PAK vor, das auf einer Huminsäureextraktion und Lipidesterverseifung in alkalischem Methanol basiert. In einem ersten Schritt wird dabei an dem gefriergetrockneten Boden eine dreimalige Extraktion mit Aceton vorgenommen. Der Extrakt wird im Rotationsverdampfer eingengt und anschließend in Hexan aufgenommen. In einem zweiten Schritt wird mit alkalischem Methanol extrahiert (methanolische Hydrolyse, Saponifikation = Verseifung). Durch Kombination dieser beiden Schritte können nach Angaben der Autoren signifikant höhere PAK-Mengen aus dem Boden extrahiert werden, als nur mit dem ersten Schritt; für einige Verbindungen beträgt die Ausbeute nahezu 100% (Eschenbach *et al.*, 1994). Zudem benötigt man im Vergleich zur Soxhlet-Extraktion erheblich weniger Zeit (4-8 Std.).

Ein weiterer, allerdings noch nicht außerhalb der Forschung angewandter Ansatz kommt aus der Huminforschung, die sich mit der nicht zerstörenden Untersuchung von Huminstoffen mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie beschäftigt. Dadurch will man eine Unterscheidung der verschiedenen Bindungstypen des Kohlenstoffes in der organischen Bodensubstanz erreichen. Mit Hilfe dieser Methode kann unter anderem der relative Anteil von Carboxyl-, aliphatischem und aromatischem Kohlenstoff in Huminstoffen ebenso wie der Anteil von C-O-C- und C-N-C-Bindungen bestimmt werden. Damit können bei gebundenen Rückständen aus dem Abbau von PAK Aussagen getroffen werden, die den Anteil der in die organische Bodensubstanz eingeführten aromatischen Verbindungen betreffen. Bei Einsatz von C-markierten Ausgangssubstanzen kann auch der Grad der Mineralisierung bestimmt werden. Durch spezielle Derivatisierung der funktionellen Gruppen an den Huminstoffen mit Chlorotrimethylsilan ist die Methode sehr empfindlich und kann nahezu die gesamten Huminstoffe in eine in organischen Lösungsmitteln lösliche Form überführen. Dadurch erhält man ggf. Informationen über die Menge an nicht-transformierbaren, festgelegten PAK-Molekülen (Haider, 1990; Haider *et al.*, 1992).

Eine andere, bisher auf die Forschung beschränkte Methode wird von Michaelis *et al.* (1989) verfolgt. Diese Gruppe arbeitet an verschiedenen Methoden zur Spaltung der häufigsten Bindungstypen der Huminstoffe, z.B. Ether- und Ester-Bindungen, mit Hilfe von Deuteriummarkierten Stoffen. Die niedermolekularen Spaltprodukte werden massenspektrometrisch untersucht und erlauben eine Identifizierung von Bindungsstellen im Molekül. Dadurch konnten n-Alkane mit Kettenlängen von 24 bis 32 C-Atomen in terrestrischen Huminstoffen nachgewiesen werden (Michaelis *et al.*, 1989). Diese Methode würde eine direkte Untersuchung der gebundenen Rückstände von Metaboliten der PAK ermöglichen.

Schließlich wurden auch superkritische Gase zur Extraktion von PAK aus Umweltmatrices (Staub, Aschen und Sedimenten) eingesetzt. Bei Aschen und Sedimenten ergab ein Vergleich bessere Ausbeuten durch die Extraktion mit superkritischem  $\text{N}_2\text{O}/5\%$ Methanol, als bei

Extraktion durch 8 Stunden Soxhletierung oder 4 Stunden Ultraschallextraktion erreicht werden konnte. Die Vorteile dieser Methode liegen außerdem in der Verringerung der Anzahl von Aufkonzentrierungsschritten, in der Einfachheit und der kurzen Analysezeit im Vergleich zu den anderen Schritten (Hawthorne und Miller, 1987).

## 6.5 Cleanup

Eine Reinigung des Extraktes (engl.: Cleanup) ist gerade bei Bodenproben unerlässlich, um Matrixeinflüsse zu minimieren. Dies gilt vor allem bei stärkeren Kontaminationen. Die Reinigung trennt organisches Bodenmaterial (Wachse, Lipide, langkettige Alkohole u.a.; Pichler, 1995), das in der Analysensäule hohe Verweilzeiten aufweisen kann und die Analyse dadurch verunmöglicht, vorher ab und verlängert dadurch nebenbei die Lebensdauer der verwendeten Säulen. Zudem bewirkt sie eine Verringerung der Grundfluoreszenz (wichtig bei Fluoreszenz- und UV-Detektion), und die Interferenzen durch andere, ebenfalls UV-absorbierende Substanzen werden deutlich herabgesetzt (Ewert, 1987).

Die Reinigung des Extraktes geht allerdings bei vielen Methoden mit einem beträchtlichen Verlust an den interessierenden Probeninhaltsstoffen einher, sowohl bei der Überführung in andere Lösungsmittel, als auch bei der Reinigung mit mehreren Säulen. Diese Substanzverluste müssen durch die Bestimmung der Wiederfindungsrate (s.u.) berücksichtigt werden (interne Standards).

Meist werden zur Reinigung der gewonnenen Bodenextrakte offene Säulen aus Kieselgel oder Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , „Alox“), häufig auch in Kombination, zur Anwendung gebracht; Florisil-Säulen sind ebenfalls gebräuchlich. Auch die Verwendung einer Steckkombination aus einer Octadecyl- (C18, unten) und einer Cyanokartusche (oben) wird als sehr leistungsfähig betrachtet (Kicinski *et al.*, 1989). Die Reinigung kann ggf. durch Anlegen eines Unterdrucks beschleunigt werden.

Eine weitere Methode ist die Gelpermeation; ursprünglich eingesetzt als Reinigungsmethode für die Analyse von Tabakrauch (Snook *et al.*, 1975) wurde sie für Pflanzenextrakte weiterentwickelt und erfolgreich angewandt (Kaupp und Sklorz, 1996, Chamberlain *et al.*, 1979). Vor einer Kieselgel-Reinigung wird dabei der Extrakt zunächst über eine Säule mit einem porösen Styrol-Divinylbenzol-Kopolymer gegeben.

## 6.6 Messung und Auswertung

Identifizierung und Quantifizierung der Probeninhaltsstoffe erfolgen heute meist mit Hilfe von Kombinationen aus Hochdruckflüssigkeitschromatographie und UV-Detektor bzw. Fluoreszenzdetektor (HPLC-UVD, HPLC-FLD) oder Gaschromatographie und Massenspektrometer (GC-MSD) bzw. Flammenionisationsdetektor (GC-FID) (Kästner *et al.*, 1993). Selten gelangen auch Elektroneneinfangdetektion (ECD, bei substituierten PAK; Fiedler *et al.*, 1990) und Diodenarraydetektion (Kästner *et al.*, 1993) zum Einsatz .

Die einzelnen Methoden unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Selektivität und Sensitivität. Der HPLC nachgeschaltete UV-Detektoren sind im Vergleich zu Fluoreszenzdetektoren erheblich weniger sensitiv und daher nur noch selten im Gebrauch. Welche Methode verwendet wird, hängt von der jeweiligen Probenzusammensetzung und der spezifischen Fragestellung ab, bzw. auch von der jeweiligen Ausstattung des untersuchenden Labors.

Eine Verfeinerung der chromatographischen Auftrennung und Detektion, vor allem für substituierte PAK, ist durch das Hintereinanderschalten gleicher oder verschiedener chromatographischer Verfahren und geeignete Kombination mehrerer Detektoren möglich (multidimensionale Verfahren; Fiedler *et al.*, 1990). Als Grenze für den qualitativen Nachweis und die Quantifizierung wird üblicherweise die Substanzmenge betrachtet, deren Peakhöhe das drei- bzw. zehnfache des Grundlinienrauschens übersteigt (Maxin, 1992; s.a. LfU, 1992).

Die Trennsäulen zur Fraktionierung des Substanzgemisches werden bei den apolaren PAK im Falle der HPLC i.d.R. als Umkehrphasen-Säule, im Falle der GC mit einer unpolaren oder nur schwach polaren Kapillarsäule gefahren. Flußmittel sind beispielsweise Toluol oder ein Acetonitril-Wasser-Gradient. Variationsmöglichkeiten ergeben sich durch die Wahl der Säulenpackung (HPLC) bzw. der Säule (GC) und durch Gradienten im Lösungsmittelgemisch bzw. der Säulentemperatur und der Flußrate. Diese Faktoren müssen den jeweiligen Probenzusammensetzungen und -konzentrationen angepaßt werden, um einerseits ein nicht quantifizierbares „Durchbrechen“ der Substanzen bei zu hohen Konzentrationen zu verhindern, andererseits eine gute Auflösung, d.h. sauberer Trennung der Einzelsubstanzen zu erreichen.

Zur Quantifizierung wie zur Qualitätskontrolle der Analyse ist die Bestimmung der **Wiederfindungsrate** notwendig, die mit Hilfe eines Standards ermittelt wird. Die Beeinflussung des Verfahrens durch Interferenz und Matrixeffekte wird mit Hilfe einer Standardaddition durch lineare Regression errechnet:

$$y_g = y_0 + a \cdot x_s,$$

wobei

$y_g$  = gefundene Konzentration

$y_0$  = Konzentration der Originalprobe (y-Achsenabschnitt)

$a$  = Steigung der Regressionsgeraden

$x_s$  = mit Standard aufgestockte Probenkonzentration.

Die Wiederfindungsrate (WFR) berechnet sich dann als

$$\text{WFR} = (y_g - y_0) / x_s \cdot 100\%$$

Daraus lassen sich schließlich die Probengehalte berechnen als:

$$C = X \cdot (100\% / \text{WFR}) \cdot (v_E / v_i) \cdot (v_{EM} / v_A) \cdot (100\% / \text{TS})$$

wobei

C	=	Probenkonzentration
X	=	Absolutwert der Integratorberechnung
$v_E$	=	Extraktvolumen
$v_i$	=	Injektionsvolumen
$v_{EM}$	=	Extraktionsmittelmenge
$v_A$	=	Aliquot
TS	=	Trockensubstanz

Die Quantifizierung der Proben erfolgt bei der Massendetektion üblicherweise mit isotopenmarkierten ( $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ) internen Standards. Diese sollten mehrere PAK-Gruppen mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften umfassen. Dazu wird bei jeder Meßsequenz zu Beginn und zum Ende der Responsefaktor zwischen internen und externen Standard bestimmt. Bei anderen Detektionsverfahren gestaltet sich die Quantifizierung schwieriger.

## 6.7 Analyse nach EPA

Die amerikanische Umweltbehörde (US Environmental Protection Agency, US-EPA) erweiterte im Jahr 1984 ihre allgemeinen Richtlinien zur Analyse von Umweltchemikalien von 1979. Neu reguliert wurde die Analyse von Umweltchemikalien nach dem Wasserschutzgesetz (Clean Water Act), veröffentlicht im Federal Register unter 40 CFR 136, FRL-2636-6. Die Richtlinien legen die Anwendung neuer Testverfahren für organische Gefahrstoffe in Trink- und Abwasser ebenso fest, wie die Verfahren zur Probenbehandlung und -aufbewahrung. Die Durchführung der Testverfahren ist vorgeschrieben für Anträge zur Emission (National Pollution Discharge Elimination System, NPDES) und für die Emissionserlaubnis durch die einzelnen Staaten (State Certification). Geregelt werden sowohl die Methoden selbst (z.B. verschiedene chromatographische Verfahren) als auch die Qualitätskontrolle der Analyse bzw. des Analyselabors.

Die Methoden sollen verwendet werden zur staatlichen Überwachung und zur Beschreibung von der Menge sowie den physikalisch-chemischen und (umwelt-) toxikologischen Eigenschaften von Substanzen für Emissionsbegrenzungen und Vorbehandlung, deren Richtlinien und Standards.

Nach US-EPA sollten PAK-Analysen nach den Methoden 605 (HPLC), 610 (HPLC bzw. GC-MSD) und 625 bzw 1625 (GC-MSD) durchgeführt werden, wobei Methode 610, die auf einer Kombination der HPLC oder GC mit Massenspektrometrie (MSD) basiert, sich inzwischen weitestgehend durchgesetzt hat. Genaue Ausführungen in diesen Methodenbeschreibungen beziehen sich auf die Art der zu verwendenden primären und sekundären HPLC-Säulen und die möglichen Detektoren, auf Art und Behältnis der Probenaufbewahrung und die Aufbewahrungszeit. Auch die Extraktionsmethode ist genau beschrieben. Gewisse

Freiheiten bestehen in der Analyse bei der Aufkonzentration der Probe sowie bei den chromatographischen Bedingungen (einschließlich der Säulenbepackung und der Detektoren), um unnötigen Aufwand bei der Bestimmung beispielsweise einer einzelnen Testsubstanz zu vermeiden. Die Methoden wurden zuvor durch einen Vergleich zwischen 15-20 Laboren validiert.

Wegen der möglichen Gesundheitsgefährdung, die von den verwendeten Substanzen ausgehen - Benz[a]anthracen, Chrysen, Benz[b]fluoranthren, Benz[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Dibenz[ah]anthracen, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Benz[j]fluoranthren, Dibenz[a,e]pyren, Dibenz[a,h]pyren, Dibenz[a,i]pyren und Dibenz[a,l]pyren sind bekannte oder vermutete Karzinogene -, müssen auch detaillierte Sicherheitsvorschriften der Arbeitsschutzbehörde, der Occupational Safety and Health Administration (OSHA Safety and Health Standards, 29 CFR-1910) eingehalten werden (EPA, 1984b).

Jedes Labor, das diese Methoden anwendet, muß außerdem eine formelle Qualitätskontrolle durchführen. Dazu gehören mindestens die Demonstration der Funktionsfähigkeit des Systems zu Beginn der Messungen und die kontinuierliche Analyse von mit aufgestockten Proben zur laufenden Überprüfung der Analysequalität (mind. 10 % der gesamten Proben bei Methode 610 bzw. 5% bei Methode 625). Zudem muß eine Test-Probe der US-EPA oder ein anderer Standard mitanalysiert werden, um die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit (Accuracy and Precision) der Analyse zu belegen (EPA, 1984a - 1984c).

Zu berücksichtigen ist, daß die beschriebenen EPA-Methoden für die Analyse von Wasserproben entwickelt wurden. Um sie für die Bodenanalyse anwenden zu können, wird eine definierte Bodenmenge (i.d.R. 10 g) mit Lösungsmittel aufgeschlämmt und anschließend so verfahren, wie in der Anleitung beschrieben.

### **6.7.1 US-EPA Methode 610**

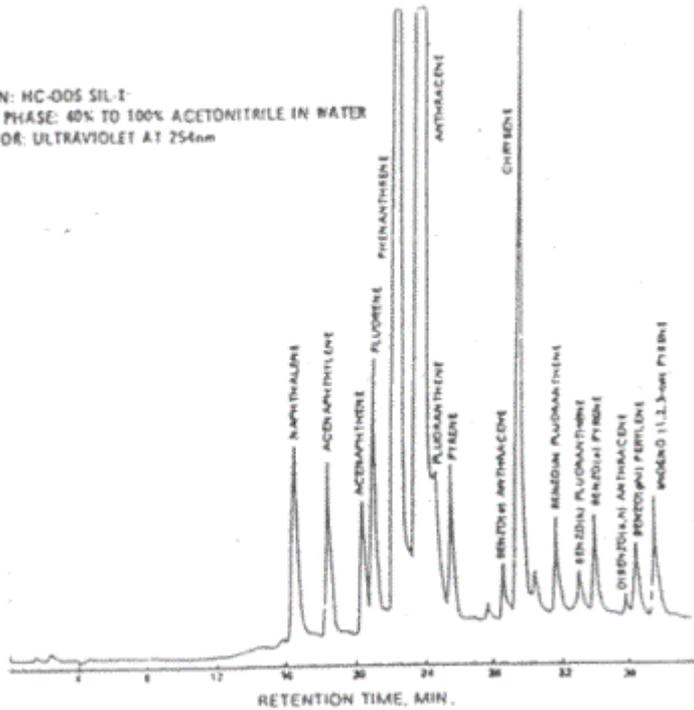
Methode 610, bei der sowohl Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) als auch Gaschromatographie (GC) als Trennmethode eingesetzt wird, wurde speziell für die Analyse der 16 „EPA-PAK“ ausgelegt. Die Trennung der Substanzen erfolgt mit Hilfe von HPLC oder GC, die Quantifizierung durch eine Kombination HPLC-UV oder HPLC-Fluoreszenzdetektor bzw. GC-FID oder GC-MSD. Allerdings wird bereits bei der Beschreibung darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zur HPLC-Variante die GC-Variante bestimmte PAK nicht sauber voneinander zu trennen vermag.

Ungefähr ein Liter der Probenflüssigkeit (modifiziert: 10 g in Lösungsmittel aufgeschlämmter Boden) wird abgemessen und mit Chlormethan extrahiert. Der gereinigte Extrakt wird bei der Wasseranalyse eingeeengt auf maximal 10 ml (bei Bodenproben als Modifikation i.d.R. bis zur Trockne). Vor der Reinigung wird das Lösungsmittel bei der GC-Analyse zu Cyclohexan gewechselt, bei der HPLC-Analyse zu Acetonitril. Als Reinigungsmethode wird eine Kieselgel-Säule mit einem Methylchlorid/Pentan-Gemisch als Elutionsmittel (4 : 6) vorgeschlagen; alternative Methoden sollten nur dann eingesetzt werden, wenn die Wiederfindungsrate dadurch nicht auf unter 85% reduziert wird (EPA, 1984b).

Die Proben sollten in Glasbehältnissen bei 4°C gekühlt und unter Ausschluß des Sonnenlichts bis zur Analyse nach maximal 40 Tagen aufbewahrt werden (EPA, 1984b). Die instrumentellen Bedingungen und Voraussetzungen, die eine einwandfreie Trennung und Messung der PAK erlauben, sind genau aufgeschlüsselt (EPA, 1984b). Als Ergebnis erhält man Chromatogramme der folgenden Art (Abbildung 6-1):

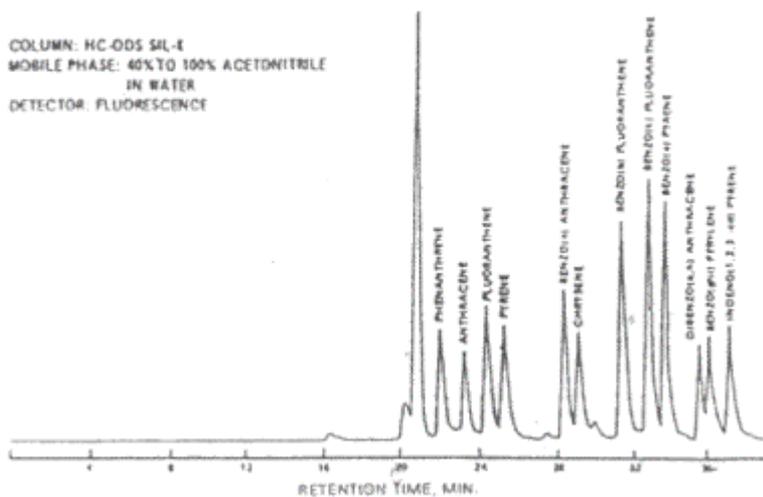
a.

COLUMN: HC-ODS SIL-1  
MOBILE PHASE: 40% TO 100% ACETONITRILE IN WATER  
DETECTOR: ULTRAVIOLET AT 254nm



b.

COLUMN: HC-ODS SIL-1  
MOBILE PHASE: 40% TO 100% ACETONITRILE  
IN WATER  
DETECTOR: FLUORESCENCE



C.

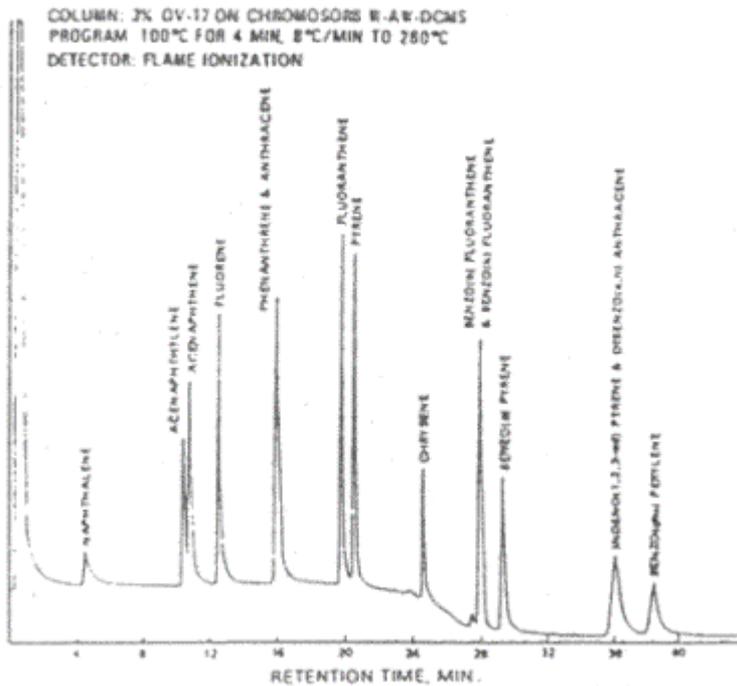


Abbildung 6-1 Beispielchromatogramme der PAK-Analyse nach US-EPA Methode 610

a. HPLC-Chromatogramm eines Ultraviolett-Detektors

b. HPLC-Chromatogramm eines Fluoreszenz-Detektors

c. Gas-Chromatogramm eines Flammenionisationsdetektors (EPA, 1984b)

Folgende PAK-Substanzpaare lassen sich nach Angabe der Verfasser gaschromatographisch bei dieser Methode nicht sauber trennen:

- Anthracen und Phenanthren
- Chrysen und Benz[a]anthracen
- Benzo[b]fluoranthen und Benzo[k]fluoranthen
- Dibenz[ah]fluoranthen und Indeno[1,2,3-cd]pyren.

Die Nachweisgrenzen für Standards liegen zwischen 0,017 µl/l bei Benzo[k]fluoranthen und 2,3 µl/l bei Acenaphthylen (bei Proben i.d.R. deutlich höher).

### 6.7.2 US-EPA-Methode 625

Die Methode 625 dient der Analyse von organischen Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln gelöst und per Gaschromatographie voneinander getrennt werden können. Sie koppelt Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS) und sollte vor allem der Validierung der Ergebnisse aus Methode 610 dienen. Analysiert werden vornehmlich Abwässer aus Industrie und Haushalten.

Ungefähr ein Liter der Probenflüssigkeit (bzw. modifiziert: eine definierte Menge Boden, z.B. 10 g) wird abgemessen und mit Chlormethan bei einem pH > 11 mehrfach extrahiert. Dies

wird wiederholt mit Hilfe eines weiteren Scheidetrichters oder durch kontinuierliche Extraktion bei einem pH < 2. Der Chlormethan-Extrakt wird eingengt auf 1 Milliliter und mit GC/MS analysiert (Bei Bodenproben muß hier u.U. ein weiterer Reinigungsschritt dazwischengeschaltet werden). Qualitative Identifikation der einzelnen Parameter erfolgt mit Hilfe der Retentionszeit und der relativen Häufigkeit von drei charakteristischen Massen. Quantitative Analyse geschieht mit Hilfe externer oder interner Standards mit einer einzelnen m/z-Charakteristik. Es ergibt sich folgende Art von chromatographischem Ergebnis (Abbildung 6-2):

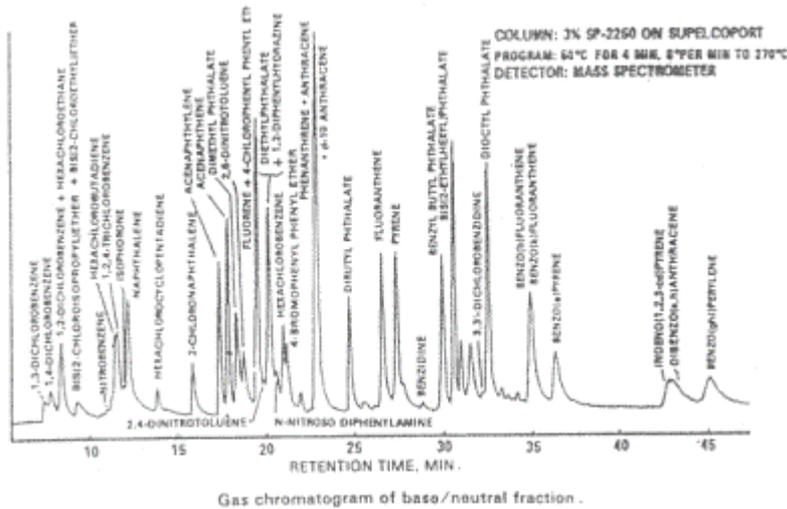


Abbildung 6-2: Beispielchromatogramm der PAK-Analyse nach US-EPA-Methode 625 (US-EPA, 1984c)

Allerdings kann durch die Gaschromatographie keine ausreichende Trennung der folgenden PAK-Isomeren erreicht werden:

- Anthracen und Phenanthren
- Chrysen und Benz[a]anthracen
- Benzo[b]fluoranthren und Benzo[k]fluoranthren.

Sowohl die gaschromatographische Retentionszeit als auch die Massenspektren dieser Isomeren-Paare sind nicht ausreichend verschieden, um eine eindeutige Unterscheidung treffen zu können. So sind für diese Substanzen alternative Techniken anzuwenden, wie z.B. Methode 610 (mit HPLC). Chemische Ionisation für die Massenspektrometrie ermöglicht auch für stark verschmutzte Proben eine Analyse, ansonsten wird die (übliche) Elektronenionisations-Massenspektrometrie als Detektionstechnik empfohlen (EPA, 1984c).

### 6.7.3 Modifikationen der EPA-Methoden

Zahlreiche Autoren modifizieren die Analysemethoden nach EPA entsprechend den jeweiligen Bedürfnissen und Fragestellungen. So entwickelten beispielsweise Hallenbach *et al.*

(1993) eine Methode für die „Fingerprintanalyse“ von PAK in Böden. Dabei werden 25 verschiedene PAK analysiert und nach Ermittlung der einzelnen PAK-Anteile eine Identifizierung und Abgrenzung verschiedener Emittenten vorgenommen.

Veränderungen im Vergleich zu den Vorschriften nach EPA betreffen sowohl den Gradientenverlauf, als auch Durchflußrate, Säulentemperatur und Fluoreszenzwellenlängen.

Die Bodenproben werden im Ultraschallbad mit Propanol extrahiert und der Extrakt zur Analyse in Acetonitril überführt. Tabelle 6-1 gibt die Nachweisgrenzen, die Wiederfindungsraten der PAK und ihre Standardabweichungen an (Hallenbach *et al.*, 1993). Von 26 fluoreszierenden PAK können in einem Analysenlauf 21 einzeln und 2\*2 als Paar bestimmt werden. Lediglich Cyclopenta(cd)pyren kann bei den verwendeten Wellenlängen für eine Messung nicht ausreichend fluoreszieren. Die PAK Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren werden bei den Berechnungen wegen schlechter Reproduzierbarkeit der Meßwerte (relativ hohe Flüchtigkeit) nicht berücksichtigt.

**Tabelle 6-2: Untersuchung von 28 PAK auf Fluoreszenz und Trennbarkeit; Nachweisgrenzen (Nachweisgrenze in ng/kg Trockensubstanz), Wiederfindungsraten (WFR in %) und Standardabweichungen (Std.abw. in %) (Hallenbach *et al.*, 1993).**

Name der PAK	Abkürzg. der PAK	TVO und/ oder EPA	Bemerkg.	Nachw.gr. (ng/g TS)	WFR (%)	Std.abw. (%;n=4)
Acenaphthen	Ac	EPA		0,96	15,4	12,5
Acenaphthylen	Ay	EPA	3)	3)	3)	3)
Anthanthren	Att			0,02	45,2	7,3
Anthracen	An	EPA		0,04	67,6	2,3
Benz(a)pyren	BaP	EPA/TVO		0,06	60,6	1,7
Benz(e)pyren	BcP			0,56	62,1	1,8
Benzo(a)anthracen	BaA	EPA		0,05	73,6	1,8
Benzo(b)fluoranthren	BbF	EPA/TVO		0,14	71,9	1,5
Benzo(b)fluoren	BbFl			0,98	58,0	0,9
Benzo(b)naphtho(2,1-d) thiophen	BnT			0,51	91,2	3,0
Benzo(c)phenanthren	BcPh			0,18	64,5	0,9
Benzo(ghi)fluoranthren	BghiF			1,89	48,5	0,8
Benzo(ghi)perylene	BghiP	EPA/TVO		0,46	52,9	1,4
Benzo(j)fluoranthren	BjF		1)	0,56	70,9	2,0
Benzo(k)fluoranthren	BkF	EPA/TVO		0,04	77,1	1,0
Chrysen	Ch	EPA		0,25	77,6	1,6
Coronen	Cor			0,25	25,5	3,2

Cyclopenta(cd)pyren	CPP		3)	3)	3)	3)
Dibenzo(ac)anthracen	DBacA		1)	0,02	83,7	2,0
Dibenzo(ah)anthracen	DBahA	EPA		0,43	62,9	2,2
Fluoranthren	Fla	EPA/TVO		0,60	79,0	0,8
Fluoren	Fl	EPA		0,16	39,2	13,6
Indeno(1,2,3-cd)pyren	Ind	EPA/TVO		0,59	64,0	2,3
Naphthalin	Naph	EPA		0,48	11,3	5,5
Perylen	Per		2)	0,21	71,9	1,5
Phenanthren	Ph	EPA		0,28	85,4	0,3
Pyren	Py	EPA		0,57	78,8	1,6
Triphenylen	Tri			0,3	79,3	1,9

1) Peaküberlagerung, Ausblendung mit entsprechenden Wellenlängen möglich

2) Peaküberlagerung, Summe

3) kein Nachweis möglich, da zu geringe Fluoreszenz

## 6.8 Neue Analysemethoden

Thomanetz schlägt neben einigen Regeln für die Probennahmepraxis auch die Anwendung praktikabler halbquantitativer oder qualitativer Schnellanalyseverfahren und/oder den Einsatz einer geeigneten Sondiertechnik vor. Dazu zählen Photoionisationsdetektoren für Kohlenwasserstoffe (außer Methan), insbes. Aromaten, Flammenionisationsdetektoren für flüchtige organische Verbindungen, Gasspürröhrchen, Lösemittelsensoren auf Basis von Halbleiter-Festkörperzellen bzw. Farbstoff-Dünnschichtsensoren oder eine Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer im Geländewagen. Insbesondere letzteres Verfahren - ursprünglich für die Kampfstoffdetektion im Gelände entwickelt - wird allgemein als sehr leistungsfähig in Bezug auf analytische Schnelltestverfahren im Altlastenbereich eingeschätzt (Thomanetz, 1993). Allerdings erscheinen diese Methoden - abgesehen vielleicht von der GC-MS-Methode - für die Analyse von PAK generell nicht geeignet.

## 7 Altlastenstandorte und ihre Sanierung

Wird eine Altlast neu identifiziert, fordern Medien und Öffentlichkeit meist sofortiges Handeln. Häufig kommen dadurch überstürzt Sanierungsmaßnahmen zur Anwendung, ohne daß vorher alle Handlungsoptionen zur Prüfung gelangen. Dies gilt insbesondere für Sanierungen durch mikrobiellen Abbau, deren zweifelhafte Versprechen (schnell, einfach, kostengünstig) einer wissenschaftlichen Überprüfung nicht standhalten können (Thole und Werner, 1988).

Hier sollen einige Sanierungsverfahren für PAK-kontaminierte Standorte konzeptionell vorgestellt werden. Welche Methodik bei einer Altlast am besten geeignet ist, bedarf jedoch der intensiven Prüfung des Einzelfalls. Umfangreiche Vor- und Begleituntersuchungen mögen dabei zwar lästig erscheinen, sind jedoch für eine erfolgreiche und umweltgerechte Sanierung unumgänglich. Der Ursprungszustand kann dennoch in der Regel nur unvollkommen und unter hohem Aufwand wiederhergestellt werden.

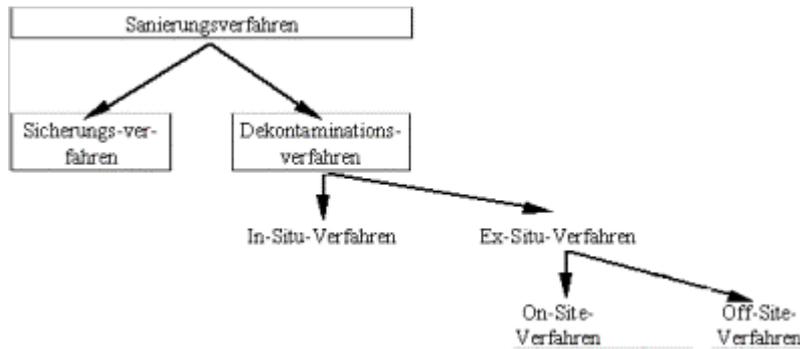
## 7.1 Sanierung PAK-kontaminierter Altlasten

Auf ehemaligen Produktionsflächen des Steinkohlebergbaus, der Gaswerke, Kokereien, petrochemischen Betriebe aber auch der Stahlindustrie bestehen heute großflächige Altlasten von PAK-kontaminierten Böden. Die in diesen Böden gemessenen PAK-Konzentrationen liegen dort in der Regel bedeutend über den Hintergrundwerten, die aufgrund ubiquitärer Immissionen gemessen werden.

Die Ursachen für diese Altlasten liegen überwiegend in unsachgemäßer Lagerung und Entsorgung der bei der Kohlevergasung anfallenden Teere. Teere, die z.B. bei der Produktion von Stadtgas ständig anfielen, wurden häufig entsorgt, indem man sie in unbefestigte oder befestigte Gruben und Terrainmulden lagerte, oder sie mit Injektionsbrunnen ins Erdreich verpreßte. Auch nachdem Steinkohleteer zunehmend zu einem Rohstoff für die chemische Industrie geworden war, blieben solche Methoden für die schwerverkäuflichen Fraktionen der Steinkohledestillation durchaus üblich.

Die Teere versickerten häufig noch während der aktiven Produktionszeit kontinuierlich ins Erdreich. Zu weiteren schwerwiegenden Verunreinigungen kam es nicht selten bei der Einstellung der Produktion, wenn die Betriebsgebäude abgerissen oder umgebaut wurden. Hierbei wurden die in den Anlagen verbleibenden Teermassen oft über das gesamte Gelände verteilt. Auch die nur wenig befestigten Teergruben hielten der mechanischen Beanspruchung nicht stand oder sie wurden sogar gesprengt (Kircher und Plümmen, 1988). Weitere Bodenkontaminationen entstanden aufgrund von Kriegsschäden, da Gaswerke strategische Ziele von Bombenangriffen bildeten. Auch Bauarbeiten auf aufgelassenem Gelände, bei denen nicht kartierte Teergruben oder Leitungen beschädigt wurden, verursachten einen vermehrten Eintrag von PAK ins Grundwasser. Viele dieser Altlasten sind bis heute nicht bekannt.

Grundsätzlich lassen sich Sanierungskonzepte für derartige Altlasten in folgendes Schema fügen (Abbildung 7-3):



**Abbildung 7-3: Systematik der Bodensanierungsverfahren**

Man unterscheidet entsprechend dem Ort der Behandlung nach In-Situ- und Ex-Situ-Verfahren, wobei letztere weiter untergliedert werden in On-Site- und Off-Site-Verfahren. Eine weitere Unterscheidung erfolgt nach der verwendeten Methodik zwischen physikalisch-chemischen und biologischen Sanierungsmaßnahmen.

Allen Sanierungsverfahren geht der Durchführung der eigentlichen Sanierung eine Reihe von hintereinander gestaffelten Untersuchungs- und Planungsschritten voraus. Diese erste Untersuchungsphase ist nicht auf ein spezielles Sanierungsverfahren ausgerichtet. Zunächst werden die standortspezifischen Sanierungsbedürfnisse festgestellt (Erfassung, Erstbewertung und Gefahrenabschätzung). Anschließend erfolgt die Auswahl eines geeigneten Sanierungsverfahrens und die Festlegung der Sanierungsziele. Sie sind die Grundlage für die technische, kalkulatorische und vertragliche Projektfestlegung (Entwurfsplanung, technische Vor- und Ausführungsplanung, Genehmigungsplanung) (Heckemanns, 1994). Die Verfrachtung kontaminierter Bodens in eine Sondermülldeponie wird hingegen möglichst vermieden, da dies zum einen viel Deponieraum benötigt, und zum anderen aufgrund der dann notwendigen Überwachungsmaßnahmen und Sicherheitsanforderungen sehr teuer werden kann.

## 7.2 Stufenweise Erkundung und Analysenplanung

Die Bearbeitung einer Altlast vollzieht sich im wesentlichen in drei Erkundungsphasen, auf die dann ggfs. eine Sanierung folgt (z.B. Stufenplan des Landes Baden-Württemberg; MU B-W, 1988). Auf einen Anfangsverdacht hin werden alle Informationen zusammengetragen (historische Erkundung,  $E_{0-1}$ ). Es folgen die Orientierungsphase und die Detailphase der technischen Erkundung, die dazu führen muß, durch physikalische und chemische Messungen Art und Ausmaß der Kontamination sowie die Austragsverhältnisse und die Empfindlichkeit der betroffenen Schutzgüter umfassend zu ermitteln (orientierende Erkundung,  $E_{1-2}$ , und nähere Erkundung,  $E_{2-3}$  nach Altlastenhandbuch Baden-Württemberg; MU-BW, 1988).

Der genannte Stufenplan ermöglicht eine effiziente und kostensparende Abarbeitung der vorhandenen Altlasten. Um nur sachgerechte Analysenparameter in das Untersuchungsprogramm aufzunehmen, ist ein Analysenplan zu erstellen, der möglichst gezielt auf die am jeweiligen Standort vorhandenen Schadstoffe abgestimmt wurde. Eine wertvolle Hilfe bietet hierbei beispielsweise das Expertensystem XUMA, das die verfahrenstechnischen Abläufe

der Produktionsprozesse aller altlastenrelevanten Branchen in ihrer zeitlichen Entwicklung berücksichtigt und dem ermittelten branchenspezifischen Stoffinventar chemisch-analytische Parameter zuordnet (Höß, 1993). Derzeit stehen in XUMA Informationen zu 21 für die Altlastenbearbeitung besonders relevanten Branchen zur Verfügung. Daneben liefert das System Analysenpläne für 36 weitere Branchen - allerdings ohne zusätzliche Information über Verfahrensabläufe (Höß, 1995). Auf dieser Wissensbasis ist es möglich, für nahezu alle der in Baden-Württemberg vorkommenden Altstandorte fachlich fundierte Analysenprogramme zu erstellen.

### 7.3 Festlegen der Sanierungsziele

Die Sanierungsziele sind in einer Art anzulegen, daß die Schutzziele erreicht werden. Letztere werden - gegebenenfalls anhand einer Sanierungsuntersuchung - abgeleitet und konkretisiert (Altlasten-Kommission NRW, 1989). Die Altlasten-Kommission NRW hält es nicht für sachgerecht, allgemeingültige Sanierungsziele in Form von Konzentrationshöchstwerten für den Boden vorzugeben. Selbst im Einzelfall vertritt sie die Auffassung, daß Sanierungsziele nicht oder nicht allein durch Konzentrationsvorgaben festgelegt werden können, wie dies beispielsweise in den Niederlanden geschieht. Gerade bei der Beurteilung von Böden sei oft keine hinreichend sichere Prognose der Gefährdung möglich: Zu viele Faktoren beeinflussen die Schadstoffaufnahme von Menschen, Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen (Altlasten-Kommission NRW, 1989).

Insbesondere kann aus der Schadstoffkonzentration im Boden und weiteren Bodenparametern nicht mit Sicherheit auf die Schadstoffgehalte in bestimmten Pflanzen und Pflanzenteilen geschlossen werden. Bei der Überschreitung bestimmter Schadstoffkonzentrationen z.B. in Kulturböden ist es daher nötig, die Pflanzen auf der Verdachtsfläche selbst zu untersuchen. Falls es sich dabei um Lebensmittelpflanzen bzw. Schadstoffe handelt, die durch die Futtermittelverordnung nicht erfaßt sind, mag selbst dies nicht ausreichen. Die Beurteilung muß schließlich auch die duldbaren Aufnahmemengen, die Verzehrsgewohnheiten, die übliche Behandlung der Pflanzen und andere Faktoren mit berücksichtigen (Altlasten-Kommission NRW, 1989).

Um gesundheitliche Risiken abzuschätzen, werden Schadstoffkonzentrationen in der Umwelt und ggf. in Gewebeproben gemessen und beurteilt. Auf Ebene der Umweltmedien sind allgemein anerkannte Größen über duldbare Aufnahmemengen für die relevanten Schadstoffe bzw. über die duldbaren Risiken bei der Aufnahme von Schadstoffen entscheidend. Sind solche im Einzelfall nicht verfügbar oder nicht anwendbar, so ist eine gutachterliche Einzelfallbetrachtung notwendig (Altlasten-Kommission NRW, 1989).

Bei der Beurteilung der Meßergebnisse ist deshalb zu unterscheiden, ob das betreffende Umweltmedium von den potentiell betroffenen Personen- bzw. Risikogruppen unmittelbar aufgenommen werden (z.B. orale Aufnahme von Boden, Lebensmittelpflanzen und Trinkwasser, Atemluft), oder ob die Schadstoffe über einen Umweg über bestimmte Ausbreitungs- bzw. Transfermedien auf den Menschen einwirken können. Im ersten Fall sind Grenz- und Orientierungswerte zur Bewertung heranzuziehen. Im zweiten Fall wäre es nach Ansicht der Kommission eher problematisch, Grenzwerte für Konzentrationen festzulegen:

In mehrstufigen Wirkungspfaden (z.B. Boden - Pflanze - Tier - Mensch, Bodenluft - Deckschichten - Außenluft - Mensch, Grundwasser - Ausbreitung im Untergrund - Trinkwassergewinnung - Mensch) kann eine Risikoabschätzung nur die Grundlage für die Orientierungsphase bilden (Altlasten-Kommission NRW, 1989).

In den Niederlanden wurden schon sehr früh gesetzliche Richtlinien zur Sanierung von Altlasten erarbeitet. Die dabei ebenfalls eingeführten Richtwerte wurden nach drei Kategorien unterschieden: Der A-Wert bildete die Referenzkonzentration und bezeichnete einen Zustand, bei dem in Bezug auf die untersuchte Substanz noch keine weiteren Maßnahmen erforderlich waren. Überschritten die ermittelten Konzentrationen den B-Wert, so waren weitere Untersuchungen über Umfang und Ausmaß der Kontamination anzustellen; bei Überschreitung des C-Wertes waren Sanierungsmaßnahmen in jedem Fall einzuleiten.

In Verbindung mit der Novelle des niederländischen Bodenschutzgesetzes 1994 sind in den Niederlanden am 9. Mai 1994 die neuen Interventionswerte rechtsverbindlich eingeführt worden. Diese Werte ersetzen die früheren C-Werte, während die A-Werte durch ebenfalls neu eingeführte Zielwerte (streefwaarden) ersetzt wurden. Die B-Werte sind entfallen; an ihre Stelle tritt das arithmetische Mittel aus den neuen Ziel- und Interventionswerten (MVRM, 1994). Das niederländische Konzept unterscheidet nicht nach Nutzungsarten des Geländes bzw. nach dem tatsächlichen Gefährdungspotential, das beispielsweise durch geologische Barrieren entscheidend vermindert sein kann.

In Deutschland hingegen werden aufgrund der Vielzahl der Altlasten und der beschränkten personellen und finanziellen Mittel Prioritäten bei der Sanierungsplanung gesetzt. Mehrere Bewertungsschemata wurden entwickelt, die unterschiedlichen Nutzungsarten Rechnung tragen.

Eine Möglichkeit zur Bewertung bieten die verschiedenen Zielwerte für Deponate, oder Weiterverwertung. Sie sind jedoch in erster Linie Verwertungs- bzw. Entsorgungsschwellenwerte und primär keine Sanierungszielwerte.

Eine Übersicht über verschiedene Verwertungs- bzw. Entsorgungsschwellenwerte als potentiell anwendbare Sanierungszielwerte gibt Tabelle 7-1:

Tabelle 7-1: Zielwerte für Deponate und aufbereitete Böden (nach Franzius *et al.*, 1995)

			PAK TVO-Liste mg/kg	PAK EPA-Liste mg/g	PAK Einzel mg/kg	PAK Chloriert gesamt mg/kg
LWA,	Richtwerte	Ia	0,0002	-	-	-
NRW 1987	für Deponie-	Ib	0,002	-	-	-
	Klassen in	II	0,003	-	-	-
	mg/l	III	0,005	-	-	-
	Ausschlußkriterium für Übertagedeponierung (>Dep.Kl. 5)		100	-	-	-
NLWA,	Grenzwerte im	II	-	0,003	-	-
NS 1992	Eluat in mg/l	III	-	0,005	-	-
	Zuordnungs-	II	-	25	-	-
	werte	III	-	50	-	-
RAL 1991	Gütebestim-	GK 1	-	1,0	0,1	-
	mungen für	(Eluat)	-	0,005	-	-
	aufbereitete	GK 2	-	5	1	-
	Böden und	(Eluat)	-	0,010	-	-
	Bauteile	GK 3	-	25	10	-
NLWA,	Richtwerte für Recycling-		-	2	-	0,1
	material aus biologischer					
NS 1989	Behandlung		-	0,002	-	-
Berliner Liste 1991	Einbauwerte		-	5		-
TA Sied-	Zuordnungs-	Dep.Kl. I	-	-	-	-
lungsabfall						
1992	werte in mg/l	Dep.Kl. II	-	-	-	-
EG-Vor-	Zuordnungs-	Gefährl.	-	-	-	-
		Abfälle				
schlag 1991	werte in mg/l	Inerte	-	-	-	-
		Abfälle				

Hinweise auf die Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten auf Altlasten aus Regelwerken verschiedener Anwendungsbereiche gibt beispielsweise die Altlasten-Kommission Nordrhein-Westfalens (1989).

Echte Sanierungszielwerte finden sich zum einen in der Hierarchie der Verwaltungsvorschrift „Orientierungswerte...“, zum Landesabfallgesetz Baden-Württemberg (UM-BW, 1993). Sie enthält Hintergrundwerte als grundsätzliche Anforderung, Prüfwerte als allgemeine Mindestanforderung und schließlich ermessensleitende Regelungen als einzelfallspezifische Mindestanforderungen an das Sanierungsziel für die Schutzgüter Grundwasser als

Ressource, Grundwassernutzungen sowie Boden im Hinblick auf den Aufenthalt von Menschen und im Hinblick auf Pflanzenwachstum und -qualität. Zum anderen sind Sanierungszielwerte geboten durch Hintergrund-, Prüf- und Belastungswerte, wie sie in den Verwaltungsvorschriften zum Baden-Württembergischen Bodenschutzgesetz genannt werden (vgl. Kap. 1.1.4.). Dort werden Grenzwerte festgelegt nach Bodennutzungsart bzw. Funktionbeeinträchtigung (vgl. 4. VwV zum Bodenschutzgesetz Baden-Württemberg, „VwV organische Schadstoffe“). Die Verwaltungsvorschriften präzisieren durch die Vorgabe von Hintergrund-, Prüf- und Belastungswerten die Schwellenkonzentrationen, oberhalb derer weitere Prüfschritte bzw. Maßnahmen in Bezug auf ein Schutzgut einzuleiten sind.

Bei der Ableitung der Prüf- und Belastungswerte wurden die für andere Umwelt-Schutzgüter (z.B. Pflanzen, Wasser) geltenden Güteanforderungen zugrunde gelegt, wie sie beispielsweise in Form der ZEBS-Werte für Nahrungsmittel, Werte der Trinkwasserverordnung oder Werte der Futtermittelverordnung vorliegen. Fallspezifisch ist unter Berücksichtigung der Angemessenheit des Aufwandes und der Umweltbilanz abzuwägen, ob Hintergrundwerte, Prüfwerte oder Werte, die sich aus der sog. „Einzelfallspezifischen Mindestanforderung“ ergeben, zu erreichen sind (GDCh, 1996; v.d. Trenck, 1997).

Desweiteren wird die bestehende oder geplante Nutzung der Verdachtsfläche und ihres Einflußbereiches in Betracht gezogen. Gefahren für die menschliche Gesundheit sind unterschiedlich zu bewerten, wenn die Flächen dem nur gelegentlichen Aufenthalt dienen im Vergleich zu einem ständigen Aufenthaltsort. Die Beurteilung muß demnach stets auf die bestehende oder geplante Nutzung abgestellt sein und dabei auch zwischen den einzelnen Wirkungspfaden differenzieren (Altlasten-Kommission NRW, 1989).

Bei der Altlastensanierung sollte demnach vor allem eine aufgabenspezifische Beurteilung stattfinden. Zu unterscheiden ist dabei zwischen einerseits der Gefahrenermittlung und Gefahrenabwehr durch die Sonderordnungsbehörden (z.B. Abfallwirtschaftsamt, Wasserwirtschaftsamt) und die allgemeinen Ordnungsbehörden und andererseits der Planung und Entscheidung über die Inanspruchnahme und Eignung von Altlasten-Verdachtsflächen für neue Nutzungsformen (z.B. Bauleitplanung, bauordnungsrechtliche Prüfung; Altlasten-Kommission NRW, 1989).

Denkbar ist die Anwendung nutzungsbezogener Schwellenwerte, bei deren Unterschreitung nach sachkundiger Einschätzung kein Gesundheitsrisiko zu erwarten ist. Diese Schwellenwerte sollten die verschiedenen Aufnahmewege (Expositionspfade) und die Summe der Aufnahmearten berücksichtigen. Derartige Schwellenwerte erscheinen auch dann zweckmäßiger als Höchstwerte, wenn zwar eine Aufnahme durch den Menschen erfolgt, aber der für den Menschen verfügbare Teil erheblichen Schwankungen unterliegt. In manchen Fällen ist es auch möglich, die Gefährdung der exponierten Bevölkerung durch medizinische Untersuchungen (z.B. Biomonitoring) zu ermitteln. In epidemiologischen Studien können zum Nachweis einer erhöhten Belastung analytische Meßwerte und Parameter der exponierten Bevölkerungsgruppe mit Meßwerten einer nicht exponierten Gruppe verglichen werden (Altlasten-Kommission NRW, 1989).

Wegen der Heterogenität der Matrix ist die Erfolgskontrolle anhand von Gesamtgehalten vor allem bei In-Situ-Verfahren mit Problemen behaftet. Eine Festlegung von Sanierungszielwerten ist daher nur begrenzt sinnvoll, zumal der Ausbreitungspfad

weitgehend auf das Grundwasser beschränkt ist. Sanierungszielwerte werden daher sinnvollerweise in solchen Fällen nur für den Grundwasserpfad entwickelt. Diese Sanierungszielwerte (z.B. 500 µg/l Kohlenwasserstoffgehalt) sind gelegentlich schon bei relativ hohen Bodenkonzentrationen (z.B. > 2000 mg/kg Trockensubstanz) dauerhaft erreichbar. Für den Abschluß der Sanierungsmaßnahmen ist zu beachten, daß bei der Umstellung vom dynamischen Gleichgewicht der Sanierung zum stationären Gleichgewicht danach aus den Bereichen höherer Kontamination Schadstoffe nachdiffundieren können (sog. "Tailing"). Eine entsprechende Verlängerung der Sanierungsmaßnahme in die Zeit des "Tailing" hinein sollte eingeplant sein (Held, 1994). Ein Beispiel für die Festlegung von Sanierungszielwerten für eine altöl-kontaminierte Industriefläche findet sich für PAK - neben weiteren überwiegend organischen Substanzen - bei Held und Rippen (1994).

## 7.4 Sanierungsverfahren

Im folgenden sollen Verfahren speziell zur Sanierung von PAK-Kontaminationen kurz vorgestellt und erläutert werden. Zu einigen dieser Verfahren hat die LfU Baden-Württemberg bereits Veröffentlichungen herausgegeben, die zur weiteren Vertiefung dienen können.

Bei der Sanierung von PAK-kontaminierten Altstandorten können Stabilisierungs- und Einkapselungsmaßnahmen (Sicherungsverfahren) sowie verschiedenste thermische, chemische und mikrobiologische Dekontaminationsverfahren (in situ, on oder off site angewandt) zur Anwendung gelangen, meist in Kombination mit einer der zahlreichen Extraktionsmethoden.

### 7.4.1 Sicherungsverfahren

Nachdem der Sachverständigenrat für Umweltfragen den Terminus „Sanierung“ als einen Oberbegriff definiert hat, unter den Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen, Sicherung, Dekontamination sowie Umlagerung zu subsumieren sind (SRU, 1989), kann auch eine Umschließung als Sanierungsverfahren bezeichnet werden.

Zu den Sicherungsverfahren zählen demnach alle Arten von Einkapselungen des Altlastenkörpers. Dazu gehören sowohl Oberflächenabdichtungssysteme durch natürliche Bodenmaterialien, modifizierte Bodenmaterialien, Abfallstoffe und synthetische Stoffe (durchlässig oder undurchlässig), als auch Dichtwand- und Schalabdichtungssysteme in Form von vertikalen Barrieren (Spundwand, Schlitzwand, Schmalwand, Injektion/Düsenstrahl-Injektion, Bodenvereisung) und/oder horizontalen Barrieren (Injektion/Düsenstrahlinjektion, Stollen mit oder ohne Füllung, durchgehende Sohlenabdichtung). Für nähere Details sei verwiesen auf das „Handbuch für die Einkapselung von Alttablagerungen“ (LfU, 1995a).

Da die Schadstoffe bei derartigen Maßnahmen jedoch weiterhin im Boden verbleiben und die Dichtigkeit der Wand langfristig nicht garantiert ist, muß eine solchermaßen sanierte Altlast ständig überwacht werden.

## 7.4.2 Dekontaminationsverfahren

Alle Verfahren, die mit einer Behandlung des Bodens einhergehen, um den Schadstoffgehalt des Bodens zu verringern, faßt man unter dem Begriff „Dekontaminationsverfahren“ zusammen. Man unterscheidet dabei zwischen In-Situ- und Ex-Situ-Verfahren

### 7.4.2.1 In-Situ-Verfahren

In-Situ-Verfahren sind Verfahren, die eine Behandlung des kontaminierten Bodens ohne Bodenaushub am Ort der Kontamination ermöglichen. Gründe für eine derartige Behandlung können in einer großen Tiefenlage des Aquifers liegen, in der Ausdehnung der Kontamination, oder in der Notwendigkeit, eine oberflächliche Bebauung zu erhalten (Held, 1994).

Bei allen In-Situ-Verfahren sind möglichst genaue Kenntnisse über die hydrogeologische Situation des Altlastenstandortes notwendig. Optimale Voraussetzungen sind gegeben, wenn der Aquifer nach unten durch eine relativ undurchlässige Tertiär-Tonschicht begrenzt wird. Eine seitliche Begrenzung durch Bentonit-Wände kann das Gebiet in der Vertikalen abgrenzen; der so isolierte „Topf“ kann als Festbett-Bioreaktor betrachtet werden.

In-Situ-Verfahren sind z.B.

- hydraulische Extraktions-Verfahren;  
dazu zählt die reine Entnahme bzw. Grundwassererfassung, die Durchspülung und die Schutzinfiltration; vgl. „Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle: Hydraulische und pneumatische In-Situ-Verfahren“ (LfU, 1995b). Auch bei Stoffen mit geringer Wasserlöslichkeit wie PAK sind langfristig durchaus nennenswerte Schadstofffrachten über das Boden- und Grundwasser möglich. Dies gilt vor allem, wenn der Boden besonders grobporig ist bzw. gelöste organische Substanz oder andere Lösungsvermittler im Boden wirksam sind (Tiefenverlagerung). Wichtig ist die anschließende Abwasseraufbereitung, die mit Hilfe der „klassischen“ Oxidation (Ozonung), aber auch Membranverfahren, Aktivkohlefiltern, Biofiltern, Biowäsche-Anlagen oder Tropfkörper-Anlagen durchgeführt wird (LfU, 1995b).
- pneumatische Verfahren;  
dabei handelt es sich vor allem um Bodenluftabsaugung, Bodenluftspülung, In-Situ-Stripping sowie „koaxiale Grundwasserbelüftung“; vgl. „Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle: Hydraulische und pneumatische In-Situ-Verfahren“ (LfU, 1995b). Wegen des niedrigen Dampfdrucks der höherkondensierten PAK sind diese Verfahren jedoch im PAK-Schadensfällen nicht erfolgversprechend. Eine wirksamere Variante ist dagegen das - allerdings relativ energieaufwendige - Steam-Stripping (Wasserdampfdestillation), das für PAK auch ex situ bereits sowohl im Pilotmaßstab als auch großtechnisch angewandt wurde (Hudel *et al.*, 1995, Becker *et al.*, 1993).
- die Ozonbehandlung bzw. die Behandlung mit Wasserstoffperoxid;  
dabei können auch größere Ringverbindungen oxidativ gespalten werden; die Methode ist jedoch nur im ungesättigten Bereich anzuwenden (ggf. Grundwasserabsenkung notwendig; Bruckner, 1993).

- Mikrobiologische Sanierungsverfahren  
als In-Situ-Maßnahme meist in Kombination mit hydraulischen Verfahren  
angewandt; vgl. „Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung“ (LfU, 1995c).

#### 7.4.2.2 Ex-Situ-Verfahren

In Abgrenzung zu den verschiedenen In-Situ-Verfahren bezeichnet man die Sanierungsmaßnahmen, die mit einem Aushub des kontaminierten Bodenmaterials verbunden sind, als Ex-Situ-Verfahren. Dabei unterscheidet man On-Site-Verfahren, die direkt auf dem Gelände der Altlast durchgeführt werden können, und Off-Site-Verfahren, die einen Transport in eine besondere, meist aufwendigere Behandlungseinheit mit sich bringt.

##### a) On-Site-Verfahren

Dies sind Verfahren, bei denen der kontaminierte Boden ausgebaggert und - meist in speziell dafür aufgestellten technischen Einheiten - vor Ort behandelt wird. Dabei kommen verschiedene Extraktionsverfahren sowie thermische, chemische und mikrobiologische Behandlungsmethoden zum Einsatz. Für die mikrobiologischen On-Site-Behandlung von kontaminierten Böden stehen grundsätzlich vier Verfahren zur Verfügung, nämlich der Landfarm-Prozeß, die Kompostierung, die Behandlung in Regenerationsmieten und die Behandlung in Bioreaktoren. Hinzu kommen einige Verfahren zur Abwasserreinigung nach der Extraktion.

Auch verschiedene Immobilisierungsverfahren, beispielsweise nach HDW-Verfahren, nach Heide/Werner und andere (LfU, 1994c) können zu diesen Verfahren gerechnet werden. Der Boden kann nach On-Site-Behandlungen am Standort verbleiben und kostet daher keinen Deponieraum.

On-Site-Verfahren mit einer voraussichtlichen Betriebsdauer von nicht mehr als 12 Monaten unterliegen seit der Neufassung der 4. BImSchV vom 1.5. bzw. 1.6.1993 keiner umweltrechtlichen Zulassung mehr, und haben damit einen großen Vorteil gegenüber neu zu beantragenden Off-Site-Maßnahmen. Allerdings wird gerade für die mikrobielle In-Situ- bzw. On-Site-Sanierung meist ein Zeitraum von mehreren Jahren veranschlagt.

##### b) Off-Site-Verfahren

Auch bei Off-Site-Verfahren wird der Boden ausgehoben, dann jedoch einer Behandlung in weiter entfernt gelegenen Vorrichtungen zugeführt.

Die Vorteile der Off-Site-Sanierung liegen in der schnellen Räumung der Baustelle und in der stationären Reinigungsanlage, die mit ihrer ständigen personellen und technischen Ausstattung oft eine flexiblere Prozeßüberwachung und -führung erlaubt, als dies bei On-Site-Verfahren möglich ist. Unter dem Aspekt der Emissionsentwicklungen erscheinen Off-Site-Behandlungen - je nach Transportweg - bis zu einer Chargengröße von ca. 1000 bis 1500 Tonnen umweltverträglicher, als vergleichbare On-Site-Methoden; erst bei größeren Mengen schlägt der Transport negativ zu Buche (Kappesser, 1994).

Eine Bodenbehandlung kann in Deutschland in einem der zahlreichen Bodenbehandlungszentren, die sich in allen Bundesländern befinden, durchgeführt werden. Dort stehen jeweils unterschiedliche technische Methoden zur Verfügung (eine Übersicht über Zentren und ihre Behandlungsspektren bieten Kielburger und Schmitz, 1993).

Nach unserem Wissen werden heute zur Sanierung kontaminierter Böden von ehemaligen Gaswerksstandorten neben der Bodenwäsche am häufigsten thermische und biologische Verfahren angewandt, auf die daher im folgenden noch einmal gesondert eingegangen wird.

#### **7.4.2.2.1 Bodenwäsche**

Bei dem extraktiven Verfahren der Bodenwäsche wird der gesamte Boden ausgehoben und mit Hilfe von Wasser, das zur Erhöhung der Löslichkeit gelegentlich auch mit Tensiden angereichert wurde, vermengt. Unter Ausnutzung der Verteilungsprozesse werden dadurch die Schadstoffe in die wässrige Phase überführt (Sobisch *et al.*, 1994). Gerade zur Sanierung von PAK-kontaminierten Böden werden neuerdings sogenannte Mikroemulsionen hergestellt, die in der Lage sind, vor allem die Feinkornfraktion, die aus einer Bodenwaschanlage ausgetragen wird, extraktiv von PAK zu befreien. Durch eine anschließende Trennung der Phasen läßt sich die wäßrige Tensidphase im Kreislauf führen, während die schadstoffangereicherte Ölphase einer biologischen Nachbehandlung (z.B. in einem Airlift-Reaktor, vgl. Winterberg, 1994) zugeführt werden kann (Bonkoff *et al.*, 1995, Schuster und Blank-Huber, 1994).

Für weitere Informationen sei das „Handbuch Bodenwäsche“ (LfU, 1995d) empfohlen.

#### **7.4.2.2.2 Thermische Bodenbehandlung**

Zu den thermische Behandlungen zählt das Ausglühen oder Verbrennen des kontaminierten Bodenmaterials. Die dazu verwendeten stationären oder mobilen Reaktoren lassen sich nach ihrer Bauart unterscheiden als Vertikalreaktoren, Horizontalreaktoren und Wirbelbettreaktoren. Die meisten Anlagen können nach Angaben ihrer Hersteller Reinigungsleistungen von weit über 90 % erreichen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß Kohlenwasserstoffe und BTX-Aromaten sehr viel leichter verbrennen als mehrkernige Aromaten. Bezogen auf Gesamtaromaten stellt sich daher die Reinigungsleistung besser dar als bezogen auf 4- und 5-Ring-PAK (Thomé-Kozmiensky, 1987).

Da die PAK, zumindest die mit mehr als drei Ringen, nicht sehr flüchtig sind, bedarf es hoher Temperaturen, um sie aus dem Bodenmaterial auszugasen, wie auch Tabelle 7- zu entnehmen ist.

**Tabelle 7-2: Reinigungswirkung bei unterschiedlichen Temperaturen; n.n. = nicht nachweisbar (nach Thomé-Kozmiensky, 1987)**

Chemische Verbindung	Gehalt im	Gehalt im	Gehalt im	Gehalt im
	Schwehrückstand bei Drehrohrofenwandtemperatur	Schwehrückstand bei Drehrohrofenwandtemperatur	Schwehrückstand bei Drehrohrofenwandtemperatur	Schwehrückstand bei Drehrohrofenwandtemperatur
	350 °C	450 °C	550 °C	650 °C
Methylnaphthalin	7,8	0,5	n.n.	n.n.
Fluoranthren	8,2	0,5	0,2	n.n.
Benzofluoranthren	6,0	1,0	0,1	n.n.
Indenopyren	2,2	0,6	0,1	n.n.

Ein grundsätzlicher Nachteil der thermischen Bodenbehandlung besteht darin, daß mit den Schadstoffen auch die ökologisch notwendige, organische Bodensubstanz sowie alle Lebewesen verbrannt, und Aggregate und Bodengefüge zerstört werden. Für eine Wiederungzung als Biostandort muß der Boden rekultiviert werden. Die dadurch entstehenden Rekultivierungskosten verteuern die Sanierung

Weitere Informationen finden sich z.B. in Thomé-Kozmiensky (1987), Thomé-Kozmiensky (1988), Wolff *et al.* (1988) und Franzius (1988).

#### 7.4.2.2.3 Biologische Sanierungsmaßnahmen

Zahlreiche Mikroorganismen sind in der Lage, organische Schadstoffe als Energie- und Kohlenstoffquelle direkt zu nutzen oder in cometabolischen Reaktionen abzubauen (DGMK, 1991). Das Prinzip mikrobiologischer Sanierungsverfahren besteht darin, dieses natürliche Abbauverhalten der ortsansässigen Bodenbakterienflora durch die Einstellung von für sie optimalen Umweltbedingungen so zu fördern, daß die Mikroorganismen die Schadstoffe im Boden möglichst weitgehend mineralisieren oder zu Stoffwechselprodukten umwandeln, die eine weitere Umweltgefährdung ausschließen. Im Vergleich zu Deponierung, Waschverfahren oder thermischer Behandlung erscheint die Bodensanierung mit Hilfe von Mikroorganismen meist ökologisch und ökonomisch günstiger, um mineralöl- oder PAK-kontaminierte Böden zu reinigen (DGMK, 1991). Je nach der Verfahrenstechnik unterscheidet man auch hier In-Situ-, und Ex-Situ-Verfahren (sowohl On-Site, als auch Off-Site-Methoden).

Alle mikrobiologischen Verfahren haben eine Heraufsetzung der Abbauleistung durch milieuverbessernde Maßnahmen zum Ziel. Dies wird erreicht durch Flutungen bzw. Durchmischung des kontaminierten Bodens. Während Stoffwechselprodukte gleichzeitig weggespült werden, führt das Wasser kontinuierlich Nährstoffe hinzu, beispielsweise:

- Nährsalze (Ammonium- und Phosphat-Salze in Verbindung mit beispielsweise Kalium, Calcium und anderen Spurenelementen, die gleichzeitig auch zu einer Pufferung der Bodenlösung beitragen)
- terminale Elektronenakzeptoren, wie z.B. Sauerstoff, Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Ozon (O<sub>3</sub>), Nitrat, Sulfat;

- Lösungsvermittler (zur Erhöhung der Verfügbarkeit der PAK im Bodenwasser für den Abbau durch Mikroorganismen In-Situ);
- organische Substanzen als Primärsubstrat (wenig sinnvoll);

Physikalische Faktoren, die bei der Sanierungsmaßnahme kontrolliert und ggf. beeinflusst werden, umfassen die Korngrößenverteilung (Korngröße von max. 2 - 5 cm Durchmesser) den Wassergehalt (optimale Bodenfeuchte bei 50-80 % der Wasserhaltekapazität), die Temperatur (Aufheizung des Spülwassers um 10°C ergibt eine Verdoppelung der Abbaurate; Battermann und Werner, 1988). Eine weitere Strukturverbesserung wird durch Zusatz von 5-10 Volumen-%, in Ausnahmefällen bis 30 % organischen Materialien wie Kompost, Rindenmulch oder gehäckseltem Stroh erreicht (Kappesser, 1994).

Bisher liegen nur wenige Versuche zur mikrobiellen Abbaubarkeit spezifischer Bodenverunreinigungen vor (Fliegner und Reinirkens, 1993, nach Beyer 1992). Es besteht jedoch offenbar die Gefahr einer Unterschätzung von Persistenz und ökotoxikologischer Relevanz möglicher Metaboliten. Dies ist insbesondere der Fall bei PAK-Kontaminationen, da die Transformationsprodukte einiger polycyclischer Aromaten z.B. stärker kanzerogen wirken, als ihre Ausgangsprodukte (DGMK, 1991). Besondere Schwierigkeiten ergeben sich in diesem Zusammenhang bei Verunreinigungen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, bei deren Abbau die Gefahr der Bildung von Metaboliten mit erhöhtem Umweltgefährdungspotential besteht (Fiedler *et al.*, 1994; DGMK, 1991). Die Bewertung der Persistenz und ökotoxikologischen Wirkung möglicher Metaboliten sollte dabei stets unter dem Gesichtspunkt der geplanten Wiederverwertung des Bodens erfolgen (DGMK, 1991).

Daher sind auch während der Sanierung regelmäßige Kontrolluntersuchungen notwendig, mindestens in monatlichen Abständen. Dies ist für die Steuerung der Nährstoffzugabe, die Überwachung der Sicherheit wie auch im Sinne einer Zeit- und Kostenoptimierung unerlässlich. Zu bestimmende Parameter umfassen - neben der Messung der aktuellen Schadstoffkonzentrationen - Konzentrationsmessungen von Elektronenakzeptoren (Zehrungsrate), Ammonium und Phosphat (Nährsalze) sowie CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> (Bodenluft), pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit, Bakterienzellzahlen und die bakterielle Atmungsaktivität (Held, 1994).

Im allgemeinen ist die Zusammensetzung der *autochthonen*, d.h. bereits ortsansässigen Mikroorganismenpopulation am besten an die bestehenden Standortbedingungen angepaßt. So werden Populationen von kohlenwasserstoffverwertenden Bakterien vermehrt an kontaminierten Standorten gefunden; der natürliche Selektionsprozeß hat bereits die speziell schadstoffadaptierten Organismen bevorzugt (DGMK, 1991).

Werden speziell gezüchtete Einzelarten oder Artengemische als „Starterkulturen“ zugesetzt, spricht man vom „mikrobiellen“ Ansatz (microbiological approach, Ritter and Scarborough, 1995). Durch den Einsatz adaptierter Organismen kann der Zeitraum erheblich verkürzt werden, innerhalb dessen sich auch die *autochthonen* Organismen an die Verunreinigung adaptiert haben (z.B. Eiermann und Peter, 1989, Focht und Shelton, 1987). Das gilt vor allem, wenn der Schadensfall noch relativ jung ist oder wenn die Schadstoffkonzentrationen in einem Bereich liegen, der für die autochthone Mikroflora toxisch ist und sich keine standorteigene abbaufähige Biozönose entwickeln kann (DGMK, 1991).

Das Einsetzen von „Starterkulturen“ ist allerdings vor allem bei älteren Sanierungsfällen weiterhin fragwürdig, da von einer schnellen Überwucherung durch die *autochthone* Mikrobenpopulation ausgegangen werden kann (Kappesser, 1994; Bolliger, 1993).

Der Einsatz genetisch veränderter Mikroorganismen ist bislang in der biologischen Bodensanierung von untergeordneter Bedeutung. Gründe liegen zum einen in der geringeren Konkurrenzfähigkeit dieser Organismen gegenüber der autochthonen Population, zum anderen in der Frage der Risikoabschätzung für eine Freisetzung genetisch manipulierter Organismen. Denkbare Einsatzmöglichkeiten derartig veränderter Mikrobenstämme liegen in speziellen, besonders toxischen oder schwer zugänglichen Substanzen, die in abgeschlossenen Bioreaktoren behandelt werden, bevor sie der Sanierung durch die autochthone Population zugeführt werden (Atlas, 1988). Der Stand der Diskussion bezüglich des damit verbundenen Risikos geht aus einer aktuellen Gegenüberstellung der unterschiedlichen Standpunkte im Mitteilungsblatt der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie hervor (Wagner-Döbler und Weber, 1997)

Biologische Verfahren können nicht zur akuten Gefahrenabwehr eingesetzt werden, da die Sanierung - je nach Art und Umfang der Kontamination - ein bis mehrere Jahre dauert. Zum Abbau von PAK in Böden erscheinen mikrobiologische Verfahren prinzipiell geeignet, und lassen im günstigen Fall bei entsprechender Anwendung *In-Situ* oder On-Site eine praktisch rückstandslose Umwandlung der Kontaminanten in Kohlendioxid, Wasser und Biomasse erwarten (Alef, 1994).

Weitere Informationen und Hinweise finden sich im „Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung“ (LfU, 1995c). Darüber hinaus enthält die GDCh-Monographie 4 „Erfolgskontrolle bei der Bodenreinigung“ eine nützliche Zusammenstellung zur Einsetzbarkeit aller gebräuchlichen Sanierungsverfahren für verschiedene Schadstoffgruppen aus der Sicht des Praktikers (GDCh, 1996).

## 7.5 Offene Fragen

Grundsätzlich stehen noch einige Fragen zur mikrobiologischen Sanierung von PAK-Altlasten offen:

- Inwieweit werden Mikroorganismen durch PAK und toxische Effekte anderer Substanzen negativ beeinflusst, und wie können diese Effekte verhindert werden?
- Existieren Schwellenkonzentrationen, unterhalb derer kein mikrobieller Abbau möglich ist?
- Wie konkurriert der Abbau von PAK mit dem Abbau von anderen, gleichzeitig anwesenden organischen Substanzen?
- Welche Zwischenprodukte entstehen, wie verhalten sich diese in der Umwelt (Akkumulation, Destruktion) und welches Gefährdungspotential besitzen sie?
- Inwieweit sind Abbautests miteinander vergleichbar, und welche von ihnen lassen einen Vergleich mit den tatsächlich im Boden herrschenden Bedingungen zu?
- Welches sind die abbaulimitierenden Faktoren, und in welchem Maße wirken sie limitierend?

- Wie groß ist das Abbaupotential von PAK unter denitrifizierenden Bedingungen?
- Inwieweit lassen sich Lösungsvermittler einsetzen, um die Verfügbarkeit schwerlöslicher PAK für Mikroorganismen zu erhöhen?
- Werden auch PAK mit sechs und mehr Ringen abgebaut, und unter welchen Voraussetzungen ist dies möglich?

Die Beantwortung dieser Fragen kann durch anwendungsbezogene Untersuchungen und durch gezielte Grundlagenforschung in Angriff genommen werden.

## 8 LITERATUR

- ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Hrsg.), 1991: 1991-1992 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio/USA.
- Alef, K., 1991: Methodenhandbuch Bodenmikrobiologie. ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg.
- Alef, K., 1994a: Mikrobiologische Charakterisierung kontaminierter Böden. In: K. Alef (Hrsg.): Biologische Bodensanierung - Methodenbuch. VCH, Weinheim. 43-56.
- Alef, K., 1994b: Mikrobieller Abbau Organischer Umweltchemikalien. In: K. Alef (Hrsg.): Biologische Bodensanierung - Methodenbuch. VCH, Weinheim. 57-76.
- Alef, K., 1994c: Ökotoxikologische Verfahren. In: K. Alef (Hrsg.): Biologische Bodensanierung - Methodenbuch. VCH, Weinheim. 171-185.
- Alef, K., 1995: Mündliche Mitteilungen.
- Altlasten-Kommission NRW, 1989: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten. Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Alttablagerungen und Altstandorten. Stellungnahme der Altlasten-Kommission vom November 1989. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.
- Amin, S., E.J. LaVoie, S.S. Hecht, 1982: Identification of Metabolites of Benzo[b]fluoranthene. Carcinogenesis **3**, 171-174.
- Anderson, T.A., J.J. Beauchamp, B.T. Walton, 1991: Organic Chemicals in the Environment. J. Environ. Quality **20**, 420-424.
- Andersson, J.T., S. Bobinger, 1992: Polycyclic Aromatic Sulphur Heterocycles. II. Photochemical Oxidation of Benz[b]thiophene in Aqueous Solution. Chemosphere **24**, 383-389.
- Anonymus, 1985: Benzo[a]pyrene. Dangerous Prop. Ind. Mat. Rep. **5(1)**, 42-49.
- Anonymus, 1986: Altlastenprobleme durch Kokereien. Müll und Abfall **5/86**, 207.
- Arbeitsgruppe Bodenkunde, 1982: Bodenkundliche Kartieranleitung (KA 3). 3. Auflage. Hannover.
- Arbeitsgruppe Bodenkunde, 1994: Bodenkundliche Kartieranleitung. 4. Auflage. Hannover.
- Aust, S.D., 1993: Biodegradation of Halogenated Organic Pollutants. Presentation on the Dioxin '93 - 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. September 20 - 24. Wien/Österreich.
- Atlas, R.M., 1988: Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment. In: G.S. Omenn (Hrsg.): Environmental Biotechnology. Plenum Press, New York/USA. 81-95, 211-222.

- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Hrsg.), 1990: Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Washington, D.C./USA.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Hrsg.), 1992: Toxicological Profile for Cresols: o-Cresol, p-Cresol, m-Cresol. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Washington, D.C./USA.
- Autenrieth, R.L., J.V. De Pinto, 1991: Desorption of Chlorinated Hydrocarbons from Phytoplankton. *Environ. Toxicol. Chem.* **10**, 857-872.
- Bachmann, S., W. Stolz, W. Kantor, G. Kuhnt, 1994: Begleitstudie zur bundesweiten Bodenzustandserhebung im Walde (BZE-W). Abschlußbericht des UBA Forschungsvorhaben 107 06 002. UBA-Texte 6/94. Umweltbundesamt, Berlin.
- Bahrig, B., K. Bücherl, W. Neumann-Peters, Teschner-Steinhard, H. Müller, 1995: Entwurf der Arbeitshilfe "Aufschlußverfahren zur Probengewinnung für die Untersuchung von Verdachtsflächen und Altlasten" des ITVA-Fachausschusses F2 "Probennahme". *altlastenspektrum* 1/95, 45-53.
- Barnsley, E.A., 1975: The Bacterial Degradation of Fluoranthene and Benzo[a]pyrene. *Can. J. Microbiol.* **21**, 1004-1008.
- Banerjee, S., R.H. Sugatt, D.P.V. O'Grady, 1984: A Simple Method for Determining Bioconcentration Parameters of Hydrophobic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 79-81.
- Bartha, R., I. Bossert, 1984: Treatment and Disposal of Petroleum Industry Wastes. In: R.M. Atlas (Hrsg.): *Petroleum Microbiology*. Macmillan Publishers, New York/USA.
- Battermann, G., P. Werner, 1988: Feldexperimente zur mikrobiologischen Dekontamination; S. 176-185. In: V. Franzius (Hrsg.): *Sanierung kontaminierter Standorte 1987*. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Bauw, D.H., P.G.M. de Wilde, G.A. Rood, Th.G. Aalbers, 1991: A Standard Leaching Test, Including Solid Phase Extraction, for the Determination of PAH Leachability from Waste Materials.
- Bayerisches Geologisches Landesamt (Hrsg.), 1992: Merkblatt für die Anlage von Bodenmeßnetzen zur Bodenbeobachtung und Beweissicherung bei Problemstoffemittenten. Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- Bayerisches Geologisches Landesamt (Hrsg.), 1993: Inventur organischer Schadstoffe in Böden Bayerns. GLA-Fachberichte Nr. **9**, Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- Bayerisches Geologisches Landesamt (Hrsg.), 1994: Hintergrundbelastung bayerischer Böden mit organischen Problemstoffen. GLA-Fachberichte Nr. **12**. Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- Becker, S., J. Bruckamp, E. Weilandt, 1993: Bodensanierung durch Wasserdampfdestillation. *TerraTech* **4/1993**, 58-60.
- Behymer, Th.D., R.A. Hites, 1988: Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1311-1319.
- Beland, F.A., R.H. Heflich, P.C. Howard, P.P. Fu, 1985: The *in vitro* Metabolic Activation of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: R.G. Harvey (Hrsg.): *Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis*. ACS Symposium Series, No. **283**. American Chemical Society, Washington, DC.
- Benner, B.A., G.E. Gordong, S.A. Wise, 1989: Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1269 - 1277.
- Berkowitz N., 1985: *The Chemistry of Coal*. Elsevier, Amsterdam.
- Betts, W.B. (Hrsg.), 1991: *Biodegradation: Natural and Synthetic Materials*. Springer-Verlag, London.

- Beyer, M., 1992: Entwicklung von mikrobiologischen Methoden der Bodendekontamination. Ergebnisse aus einem Verbundprojekt. Vortrag im Rahmen der Veranstaltung „Erfahrungen mit neuen Konzepten zur biologischen Bodensanierung“. Zenith GmbH, Mülheim/Ruhr.
- Biehler, M.J., S. Hägele, 1994: Sanierung KW-verunreiniger Böden im Bioreaktor mit Klärschlammzugabe. TerraTech **1/1994**, 55-57.
- Bintlein, S., J. Devillers, 1994: QSAR for Organic Chemical Sorption in Soils and Sediments. Chemosphere **28**, 1171-1188.
- Bjorseth A. (Hrsg.), 1983: Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Vol. 2: Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry. Marcel Dekker, New York.
- Bjorseth A., Ramdahl T., 1985: Sources and Emissions of PAH. In: A. Bjorseth, T. Ramdahl (Hrsg.): Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Vol. 2: Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry. Marcel Dekker, New York. 1-20.
- Blankenhorn, I., 1990: Ein Methodenvergleich zur Analytik der PAK in Feststoffphasen. In: F. Arendt, M. Hinsenveld, W.J. van den Brink (Hrsg.): Altlastensanierung 90. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 915-919.
- Blume, H.-P., G. Brümmer, 1987: Prognose des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln in Böden mittels einfacher Feldmethoden. Landw. Forsch. **40**, 41-50.
- Blumer, M., 1961: Benzopyrenes in Soil. Science **134**, 474.
- Blumer, M., 1975: Curtisite, Idrialite and Pendletonite, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Minerals: Their Composition and Origin. Chemical Geology **16**, 245-256.
- Blumer, M., W.W. Youngblood, 1975: Polycyclic Hydrocarbons in Soils and Recent Sediments. Science **188**, 53-55.
- BMFT - Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1988: Untersuchung und Bewertung von *in-situ* biotechnischen Verfahren zur Sanierung des Bodens und des Untergrundes durch Abbau petrochemischer Altlasten und anderer organischer Umweltchemikalien. Forschungsbericht 14404567 - feste Abfallstoffe. BMFT, Bonn.
- Bolliger, R., 1993: Sicherheitsaspekte bei der Überwachung von biologischen Bodensanierungen. TerraTech **4/1993**, 54-57.
- Bonkoff, K, F.-H. Haegel, K. Mönig, G. Subklew, L. Webb, 1995: Einsatz von Mikroemulsionen zur Extraktion von organischen Schadstoffen aus Schluff- und Tonfraktionen. TerraTech **1/95**, 60-64.
- Borneff, J., H. Kunte, 1963: Kanzerogene Substanzen in Wasser und Boden. XIV Arch. Hyg. Bakt. **147**, 401-409.
- Borneff, J., H. Kunte, 1987: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe: Vorkommen, Bedeutung und Analytik. In: K. Aurand, U. Hässelbarth, G.v. Nieding, W. Schumacher, W. Steuer (Hrsg.): Die Trinkwasserverordnung. Einführung und Erläuterung für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden. 2. Aufl. Erich Schmidt Verlag, Berlin. 259-266.
- Borneff, J., F. Selenka, H. Kunte, A. Maximos, 1968: Die Synthese von 3,4-Benzpyren und anderen polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe in Pflanzen. Arch. Hyg. **152/3**, 279-282.
- Bossert, J., R. Bartha, 1984: The Fate of Petroleum in Soil Ecosystems. In: R.M. Atlas (Hrsg.): Petroleum Microbiology. Macmillan Publishers, New York/USA.
- Bouchard, D.C., S.C. Mravik, G.B. Smith, 1990: Benzene and Naphthalene Sorption on Soil Contaminated with High Molecular Weight Residual Hydrocarbons from Unleaded Gasoline. Chemosphere **21**, 975-989.
- Brandl, H., 1993: Biologischer Abbau von Polymeren. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA 2. Bodensanierung, Bodenkontamination, Verhalten und ökotoxikologische Wirkung von Umweltchemikalien im Boden. Ecoinforma Press, Bayreuth. 47-58.

- Braun, R., Ch. Pennerstorfer, E. Bauer, 1993: Biologische Sanierung kohlenwasserstoffverunreiniger Böden. Teil 1: Stand der Technik. EP **1-2/93**, 25-29. Teil 2: Laboruntersuchungen zur Verfahrensoptimierung der biologischen Bodenreinigung. EP **3/93**, 110-116.
- Braun, Th., R. Beckmann, R. Kümmel, 1994: Modellgestützte Verfahrensentwicklung bei extraktiver Reinigung kontaminierter Böden. TerraTech **1/1994**, 52-54.
- Brüne, H., 1985: Schadstoffeintrag in Böden durch Industrie, Besiedlung, Verkehr und Landbewirtschaftung. Kongreßband. VDLUFA Schriftenreihe **16**, 83-107.
- Brilis, .M., P.J. Marsden, 1990: Comparative Evaluation of Soxhlet and Sonication Extraction in the Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Soil. Chemosphere **21**, 91-98.
- Brown, R., A. Mittelman, 1993: Evaluation of Existing Methods to Rank the Relative Carcinogenicity of Polycyclic Aromatic Compounds (PAHs). Draft. Office of Emergency and Remedial Response, Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Environmental Protection Agency. Zit. nach Kalberlah et al., 1995.
- Bruckner, F., 1993: In-Situ-Sanierung eines mineralölkontaminierten Bodens durch Ozonbehandlung. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA **2**. Bodensanierung, Bodenkontamination, Verhalten und ökotoxikologische Wirkung von Umweltchemikalien im Boden. Ecoinforma Press, Bayreuth. 211-222.
- Brüggemann, H., 1995: Verteilungsmuster von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Stadtböden (Großraum Frankfurt am Main). Diplomarbeit an der Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie.
- Brusseau, M.L., R.E. Jessup, P.S.C. Rao, 1991: Sorption Kinetics of Organic Chemicals: Evaluation of Gas-Purge and Miscible-Displacement Techniques. Environ. Sci. Technol. **24**, 727-735.
- BUA - Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) (Hrsg.), 1989: Naphthalin. BUA-Stoffbericht 39 (Juni 1989). VCH, Weinheim.
- Buening, M.K., W. Levin, A.W. Wood, R.L. Chang, H. Yagi, J.M. Karle, D.M. Jerina, A.H. Conney, 1979: Tumorigenicity of the Dihydrodiols of the Dibenzo(a,h)anthracene on Mouse Skin and in Newborne Mice. Cancer Res. **39**, 1310-1314.
- Buettner, H.M., W.D. Daily, 1995: Cleaning Contaminated Soil Using Electrical Heating and Air Stripping. J. Environ. Engineer. **8/1995**, 580-589.
- Cassidy, R.A., W.J. Birge, J.A. Black, 1988: Biodegradation of Three Azarene Congeners in River Water. Environ. Toxicol. Chem. **7**, 99-105
- Cerniglia, C.E., 1982: Aromatic Hydrocarbons: Metabolism by Bacteria, Fungi and Algae. Rev. Biochem. Toxicol. **3**, 321-361.
- Cerniglia, C.E., 1984: Microbial Transformations of Aromatic Hydrocarbons. In: R.M. Atlas (Hrsg.): Petroleum Microbiology. Macmillan Publishing Company, New York. 99-128.
- Chamberlain, W.J. et al., 1979: Gel Permeation Chromatography of Oxygenated Components. Anal. Chim. Acta **111**, 235.
- Chang, R.L., W. Levin, A.W. Wood, H. Yagi, M. Tada, K.P. Vyas, D.M. Jerina, A.H. Conney, 1983: Tumorigenicity of Enantiomeres of Chrysene 1,2-Dehydrodiol and of the Diastereomeric Bay-Region Chrysene 1,2-Diol-3,4-Epoxides on Mouse Skin and in Newborn Mice. Cancer Res. **43**, 192-196.
- Chiou, C.T., R.L. Malcolm, T.I. Brinton, D.E. Kile, 1986: Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids. Environ. Sci. Technol. **20**, 502-508.
- Chiou, C.T., D.E. Kile, T.I. Brinton, R.L. Malcolm, J.A. Leenheer, 1987: A Comparison of Water Solubility Enhancements of Organic Solutes by Aquatic Humic Material and Commercial Humic Acids. Environ. Sci. Technol. **21**, 1231-1234.

- Chiou, C.T., 1989: Theoretical Considerations of the Partition Uptake of Nonionic Organic Compounds by Soil Organic Matter. In: B.L. Sawhney, K. Brown (Hrsg.): Reactions and Movements of Organic Chemicals in Soils. SSSA Special Publication **22**, 1-31. Soil Science Society of America, Madison/USA.
- Chu, M.M.L., C.W. Chen 1984: Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Symposium of Polynuclear Aromatic Compounds in the Workplace. International Chemical Congress of Pacific Basis Societies.
- Clement Associates, 1988: Comparative Potency Approach for Estimating the Cancer Risk Associated with Exposure to Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Interim Final Report. EPA Contract No. 68-02-4403. Zit. nach Kalberlah et al., 1995.
- Clement Associations, 1990: Development of Relative Potency Estimates for PAHs and Hydrocarbon Combustion Product Fractions Compared to Benzo[a]pyrene and Their Use in Carcinogenic Risk Assessment. Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency. Zit. nach Kalberlah et al., 1995.
- Collin G., 1965: Teer und Pech (Vorgänge bei der Teer- und Pechbildung; Steinkohlenteere und -teerpeche); S. 668-672. In: Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. **16** (3. Aufl.). Verlag Urban und Schwarzenberg, München.
- Collins, J.F., J.P. Brown, S.V. Dawson, M.A. Marty, 1991: Risk Assessment for Benzo[a]pyrene. Reg. Toxicol. Pharmacol. **13**, 170-184.
- Cretney, J.R., H.L. Lee, G.J. Wright, 1985: Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter from a Lightly Industrialized Area. Environ. Sci. Technol. **19**, 397-404.
- Crößmann, G., 1992: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden und Pflanzen, Band I und Band II. Kommunalverband Ruhrgebiet, Essen.
- Dale, M.J., O.H.J. Downs, K.F. Kostello, S.J. Wright, P.R.R. Langride-Smith, 1995: Direct Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cloud-Water Aerosol Filtrates Using Laser Desorption Mass Spectrometry. Environ. Poll. **89**, 123-129.
- David, B, P. Boule, 1993: Phototransformation of Hydrophobic Pollutants in Aqueous Medium. I - PAHs Adsorbed on Silica.
- DeKreuk, J.F., 1986: Mikrobiological Decontamination of Excavated Soil. In: I.W. Assink, W.J. V.d. Brink (Hrsg.): Contaminated Soil. M. Nijhoff Publishers, Dordrecht. 669-678.
- DeKreuk, J.F., G.J. Annokee, 1988: Applied Biotechnology for Decontamination of Polluted Soils. Possibilities and Problems. In: K. Wolf, W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.): Altlastensanierung '88. Zweiter Internationaler TNO/BMFT-Kongreß über Altlastensanierung. 11.-15. April in Hamburg. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 679-686.
- de Wit, C., 1993: The Toxicology Forum. Unterstützt vom Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, vom Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz von Berlin und vom Minister für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg. Berlin, 9.-11. November 1992. 354-359.
- DECHEMA, 1994: Abbauverhalten altlastenrelevanter (Schad-) Stoffe. Abschlußbericht zum Forschungsprojekt 1480743 0 des BMFT. Teilbericht 3. Polycyclische aromatisierte Kohlenwasserstoffe. DECHEMA e.V., Frankfurt.
- DFG - Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), 1996: MAK- und BAT-Werte-Liste 1995. Mitteilungen 32. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. VCH, Weinheim.
- DGMK, 1991: Mikrobieller Abbau von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffverbindungen. DGMK-Forschungsbericht 461-01. Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg.
- Dieter, H.H., 1990: Halogen-Organische Verbindungen. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **2**, 220-225.

- Dieter, H.H., U. Kaiser, H. Kerndorff, 1990: Kontaminanten aus Altlasten - Vorschlag zur standardisierten toxikologischen Bewertung. UWSF-Z Umweltchem. Ökotox. **2**, 26-32.
- Dieter, H.H., R. Möller, 1993: Standardisierte Bewertung von Kontaminationen aus Altlasten. Forschungsvorhaben im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. Nr. L62-89.09.
- Dipple A., Moschel R.C., Bigger C.A.H., 1984: Polynuclear Aromatic Carcinogens. In: C.E. Searle (Hrsg.), 1984: Chemical Carcinogens. 2nd ed.. ACS Monograph **182**, Wash., D.C. 41-163.
- Dohse, D.M., L.W. Lion, 1994: Effect of Microbial Polymers on the Sorption and Transport of Phenanthrene in a Low-Carbon Sand. Environ. Sci. Technol. **28**, 541-548.
- Dutch Health Council, 1989: Assessing the Risk of Toxic Chemicals for Ecosystems. No. **28/E**. The Hague, The Netherlands.
- DVWK - Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1991): Studie über die Umlagerung von Sedimenten in Wasserstraßen. Phase C2: Konzeption für eine Handlungsanweisung für die Beurteilung der Umweltrelevanz von Sedimentumlagerungsvorhaben in Wasserstraßen. Endbericht von Lahmeyer International und Battelle Institut, Frankfurt an den Deutschen Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK).
- ECAO, 1992: Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria Office. Cincinnati, Ohio/U.S.A.
- ECAO, 1993: Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Final Draft. Prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria Office. Cincinnati, Ohio/U.S.A.
- ECETOC, 1990: Hazard Assessment of Chemical Contaminants in Soil. Technical Report No. **40**. European Chemical Industry, Ecology & Toxicology Centre. Brussels, Belgium.
- ECETOC, 1992a: EC 7th Amendment: Role of Mammalian Toxicokinetic and Metabolic Studies in the Toxicological Assessment of Industrial Chemicals. Technical Report No. **46**. European Chemical Industry, Ecology & Toxicology Centre. Brussels, Belgium.
- ECETOC, 1992b: Estimating Environmental Concentrations of Chemicals Using Fate and Exposure Models. Technical Report No. **50**. European Chemical Industry, Ecology & Toxicology Centre. Brussels, Belgium.
- ECETOC, 1993: Environmental Hazard Assessment of Substances. Technical Report No. **51**. European Chemical Industry, Ecology & Toxicology Centre. Brussels, Belgium.
- ECETOC, 1994a: Assessment of Non-Occupational Exposure to Chemicals. Technical Report No. **58**. European Chemical Industry, Ecology & Toxicology Centre. Brussels, Belgium.
- ECETOC, 1994b: Environmental Exposure Assessment. Technical Report No. **61**. European Chemical Industry, Ecology & Toxicology Centre. Brussels, Belgium.
- Eiermann, D.R., J. Peter, 1989: Wirksamkeit des Einsatzes von schadstoffabbauenden Mikroorganismen anhand eines Off-Site-Feldversuchs. In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.): Altlasten 3. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik. 469-477.
- Eikmann, S., U. Lieser, Th. Eikmann, 1993: Umweltmedizinisch-humantoxikologisch begründete Sanierungskriterien am Beispiel eines ehemaligen Zechengeländes und zukünftigen Gewerbeparks. altlasten-spektrum **2/93**, 75-84.
- Ellenberg, H. (Hrsg.): Integrated Experimental Ecology. Methods and Results of Ecosystem Research in the German Solling Project. Ecological Studies **2**.
- Ellwardt, P.C., 1976: Zum Nachweis von polycyclischen Kohlenwasserstoffen mit und ohne carcinogene Wirkung in Torfen im Vergleich zum Vorkommen in Böden und Komposten. Telma **6**, 135-144.

- EPA - United States Environmental Protection Agency (Hrsg.), 1982: Test Method: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons - Method 610. United States Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati/OH, USA.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, 1984a: Part VIII: Environmental Protection Agency. 40 CFR Part 136. Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act; Final Rule and Interim Final Rule and Proposed Rule. Federal Register **49 (209)**, Friday, October 26, 1984, 2-29.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, 1984b: Method 610 - Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Federal Register **49 (209)**, Friday, October 26, 1984, 112-120.
- EPA - United States Environmental Protection Agency, 1984c: Method 625 - Base/Neutrals and Acids. Federal Register **49 (209)**, Friday, October 26, 1984, 153-174.
- EPA - United States Environmental Protection Agency (Hrsg.), 1984d: Estimating Concern Levels for Concentrations of Chemical Substances in the Environment. Environmental Protection Agency, Environmental Effects Branch. Washington/DC, USA.
- EPA - United States Environmental Protection Agency (Hrsg.), 1991: National Primary Drinking Water Regulations for 38 Inorganic and Synthetic Organic Chemicals. Phase II Fact Sheet. Washington, D.C./USA.
- EPA - United States Environmental Protection Agency (Hrsg.), 1993: Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C./USA.
- EPA - United States Environmental Protection Agency (Hrsg.), 1994: IRIS - Integrated Risk Information System. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C./USA.
- EPA - United States Environmental Protection Agency (Hrsg.), 1995: Health Assessment Summary Tables. Annual. FY 1995. Office of Solid Waste and Emergency Response, Superfund. Washington, DC/USA.
- Eschenbach, A., M. Kästner, R. Bierl, G. Schaefer, B. Mahro, 1994: Evaluation of a New, Effective Method to Extract Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil Samples. *Chemosphere* **28**, 683-692.
- Evans, W.C., H.N. Fernley, E. Griffiths, 1965: Oxidative Metabolism of Phenanthrene and Anthracene by Soil Pseudomonads. *Biochemical*
- Ewers, U., L. Viereck-Götte, 1994: Ableitung und Begründung länderübergreifender nutzungs- und schutzgutbezogener Prüfwerte zur Beurteilung von Bodenverunreinigungen. *altlasten spektrum* **4/94**, 222-230.
- Ewers, U., L. Viereck, J. Herget, 1994: Bestandsaufnahme der vorliegenden Richtwerte zur Beurteilung von Bodenverunreinigungen und Synoptische Darstellung der diesen Werten zugrundeliegenden Ableitungskriterien und -modelle. Bericht im Auftrag der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz(im Rahmen des LAGA-ALA-Prüfwerte). Berlin.
- Ewert, M., 1987: Nachweis von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, PAK, in Bodenproben mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. LIT 207, J.T. Baker Chemikalien, Groß-Gerau.
- Falbe, J., M. Regitz (Hrsg.), 1994: Römpps Chemie Lexikon. 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage. Bde. 1-6. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Felix-Henningsen, P., A. Wilbers, G. Cößmann, 1993: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in den Böden der Rieselfelder der Stadt Münster (Westfalen). *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* **156**, 115-121.
- Fiedler, H., W. Mücke, O. Hutzinger, 1990: Nitro-PAK aus Verbrennungsmotoren - Bildung, Umweltverhalten und Wirkungen. Materialien des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, Band **67**. München.

- Fiedler, H., A. Gruber, H. Hoff, Ch. Mertens, J. Tolls, O. Hutzinger, 1994: Environmental Fate of Organochlorines in the Aquatic Environment. *Organohalogen Compd.* **15**. Ecoinforma Press, Bayreuth.
- Fleischmann, S., B.-M. Wilke, 1991: PAKs in Straßenböden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **63**, 91-94.
- Fliegner, M., P. Reinirkens (1993): Vorliegende Referenzwerte für PAK in Böden Nordrhein-Westfalens. Im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen vertreten durch das Bodenschutzzentrum, Oberhausen.
- Focht, D.D., D. Shelton, 1987: Growth Kinetics of *Pseudomonas alcaligenes* C-O Relative to Inoculation and 3-Chlorobenzoate Metabolism in Soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **50**, 1058-1063.
- Franzius, V. (Hrsg.), 1988: Sanierung kontaminierter Standorte 1987. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Franzius, V., Stegmann, K. Wolf, E. Brandt (Hrsg.), 1995: Handbuch der Altlastensanierung. Loseblattsammlung. Stand: Mai 1995. R.v. Decker Verlag, Heidelberg und Economica Verlag GmbH, Bonn.
- Freeman, D.J., F.R. Cattell, 1990: Woodburning as a Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1581-1585.
- Freitag, D., L. Ballhorn, H. Geyer, F. Korte, 1985: Environmental Hazard Profile of Organic Chemicals. *Chemosphere* **14**, 1489-1616.
- Fritsche, W., 1993: Abbau von Umweltchemikalien durch Mikroorganismen. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA '92, Vol. 2. Bodensanierung, Bodenkontamination, Verhalten und ökotoxikologische Wirkung von Umweltchemikalien im Boden. Ecoinforma Press, Bayreuth. 3-17.
- Futoma D.J., Smith S.R., Smith T.E., Tanaka J., 1981: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Systems. CRC Press, Boca Raton.
- Gauthier, T.D., E.C. Shane, W.F. Guerin, W.R. Seitz, C.L. Grant, 1986: Fluorescence Quenching Method for Determining Equilibrium Constants for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Binding to Dissolved Humic Materials. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 1162-1166.
- Gauthier T.D., Seltz W.R., Grant C.L., 1987: Effects of Structural and Compositional Variations of Dissolved Humic Materials on Pyrene  $k_{OC}$ -values. *J. Environ. Technol.* **21**, 243-248.
- GDCh - Gesellschaft Deutscher Chemiker, 1996: Erfolgskontrolle bei der Bodenreinigung. Leitfaden des Arbeitskreises „Bodenchemie und Bodenökologie“ der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker. GDCh-Monographie Bd. **4**. Red.: W. Kördel, U. Müller-Wegener, H. Neumaier, K.T. v.d. Trenck., Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt a.M..
- Gibson, D.T., 1976: Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: I.M. Sharpley, A.M. Kaplan (Hrsg.): Proceedings of the Third Internatioal Biodegradation Symposium. *Appl. Science Publ. London.* 57-66.
- Gibson, D.T., 1980: Microbial Metabolism. In: Hutzinger O. (Hrsg.): The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. **2** Part **A**. Springer, Berlin. 161-192.
- Gibson, D.T., V. Subramanian, 1984: Microbial Degradation of Aromatic Compounds. In: D.T. Gibson (Hrsg.): Microbial Degradation of Organic Compounds. Marcel Dekker Verlag, New York.
- Gläser E., Beitinger E., 1988: Einsatz einer mobilen Verbrennungsanlage bei der Sanierung einer PCB-haltigen Bauschuttdeponie. In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.): Altlasten 2. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin. 823-844.
- Gobas, F.A.P.C., S.M. Schrap, 1990: Bioaccumulation of Some Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Octachlorodibenzofuran in the Guppy (*Poecilia reticula*). *Chemosphere* **20**, 495-512.

- Gold, L.S., T.H. Slone, L. Bernstein, 1989: Summary of Carcinogenic Potency and Positivity for 492 Rodent Carcinogens in the Carcinogenic Potency Database. *Environ. Health Perspect.* **79**, 259-272.
- Golden, C. E. Sawicki, 1975: Ultrasonic Extraction of Total Particulate Aromatic Hydrocarbons (TPAH) from Airborne Particles at Room Temperature. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **4**, 9-23.
- Goss, K.-U., 1992: Effects of Temperature and Relative Humidity on the Sorption of Organic Vapors on Quartz Sand. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2287-2294.
- Gottschalk, G., 1985: *Bacterial Metabolism*. Springer Verlag, Inc., New York/USA.
- Greim, H., J. Ahlers, R. Bias, B. Broecker, A.O. Gamer, H.-P. Gelbke, W.G. Haltrich, H.-J. Klimisch, I. Mangelsdorf, N. Schön, G. Stropp, R. Vogel, G. Welter, E. Bayer, 1993: Priority Setting for the Evaluation of Existing Chemicals - the Approach of the German Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance (BUA). *Chemosphere* **26**, 1653-1666.
- Grimmer G. (Hrsg.), 1983: *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. CRC Press, Boca Raton.
- Grimmer, G., 1983: Profile Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air. In: A. Bjørseth (Hrsg.): *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Marcel Dekker Inc., New York - Basel. 149-184.
- Grimmer, G., 1993: Umwelttoxikologische Bewertung von PAK in Böden. *altlasten-spektrum* **2/93**, 85-92.
- Grimmer, G., F. Pott, 1983: Occurrence of PAH. In: G. Grimmer (Hrsg.): *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. CRC Press, Boca Raton. 61-128.
- Grimmer, G., G. Hilge, W. Niemitz, 1980: Vergleich der polycyclischen Aromatische Kohlenwasserstoff-Profile von Klärschlammproben aus 25 Kläranlagen. *Vom Wasser* **54**, 255-272.
- Grimm-Strele, J., F. Feuerstein, 1991: Hintergrundwerte aus Grundwasserbeschaffenheits-Meßnetzen als Entscheidungshilfe für Sanierungsanordnungen?. *Kongreß Grundwassersanierung*, Berlin. Ins. wassergefährdende Stoffe. Schriftenreihe Bd. II. H. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Griest, Caton, 1983: Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Quantitative Analysis. In: A. Bjørseth (Hrsg.): *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Marcel Dekker, New York.
- Grupe, M. H. Kuntze, 1992: Bodenuntersuchungen im Bereich des UBA-Meßnetzes als Bestandsaufnahme zur Beweissicherung von Umweltveränderungen. UBA F+E 107 02 001. UBA-Texte 60/93. Bundesumweltamt, Berlin.
- Gschwend, P.M., R.A. Hites, 1981: Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Marine and Lacustrine Sediments in the Northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2359-2367.
- Gschwend, P.M., R.P. Schwarzenbach, 1992: Physical Chemistry of Organic Compounds in the Marine Environment. *Marine Chemistry* **39**, 187-207.
- Güsten, H., D. Horvatic, A. Sabljic, 1991: Modelling N-Octanol/Water Partition Coefficients by Molecular Topology: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Alkyl Derivatives. *Chemosphere* **23**, 199-213.
- Haderlein, S., R.P. Schwarzenbach, 1993: Adsorption of Substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 316-326.
- Haider, K., 1990: Humus and Its Significance as a Bioactive Soil Component. *Proc. Int. Symp. on Advances in Bioactive Natural Product Chemistry*, 19. - 20. Oct., 1990. Seoul, Korea.
- Haider, K., M. Spiteller, K. Reichert, M. Fild, 1992: Derivatization of Humic Compounds: An Analytical Approach for 'Soil Bound' Organic Residues. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **46**, 201-11.

- Hallenbach, U., M. Evert, V. Strubel, M. Baumgärtner, 1993: Fingerprintanalyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) - Eine neue Methode zur Identifizierung von Emittenten. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA '92, Vol. 2. Bodensanierung, Bodenkontamination, Verhalten und ökotoxikologische Wirkung von Umweltchemikalien im Boden. Ecoinforma Press, Bayreuth. 315-322.
- Hamsch, B. C. Pelouin, P. Werner, 1990: Der Leuchtbakterienhemmtest als bewertender Summenparameter für raffineriespezifische Schadstoffe. *Vom Wasser* **74**, 65-74.
- Harms H., Sauerbeck D., 1984: Organische Schadstoffe in Siedlungsabfällen - Herkunft, Gehalt und Umsetzung in Böden und Pflanzen. *Angew. Bot.* **58**, 97-108.
- Hase, A., R.A. Hites, 1976: On the Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments. Biosynthesis of Anaerobic Bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1141.
- Hassauer, M., F. Kalberlah, J. Oltmanns, K. Schneider, 1993: Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten. Umweltbundesamt, Bericht **4/93**. Erich Schmidt-Verlag, Berlin.
- Hasset, J.P., E. Milicic, 1985: Determination of Equilibrium and Rate Constants for Binding of a Polychlorinated Biphenyl Congener by Dissolved Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 638-643.
- Hawthorne, S.B., D.J. Miller, 1987: Extraction and Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Solids Using Supercritical Fluids. *Anal. Chem.* **59**, 1705-1708.
- He, Y., A. Yedler, T. Sun, A. Kettrup, 1995: Adsorption of Fluoranthene on Soil and Lava: Effects of the Organic Carbon Contents of Adsorbents and Temperature. *Chemosphere* **30**, 11-150.
- Heckemanns, W., 1994: Untersuchungsstrategie und Projektstruktur. In: K. Alef (Hrsg.): Biologische Bodensanierung - Methodenbuch. VCH, Weinheim. 11-32.
- Heitkamp M.A., Cerniglia C.E, 1987: Effects of Chemical Structure and Exposure on the Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Freshwater and Estuarine Ecosystems. *Environ. Toxicol. Chem.* **6**, 535-546.
- Hein, D. et al., 1992: Umsetzung der Erkenntnisse für die Untersuchung und Beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen, Altlasten und flächenhaften Bodenbelastungen. In: Landesanstalt für Landschaftsentwicklung und Forstplanung Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 7.
- Held, Th., 1994: In-Situ-Verfahren. On/off-site-Verfahren. In: K. Alef (Hrsg.): Biologische Bodensanierung - Methodenbuch. VCH, Weinheim. 202-214.
- Held, Th., G. Rippen, 1994: Sanierungszielwerte für die Sanierung einer Altöl-kontaminierten Industriefläche. *altlasten spektrum* **4/94**, 209-216.
- Hellmann, H., 1982: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Acker- und Waldböden und ihr Beitrag zur Gewässerbelastung. *DGM 26*, Heft **3**, 63-69.
- Hembrock-Heger, A., W. König, 1990: Vorkommen und Transfer von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden und Pflanzen. *VDI Berichte* **837**, 815-830.
- Henschler, D. (Hrsg.), 1984: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten (Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen). Bearbeitet von den Arbeitsgruppen "Aufstellung von MAK-Werten" und "Festlegung von Grenzwerten für Stäube" der Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Loseblattsammlung. VCH, Weinheim. 1-10.
- Herbes, S.E., 1981: Rates of Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediments in the Vicinity of a Coal-Coking Wastewater Discharge. *Appl. Environ. Microbiol.* **41**, 20-28.
- Herrmann R., 1981: Transport of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons through a Partly Urbanized River Basin. *Water, Air and Soil Pollution* **16**, 445-467.

- Hessische Landesanstalt für Umwelt, 1987: Handbuch Altablagerungen - Teil 4: Standorte ehemaliger Gaswerke. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden.
- Hodgson, R.M., K. Pal, P.L. Grover, P. Sims, 1982: The Metabolic Activation of Chrysene by Hamster Embryo Cells. *Carcinogenesis* **3**, 1051-1056.
- Höfer U., 1988: Application Technique for Safe Fixing of Coking Residues on the Basis of Stabilisation Process According to "Heide-Werner" and First Results on the Behaviour Regarding Elution. In: K. Wolf, W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.): *Contaminated Soil 88*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 957-965.
- Höß, J., 1993: Analysenplanerstellung für die technische Erkundung von Altstandorten - Einsatz des Expertensystems XUMA. In: LfU Baden-Württemberg (Hrsg.): *Jahresbericht 1992. Berichte der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 7*, Karlsruhe. 283-286.
- Höß, J., 1995: Arbeitshilfen für Analysenplanung und Parameterauswahl. In: Technische Akademie Esslingen (Hrsg.): *Notwendige Neuorientierung in der Boden-/Abfall-/Altlasten-Analytik*, 2.-3. Mai 1995; Leitung H.-J. Seng. Unterrichtsmaterial für Lehrgang Nr. 19102/10.126.
- Hoffmann, K, 1993: Gefährdungsabschätzung und Sanierungskonzeption für PAK-kontaminierte Böden. *altlasten-spektrum* **2/93**, 93-98.
- Hofmann-Kamensky, M., 1993: Untersuchungen zum Vorkommen und Verhalten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Waldböden des Ruhr-Emscher Industrieraumes. Dissertation an der Universität GH Paderborn.
- Hosler, K.R., Bulman T.L., Fowlie, P.J.A., 1988: The Fate of Naphthalene, Anthracene and Benzo[a]pyrene in Soil Taken from a Refinery Waste Treatment Site. In: K. Wolf, W.J. van den Brink und F.J. Colon (Hrsg.): *Contaminated Soil 88*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London. 117-119.
- HSDB - Hazardous Substance Database, 1992. U.S. National Library of Medicine. CD-ROM-Datenbank. Silver Platter, USA.
- Hudel, K., F. Forge, M. Klein, M. Dohmann, 1995: Wasserdampfextraktion organisch kontaminierter Böden. (Kurzbericht über ein BMFT-Forschungsvorhaben). *TerraTech* **1/1995**, 65-68.
- Hüttermann A., Loske D., Majcherczyk A., 1988: Der Einsatz von Weißfäulepilzen bei der Sanierung von besonders problematischen Altlasten. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.): *Altlasten 2*. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin. 713-726.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1983: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data. Vol. **33**, Lyon.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1984a: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 2: Carbon Blacks, Mineral Oils and Some Nitroarenes. Vol. **33**, Lyon.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1984b: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 3: Industrial Exposures in Aluminium Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding. Vol. **34**, Lyon.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 1985: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 4: Bitumens, Coal Tar and Derived Products, Shale Oil and Soots. Vol. **35**, Lyon.
- Il'nitsky, A.P., V.S. Mischenko, L.M. Shabad, 1977: New Data on Volcanoes as Natural Sources of Carcinogenic Substances. *Cancer Lett.* **3**, 227- 230.
- Jacob, J., G. Grimmer, A. Schmoltdt, 1981: the Influence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Inducers of Monooxygenases on the Metabolite Profile of Benz[a]anthracene in Rat Liver Microsomes. *Cancer Lett.* **14**, 175-185.

- Jacob, J., G. Grimmer, G. Raab, A. Schmoltdt, 1982: The Metabolism of Pyrene by Rat Liver Microsomes and the Influence of Various Mono-Oxygenase Inducers. *Xenobiotica* **12**, 45-53.
- Janke, D., W. Ihn, 1990: Bacterial Cometabolism of Chlorinated Phenols and Anilins: Biotechnological Implications of the Phenomenon. In: O. Hutzinger, H. Fiedler (Hrsg.): Dioxin '90 - EPRI-Seminar. *Organohalogen Compounds* **1**, 355-358. Ecoinforma Press, Bayreuth.
- Jafvert, C.T., J.K. Heath, 1991: Sediment- and Saturated-Soil-Associated Reactions Involving an Anionic Surfactant (Dodecylsulfate). *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1. Precipitation and Micelle Formation. 1031-1039. 2. Jafvert, C.T.: Partition of PAH Compounds among Phases. 1040-1045.
- Jensen B.K., E. Arvin, A.T. Gundersen, 1988: Biodegradation of Nitrogen- and Oxygen Containing Aromatic Compounds in Groundwater from an Oil-Contaminated Aquifer. *J. Contaminant Hydrology* **3**, 65-75.
- Johnston, N., R. Sadler, G.R. Shaw, D.W. Connell: Environmental Modification of PAH Composition in Coal Tar Containing Samples. *Chemosphere* **27**, 1151-1158.
- Joneck, M., R. Prinz, 1993: Inventur organischer Schadstoffe in Böden Bayerns. Chlorierte Kohlenwasserstoffe, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und N-Herbizide in Böden unterschiedlicher Nutzung und Immissionssituation. Fachberichte Nr. **8**. Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- Joneck, M., R. Prinz, 1994: Hintergrundbelastung bayerischer Böden mit organischen Problemstoffen. GLA-Fachberichte **12**. Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- Jones, K.C., J.A. Stratford, K.S. Waterhouse, N.B. Vogt, 1989: Organic Contaminants in Welsh Soils: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 540-549.
- Jones P.W., Freudenthal R.I. (Hrsg.), 1978: Carcinogenesis - A Comprehensive Survey, Vol. **3**: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Second International Symposium on Analysis, Chemistry and Biology. Raven Press, New York.
- Jones, P.W., P. Leber, 1980: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. 3rd International Symposium on Chemistry and Biology Carcinogenesis and Mutagenesis. Ann Arbor Science, Michigan.
- Jones, K.C., J.A. Stratford, K.S. Waterhouse, E.T. Furlong, W. Giger, R.A. Hites, C. Schaffner, A.E. Johnston, 1989: Increases in the Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content of an Agricultural Soil over the Last Century. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 95-101.
- Jorgensen A.D., J.R. Stetter, V.C. Stamoudis, 1985: Interactions of Aqueous Metal Ions with Organic Compounds Found in Coal Gasification: Model Systems. *J. Environ. Technol.* **19**, 919-924.
- Jota, M.A.T., J.P. Hasset, 1991: Effects of Environmental Variables on Binding of a PCB Congener by Dissolved Humic Substances. *Environ. Toxicol. Chem.* **11**, 483-491.
- Jütterschenke, P. (1994): Thermische In-situ-Bodensanierung mit Hochfrequenzenergie. *TerraTech* **2/1994**, 57-59.
- Kästner, M., B. Mahro, R. Wienberg, 1993: Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe. *Hamburger Berichte* **5**. Economica Verlag, Bonn.
- Kalberlah, F. B. Grahl, J. Vogt, 1988: Literaturstudie zur human- und ökotoxikologischen Bewertung von Naphthalin. Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- Kalberlah, F., N. Frijus-Plessen, M. Hassauer, 1995: Toxikologische Kriterien für die Gefährdungsabschätzung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Altlasten. Teil 1. *altlasten spektrum* **5/95**, 231-237.
- Kappesser, S., 1993: Biologische Dekontaminierung mineralöl-verunreinigter Böden in einer stationären Behandlungsanlage. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA '92. Vol. **2**. Bodensanierung, Bodenkontamination, Verhalten und ökotoxikologische Wirkung von Umweltchemikalien im Boden. 161-169.

- Kappesser, S., 1994: On/off-site-Verfahren. In: K. Alef (Hrsg.): Biologische Bodensanierung - Methodenbuch. VCH, Weinheim. 187-195.
- Karcher, W., R.J. Fordham, J.J. Dubois et al., 1985: Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, Vol. **1**. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Niederlande.
- Karcher, W., R.J. Fordham, J.J. Dubois et al., 1985: Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds, Vol. **2**. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Niederlande.
- Kari, F.G., H. Fiedler, O. Hutzinger, 1989: Stoffverhalten von PCBs unter besonderer Berücksichtigung der Deponie Teningen. Literaturstudie im Auftrag der LfU Baden-Württemberg, erstellt am Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie der Universität Bayreuth, Bayreuth.
- Karickhoff, S.W., D.S. Brown, T.A. Scott, 1979: Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments. *Water Research* **13**, 241-248.
- Karickhoff, S.W., 1981: Semiempirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils. *Chemosphere* **10**, 833-846.
- Karickhoff, S.W., K.R. Morris, 1985: Sorption Dynamics of Hydrophobic Pollutants in Sediment Suspensions. *Environ. Toxicol. Chem.* **4**, 469-479.
- Kaupenjohann, M., G. Franke, 1991: Einfluß von Probenvorbehandlung und Temperatur auf die DOC-Sorption von Böden. *Mitt. Dt. Bodenk. Gesellsch.* **66/1**, 353-354.
- Kaupp, H. M. Sklorz, 1996: A Method for Analysing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Plant Samples. *Chemosphere* **32**, 849-854.
- Khalil, N.R., P.A. Scheff, Th.M. Holsen, 1995: PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels, and Wood Combustion Emissions. *Atmos. Environ.* **29**, 533-542.
- Kicinski, H.G., A. Kettrup, 1988: Festphasenextraktion und HPLC-Bestimmung von polycyclischen Aromaten aus Trinkwasser. *Vom Wasser* **71**.
- Kicinski, H.G., S. Adamek, A. Kettrup, 1989: Festphasenextraktion und HPLC-Bestimmung von PAH's aus Trinkwasser-, Boden- und Altölproben. *CLB Chemie für Labor und Betrieb* **40**, 537-541.
- Kinzelbach W., 1983: Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. *Wasser und Boden* **9**, 410-415.
- Kircher E, G. Plümmen, 1988: Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen - Pilotanwendung Berlin. In: V. Franzius: Sanierung kontaminierter Standorte 1987. Erich Schmidt Verlag, Berlin. 21 - 40.
- Kielburger, G., H.J. Schmitz, 1993: Bodenbehandlungszentren: Die Jagd nach dem Boden hat begonnen. *TerraTech* **3/1993**, 46-57.
- Klein, J., 1993: Möglichkeiten und Grenzen der mikrobiologischen Reinigung PAK-kontaminierter Böden. *altlasten-spektrum* **1/93**, 39-48.
- Kögel-Knabner, I., P. Knabner, H. Deschauer, 1991: Dissolved Organic Matter as Carrier for Exogenous Organic Chemicals in Soils. In: W.S. Wilson (Hrsg.): *Advances in Soil Organic Matter Research: The Impact on Agriculture and the Environment*. The Royal Society of Chemistry, Redwood Press Ltd., Melksham, Wiltshire. 121-128.
- Kögel-Knabner, I., Ch. Maxin, 1993: Einfluß von gelöstem Kohlenstoff auf die Sorption hydrophober Umweltchemikalien im Boden. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): *ECOINFORMA '92*. 2. Internationale Tagung und Ausstellung über Umweltinformation und Umweltkommunikation. *ECOINFORMA Vol. 2*. Ecoinforma Press, 253-260.
- König, W., A. Hembrock-Heger, Wilkens, 1991: Persistente organische Chemikalien im Boden. Eintragspfade und Vorkommen. *UWSF - Z. Umweltchemie und Ökotoxikologie* **3**, 33-36.

- Kolb, K., 1994: Verwertung gereinigter oder schwach kontaminierter Böden. TerraTech **6/1994**, 48-52.
- Kommunalverband Ruhrgebiet (Hrsg.), 1989: Erfassung möglicher Bodenverunreinigungen auf Altstandorten. Arbeitshefte Ruhrgebiet, **A 039**. Kommunalverband Ruhrgebiet, Essen.
- Korfmacher, W.A., E.L. Wehry, G. Mamantov et al., 1980: Resistance to Photochemical Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Fly Ash. Environ. Sci. Technol. **14**, 1094-1099.
- Korte, F., 1992: Lehrbuch der ökologischen Chemie. 3. Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Kramers, P.G.N., van der Heijden, C.A. (1988): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH): Carcinogenicity Data and Risk Extrapolations. Toxicol. Environ. Chem. **16**, 341-351.
- Kucklick, J.R., D.A. Hinckley, T.F. Bidleman, 1991: Determination of Henry's Law Constants for Hexachlorocyclohexanes in Distilled Water and Artificial Seawater as a Function of Temperature. Marine Chem. **34**, 197-209.
- Kunte, H., 1977: Polycyclische, aromatische Kohlenwasserstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden. Zbl. Bakt. Hyg. **I, B 164**, 469-475.
- LABO - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, 1995: Hintergrund- und Referenzwerte für Böden. Materialien zum Bodenschutz **4**. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Vorsitz der LABO 1995-1996), München. In: Rosenkranz, Einsele, Harreß (Hrsg.): Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch, Textzahl 9006. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- LABO/LAGA/LAWA - Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), 1993: Einheitliche Bewertungsgrundsätze zu vorhandenen Bodenverunreinigungen/Altlasten. In: D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H.-M. Harreß (Hrsg.): Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch, Textzahl 9200. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Lafornera, J.P., R.J. Nadeau, H.L. Allen, T.I. Massey, 1982: Coal Tar; Pollutants of the Past Threaten Future; S. 37-42. In: Hazardous Material Spill Conference. Government Institutes, Rockville (USA).
- Lafrance, P., O. Banton, P.G.C. Campbell, J.-P. Villeneuve, 1995: Modelling Solute Transport in Soils in the Presence of Dissolved Humic Substances. Sci. Tot. Environ. **86**, 207-221.
- LAGA - Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, 1995: Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen. Technische Regeln. In: Rosenkranz, Einsele, Harreß (Hrsg.): Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch, Textzahl 9250. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Larsen, Th., Th.H. Christensen, M. Brusseau, 1992: Predicting Nonequilibrium Transport of Naphthalene Through Aquifer Materials Using Batch Determined Sorption Parameters. Chemosphere **24**, 141-153.
- Later D.W., 1985: Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Compounds in Coal Derived Materials. In: Bjorseth A., Ramdahl T. (Hrsg.): Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Vol. **2**: Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry. Marcel Dekker, New York. 265-349.
- LaVoie, E.J., S.S. Hecht, S. Amin, V. Bedenko, D. Hoffmann, 1980: Identification of Mutagenic Dihydrodiols as Metabolites of Benzo[*j*]fluoranthene and Benzo[*k*]fluoranthene. Cancer Res. **40**, 4528-4532.
- LaVoie, E.J., L. Thulley-Freiler, V. Bedenko, Z. Girach, D. Hoffmann, 1981: Comparative Studies on the Tumor Initiating Activity and Metabolism of Methylfluorene and Methylbenzofluorenes. In: M. Cook, A.J. Dennis (Hrsg.): Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemical Analysis and Biological Fate. 5th Int. Symposium. Batelle Press Columbus/OH, USA. 417-427.
- Lee, F.S.C., D. Schuetzle, 1983: Sampling, Extraction and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Internal Combustion Engines. In: A. Bjorseth (Hrsg.): Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Marcel Dekker, New York.

- Lee, H.K., G.J. Wright, W.H. Swallow, 1994: Use of Concentration Ratios of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Lead as a Means of Determining Source-Origins of PAH - A Practical Validation. *Intern. J. Environ. St.* **46**, 31-34.
- Lee M.D., J.M. Thomas, R.C. Bordent, P.B. Bedient, C.H. Ward, J.T. Wilson, 1988: Bioremediation of Aquifers Contaminated with Organic Compounds. *CRC Crit. Rev. Environ. Control* **18**, 29-87.
- Lee M.L., D.L. Vassilaros, C.M. White, M. Novotny, 1979: *Anal. Chem.* **51**, 768.
- Lee, M.I., M.V. Novotny, K.D. Bartle, 1980: *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*. Academic Press, New York.
- Lehmann, E., J. Auffarth, J. Häger, 1984: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenteer-, -teerpech und -teeröhlhaltigen Produkten. *Staub - Reinhaltung der Luft* **44** Nr. 10, Sonderdruck.
- Lehninger, H.L., 1979: *Biochemie*. VCH, Weinheim.
- Leischner, A., K. Fischer-Appelt, U. Desery, W. Püttmann, 1995: Analytik von PAK-Kontaminationen unterschiedlicher Herkunft zur Abschätzung einer mikrobiellen Bodensanierung. *Altlastenspektrum* **4/95**, 177-185.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1990: Erkundung ehemaliger Gaswerksstandorte. *Materialien zur Altlastensanierung 1*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1992: Verfahren und Bestimmungsgrenzen von häufig im Altlastenbereich zu analysierenden Parametern. In: LfU (Hrsg.): *Materialien zur Altlastenbearbeitung*. Ordner **2**. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1994: *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*. Kompendium Stoffdatenblätter: Zusammenstellung spezifischer Kenndaten zu altlastentypischen Substanzen. Landesanstalt für Umweltschutz, Umweltministerium Baden-Württemberg. Stuttgart.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1994b: Anhang Gentoxizität zu dem Kompendium Stoffdatenblätter. *Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe*, Freiburg/Karlsruhe.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1994c: Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten. *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*. *Materialien zur Altlastenbearbeitung 15*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1994d: Vorläufige Verfahrensempfehlung zur Herstellung wäßriger Eluate für die Bestimmung lipophiler organischer Stoffe. In: *Tagungsunterlagen zur 8. Fortbildung Altlasten*, 5. - 6.10. 1994 in Blaubeuren. I. Blankenhorn: *Fragen der Analytik - Bestimmungs-, Nachweisgrenzen, Elution*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LfU, 1994e: Geogen geprägte Hintergrundbeschaffenheit des Grundwassers - Ergebnisse aus dem Basismeßnetz 1985-1991 -. *Grundwasserüberwachungsprogramm; Projektleitung: J. Grimm-Strele*. Hrsg: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1995a: *Handbuch für die Einkapselung von Altablagerungen*. *Materialien zur Altlastenbearbeitung 4*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1995b: *Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren*. *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*. *Materialien zur Altlastenbearbeitung 16*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.

- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1995c: Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung. Materialien zur Altlastenbearbeitung **7**. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1995d: Handbuch Bodenwäsche. Handbuch Altlasten. Materialien zur Altlastenbearbeitung **11**. 1. unveränderter Nachdruck (1. Auflage: April 1993). Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), 1996: Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg, organische Schadstoffe. Stand: 1995. Materialien zum Bodenschutz **5**. bearbeitet von K. Rahtkens. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, im Druck.
- LfU, 1996b: Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg - Rahmenkonzept Grundwassermeßnetz. Handbuch Wasser 3. Referat 42 - Grundwasser (Güte), Projektleitung: J. Grimm-Strele; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, Dezember 1996
- Litz, N., 1993: Abschätzung des Verhaltens von Umweltchemikalien in Böden. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA '92. 2. Internationale Tagung und Ausstellung über Umweltinformation und Umweltkommunikation. ECOINFORMA Vol. **2**. Ecoinforma Press, 323-226.
- LÖLF - Landesanstalt für Landschaftsentwicklung und Forstplanung Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten **7**. LÖLF NRW, Essen.
- LWA - Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), 1989: Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Altablagerungen und Altstandorten. Stellungnahme der Altlasten-Kommission. LWA, Düsseldorf.
- Mackay, D., A.T.K. Yeun, 1983: Mass Transfer Coefficient Correlations for Volatilization of Organic Solutes from Water. *Environ.Sci.Technol.* **17**, 211-217.
- Macker, U., B. Kopp-Holtwiesche, W. Blank, 1994: Zur biologischen Abbaubarkeit von Industriechemikalien. *TerraTech* **4/1994**, 41-51.
- Mackay, D., W.Y. Shui, K.C. Ma, 1992: Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Vol. **II** - Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins and Dibenzofurans. Lewis Publishers, Boca Raton.
- Magee, B.R., L.W. Lion, A.T. Lemley, 1991: Transport of Dissolved Organic Macromolecules and Their Effect on the Transport of Phenanthrene in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 323-331.
- Mann, V., J. Klein, F. Pfeifer, Ch. Sinder, V. Nitschke, D. C. Hempel, 1995: Bioreaktorverfahren zur Reinigung feinkörniger, mit PAK kontaminierter Böden. *TerraTech* **1/1995**, 69-72.
- Mathews, Th., P. Doetsch, N. Simmleit, R. Hempfling, S. Stubenrauch, 1994: Systematik zur Gefahrenbewertung der Schadstoffexposition des Menschen durch Altlasten. *altlastenspektrum* **2/1994**, 67-78.
- Matzner, E., D. Hübner, W. Thomas, 1981: Content and Storage of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Two Forested Ecosystems in Northern Germany. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **144**, 238-288.
- Maxin, Ch., 1992: Sorption Polycyclischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) an die wasserlösliche organische Substanz in Böden (WOBS). *Bayreuther Bodenkundl. Ber.* **25**, Bayreuth.
- Maxin, Ch., I. Kögel-Knabner, 1995: Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) to Water-Soluble Soil Organic Matter. *Europ. J. Soil Sci.* **46**, 193-204.
- May, R., P. Schröder, H. Sandermann, 1997: *Ex-situ* process for treating PAH contaminated soil with *Phanerochaete chrysosporium*. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2626-2633.

- McMahon C.K., Tsoukalas S.N., 1978: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Forest Fire Smoke. In: P.W. Jones, R.I. Freudenthal (Hrsg.): Carcinogenesis, Vol. 3: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Raven Press, New York.
- McNeil, D., 1983: Tar and Pitch. in: R.E. Kirk, D.F. Othmer (Hrsg.). Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Vol. 22. John Wiley and Sons, New York. 61-74.
- Means J.C., S.G. Wood, J.J. Hasset, W.L. Banwart, 1982: Sorption of Amino- and Carboxy-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. J. Environ. Technol. 16, 93-98.
- Michaelis, W., H.H. Richnow, A. Jenisch, 1989: Structural Studies of Marine and Riverine Humic Matter by Chemical Degradation. Sci. Tot. Environ. 81/82, 41-50.
- Mihelcic J.R., R.G. Luthy, 1988a: Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds under Various Redox Conditions in Soil-water Systems. Appl. Environ. Microbiol. 54, 1182-1187.
- Mihelcic, J.R., R.G. Luthy 1988b: Microbial Degradation of Acenaphthene and Naphthalene under Denitrification Conditions in Soil-water Systems. Appl. Environ. Microbiol. 54, 1188-1198.
- Mill, T., 1980: Chemical and Photo Oxidation. In: O. Hutzinger (Hrsg.): Environmental Chemistry 2A, 77-106. Springer Verlag, Heidelberg.
- Millette, D., J.F. Barker, Y. Comeau, B.J. Butler, E.O. Frind, B. Clément, R. Samson, 1995: Substrate Interaction during Aerobic Biodegradation of Creosote-Related Compounds: A Factorial Batch Experiment. Environ. Sci. Technol. 29, 1944-1952.
- Montizaan, G.K., P.G.N. Kramers, J.A. Janus, R. Posthumus, 1989: Integrated Criteria Document PAH: Effects of 10 Selected Compounds. National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven, Niederlande.
- Mori, Y, S. Goto, S Onodera, S. Naito, H. Matsushita, 1991: Aqueous Chlorination of Tetracyclic Aromatic Hydrocarbons: Reactivity and Product Distribution. Chemosphere 22, 495-501.
- Mongomery, J.H., L.M. Welkom, 1990: Groundwater Chemicals Desk Reference. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan/USA.
- Mueller, J.G., P.J. Chapman, P.H Pritchard, 1990: Isolation and Characterization of a Fluoranthene-Utilizing Strain of *Pseudomonas paucimobilis*, Appl. Environ. Microbiol. 57, 1079-1086.
- MU-BW - Ministerium für Umwelt Baden Württemberg (Hrsg.), 1988: Altlastenhandbuch Teil 1 - Altlastenbewertung. Umweltministerium Baden Württemberg, Stuttgart. Z.Zt. vergriffen.
- MU-BW - Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg (Hrsg.), 1989: Handbuch Hydrologie Baden-Württemberg: Grundwasserüberwachungsprogramm - Konzept und Grundsatzpapiere. Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe.
- MU-BW - Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg (Hrsg.), 1990: Handbuch Hydrologie Baden-Württemberg: Grundwasserüberwachungsprogramm - Analysenergebnisse der Basismeßstellen 1986/89. Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe.
- MU-BW - Umweltministerium Baden-Württemberg (Hrsg.), 1994: Leitfaden zum Schutz der Böden beim Auftrag von kultivierbarem Bodenaushub. Bearbeitung: Arbeitskreis Bodenschutz beim Umweltministerium Baden-Württemberg. Luft, Boden Abfall 28. Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart.
- MU-BW - Umweltministerium Baden-Württemberg, 1996: Vierte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten organischer Schadstoffe im Boden (VwV Organische Schadstoffe) vom 10. Dezember 1995 - Az.: 44-881ß.30-1/85. GABl. 2, 14. Februar 1996, 87-94.
- Mücke, W., H.-C. Steinmetzer, J. Stumpp, W. Baumeister, R. Boneberg, O. Vierle, 1991: PAK-Immissionskonzentrationen - Ergebnisse mehrjähriger Messungen von PAKs in Bayern. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 3, 176-179.

- Müller-Marckgraf, W., 1994: Optimierung der Abbauparameter im Labor. In: K. Alef: Biologische Bodensanierung. Methodenbuch. VCH, Weinheim. 130-170.
- Münch, D., 1991: Bodenkontamination durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle unter Asphaltstraßen. Werkstattreihe, Heft **20**. Institut für Umweltschutz der Universität Dortmund, Dortmund.
- Murphy, E.M., J.M. Zachara, S.C. Smith, J.L. Phillips, Th.W. Wietsma, 1994: Interaction of Hydrophobic Compounds with Mineral-Bound Humic Substances. Environ. Sci. Technol. **28**, 1291-1299.
- MVROM - Minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, 1994: Interventie- en streefwaarden voor de bodem. Erlaß des Minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer vom 9.5.1994. AZ: DBO/07494013. Den Haag, Niederlande.
- Neilson, A.H., 1990: A Review: The Biodegradation of Halogenated Organic Compounds. J. Appl. Bacteriol. **69**, 445-470.
- Neilson, A.H., A.-S. Allard, P.A. Hynning, M. Remberger, 1991: Distribution, Fate and Persistence of Organochlorine Compounds Formed during Production of Bleached Pulp. Toxicol. Environ. Chem. **30**, 3-41.
- Neteler, T., 1995: Entwicklung eines Bewertungsmodells für die nutzungsbezogene Auswahl von Verfahren zur Altlastensanierung. Kurzfassung. altlasten-spektrum **3**, 158-159.
- Nielsen, T. 1983: Isolation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitro Derivatives in Complex Mixtures by Liquid Chromatography. Anal. Chem. **55**, 286-290.
- Nielsen, 1984: Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons towards Nitrating Species. Environ. Sci. Technol. **18**, 157-163.
- Nielsen, 1988: The Decay of Benzo[a]pyrene and Cyclopenteno[cd]pyrene in the Atmosphere. Atmos. Environ. **22**, 2249-2254.
- Nilsson, U.L., A.L. Colmsjö, 1990: Formation of Chlorinated Polycyclic Hydrocarbons in Different Chlorination Reactions. Chemosphere **21**, 939-951.
- Nisbet, I.T.C., P.K. LaGoy, 1992: Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Reg. Toxicol. Pharmacol. **16**, 290-300.
- Nishioka, M., H.C. Chang, M.L. Lee, 1986: Structural Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Isomers in Coal Tars and Combustion Products. J. Environ. Technol. **20**, 1023-1027.
- Neumüller, O.A., 1979-1988: Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl.. Franck'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- NRW (Hrsg.), 1992: Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten **7**. Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung Nordrhein-Westfalen, Essen.
- NTIS, United States Department of Commerce (Hrsg.), 1984: Health and Environmental Effects Profile for Chrysene. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio/USA. PB88-131123, EPA/600/X-84/186.
- NTIS, United States Department of Commerce (Hrsg.), 1987: Health and Environmental Effects Profile for Anthracene. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio/USA.
- Nüßlein, F., E.A. Feicht, S. Schulte-Hostede, A. Kettrup, 1994: Proposal on a Standardized Water Risk Assessment of Toxic Substances in Soil. Chemosphere **28**, 219-228.
- Omenn, G.S. (Hrsg.), 1988: Environmental Biotechnology. Plenum Press, New York/USA. 81-95 und 211-222.
- Opperhuizen, A. (1986): Bioconcentration in Fish and Other Distribution Processes of Hydrophobic Chemicals in Aqueous Environments. Dissertation an der Universität Amsterdam, Amsterdam.

- OPPTS .- Office of Pesticides, Pollution Prevention and Toxics (U.S. EPA), 1992: PAH Scoring Exercise, Coordinated by the EPA Office of Pesticides, Pollution Prevention and Toxics, 1992. Washington, D.C./USA.
- Pafferath, G., J. Zorn, 1994: In-Situ-Verfahren zur flexiblen Behandlung kontaminierter Böden. TerraTech **1/1994**, 46-48.
- Park, K.S., R.C. Sims, R.R. Dupont, W.J. Doucette, J.E. Matthews, 1990: Fate of PAH Compounds in Two Soil Types: Influence of Volatilization, Abiotic Loss and Biological Activity. Env. Toxicol. Chem. **9**, 187-195.
- Park, K.S., R.C. Sims, R.R. Dupont, 1995: Transformation of PAHs in Soil Systems. J. Environ. Engin. **116**, 632-460.
- Parsons, J.R., C. Ratsak, C. Siekermann, 1990: Biodegradation of Chlorinated Dibenzofuranes by an *Alcaligenes* Strain. In: O. Hutzinger, H. Fiedler (Hrsg.): Proceedings Dioxin 90 - EPRI-Seminar. Organohalogen Compounds **1**. Ecoinforma Press, Bayreuth. 377-380
- Parthen, J., 1993: Schadstoffabbau in Feststoffreaktoren. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA '92. 2. Internationale Tagung und Ausstellung über Umweltinformation und Umweltkommunikation. ECOINFORMA, Vol. **2**. Ecoinforma Press, 183-198.
- Pelkonen, O., D.W. Nebert, 1982: Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Etiologic Role in Carcinogenesis. Pharmacol. Rev. **34**, 189-222.
- Pichler, M., 1995: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Partikelgrößenfraktionen von Waldböden - Untersuchungen zu Verteilung und Dynamik an Standorten unterschiedlicher biologischer Aktivität. Bayreuther Bodenkundl. Ber. **46**.
- Pignatello, J.J., 1989: Sorption Dynamics of Organic Compounds in Soils and Sediments. In: B.L. Sawhney, K. Brown (Hrsg.): Reactions and Movements of Organic Chemicals in Soils. SSSA Special Publication **22**, 45-80.
- Pilli, A., D.O. Carle, E. Kline, Q. Pickering, J. Lazorchak, 1988: Effects of Pollution on Freshwater Organisms. J. Water Poll. Contr. Fed. **60**, 994-1065.
- Pohl, H, C. DeRosa, J. Holler, 1995: Public Health Assessment for Dioxins Exposure from Soil. Chemosphere **31**, 2437-3454.
- Pott, F., 1985: Pyrolysegase, PAH und Lungenkrebsrisiko - Daten und Bewertung. Staub. Reinhaltung der Luft **45**, 369-379.
- Potter, D.W., J. Pawliszyn, 1994: Rapid Determination of Polyaromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Water Using Solid-Phase Microextraction and GC/MS. Environ. Sci. Technol. **28**, 298-305.
- Prade, K., 1995: Chromatographische Trennung von teerbürtigen PAK in einem Boden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. **158**, 361-363.
- Preuss, E. G. Kläschen, 1994: PAK-Profil zur Ursachenermittlung bei Bodenbelastungen. Wasser & Boden **1**, 30-34.
- Preußner, M., H. Ruholl, J. Schermann, 1993: Transfer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus kontaminierten Böden in Gemüsepflanzen. In: F. Arendt, G.J. Annokée, R. Bosman, W.J. van den Brink (Hrsg.): Altlastensanierung '93. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 1221-1222.
- Pyka, W., 1994: Freisetzung von Teer Inhaltsstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung. Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen, Tübingen.
- RAL - Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., 1991: Aufbereitung zur Wiederverwendung von kontaminierten Böden und Bauteilen. Gütersicherung RAL-RG 501/2. Bonn.

- Readman, J.W., R.F.C. Mantoura, M.M. Rhead, 1984: The Physico-Chemical Speciation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Aquatic Systems. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **319**, 126-131.
- Rehm, H.J., 1988: Mikrobiologie und Biochemie der Kohlenwasserstoffe. In: W.J. Bartz, E. Wippler (Hrsg.): *Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt*. expert verlag, Ehningen bei Böblingen.
- Reineke, W., H.-J. Knackmuss, 1988: Microbial Degradation of Haloaromatics. *Ann. Rev. Microbiol.* **42**, 263-287.
- Richter B., D. Krämer, E.R. Schramek, 1988: Gefährdungsabschätzungen bei ehemaligen Kokereistandorten. *Müll und Abfall* **7/88**, 302-307.
- Rippen G., 1987-1996: *Handbuch Umweltchemikalien*. Fortlaufend ergänzte Loseblattsammlung. 33. Ergänzungslieferung **3/96**. ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech.
- Rippen, G., 1994a: Wünschenswerte und erreichbare Sanierungsziele. In: K. Alef (Hrsg.): *Biologische Bodensanierung - Methodenbuch*. VCH, Weinheim.
- Ritter, W.F., R. W. Scarborough, 1995: A Review of Bioremediation of Contaminated Soils and Groundwater. *J. Environ. Sci. Health*, **A30(2)**, 333-357.
- Roberts, P.V., M. Reinhard, G.D. Hopkins, R.S. Summers, 1985: Advection-Dispersion-Sorption Models for Simulating the Transport of Organic Contaminants. In: C.H. Ward, W. Giger, P.L. McCarty (Hrsg.): *Groundwater Quality*. John Wiley and Sons, New York. 425-445.
- Rockkind M.L., Blackburn J.W., Saylor G.S., 1986: Microbial Decomposition of Chlorinated Aromatic Compounds. EPA/600/2-86/090.
- Römpps Chemie Lexikon. 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage. Bde. 1-6. J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.). Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Rosenkranz, D., G. Bachmann, G. Einsele, H.-M. Harreß (Hrsg.), 1994: *Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser*. Loseblattsammlung. Erich Schmidt-Verlag, Berlin.
- Rosenkranz, H.S., R. Mermelstein, 1983: Mutagenicity and Genotoxicity of Nitroarenes - All Nitro-Containing Chemicals Were Not Created Equal. *Mutat. Res.* **114**, 217.
- Rostad, C.E., W.E. Pereira, M.F. Hult, 1985: Partitioning Studies of Coal-Tar Constituents in a Two-Phase Contaminated Groundwater System. *Chemosphere* **14**, 1023-1036.
- Roth, L., 1989: *Wassergefährdende Stoffe*, Loseblattsammlung, Stand 11. Ergänzungslieferung 9/89. ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg.
- RTECS, 1995: Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS). CD-ROM. U.S. Department of Health and Human Services, NIOSH. Washington, D.C./USA.
- Rudolph, P., R. Boje, 1986: *Ökotoxikologie. Grundlagen für die ökotoxikologische Bewertung von Umweltchemikalien nach dem Chemikaliengesetz*. ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg.
- Safe, S. (1995): Development and Validation of the Toxic Equivalency Factor (TEF) Approach for the Risk Assessment of PCBs. Dioxin-Informationveranstaltung EPA Dioxin Reassessment, 12.-14. Juni 1995, Bayreuth. Vorträge und Poster der Tagung. 131-142.
- SAG Informationsgrundlagen Bodenschutz, 1991: *Mindestdatensatz Bodenuntersuchungen - Abschlußbericht des Arbeitskreises Mindestdatensatz Bodenuntersuchungen der Sonderarbeitsgruppe Informationsgrundlagen Bodenschutz*. Bodenschutzzentrum Nordrhein-Westfalen, Oberhausen.
- Schies, U., 1993: Der Einsatz von Weißfäulepilzen zur biologischen Bodensanierung. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): *ECOINFORMA '92*. Vol. **2**. Bodensanierung, Bodenkontamination, Verhalten und ökotoxikologische Wirkung von Umweltchemikalien im Boden. 171-182.

- Schlautman, M., J.J. Morgan, 1993: Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 961-969.
- Schlegel, H., 1992: *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Schlipkötter, H.-W., J. Abel, A. Brockhaus, W. Dehnen, R. Tomingas, H. Wiegand, G. Winneke, 1985: Gutachten zur Frage des Gesundheitsrisikos durch Bodenverunreinigungen in Dortmund-Dorstfeld. Medizinisches Institut für Umwelthygiene an der Universität Düsseldorf, Düsseldorf.
- Schmidt, W., G. Grimmer, J. Jacob, G. Dettburn, 1988: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Thioarenes in the Emission from a Hard-Coal Combustion. In: J. Tarradellas, J. Abbaiges, R.W. Frei (Hrsg.): *Analysis and Fate of Pollutants*. Gordon and Breach, New York. 361-376.
- Schrap, S.M., A. Opperhuizen, 1991: On the Contradiction between Experimental Sorption Data and the Sorption Partitioning Model. *Chemosphere* **24**, 1259-1282.
- Schrenk, G., 1992: Umlagerung von Sedimenten in Wasserstraßen. Baggerungen in Flüssen und Küstengewässern. *DVWK-Nachrichten* 3/1992, 9-11.
- Schüßler, H., 1986: Mineralöl biochemisch zersetzt. *Umwelt* **4**, 292-296.
- Schuster, E., M. Blank-Huber, 1994: Bodenwäsche und Biologie unter einem Dach. *TerraTech* **1/1994**, 42-45.
- Schwarzenbach, R.P., J. Westall, 1981: Transport of Nonpolar Organic Compounds from Subsurface Water to Groundwater. *Laboratory Sorption Studies. J. Environ. Technol.* **15**, 1360-1367.
- Schwefer H.J., Weirich G., 1988: Biologische in-situ Sanierungsverfahren - Anwendungsbeispiele aus Europa und USA. In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.): *Altlasten* **2**. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin. 675-684.
- Schwille F., 1984: Migration of Organic Fluids Immiscible with Water in the Unsaturated Zone. In: B. Yaron, G. Pagan, J. Goldschmid (Hrsg.): *Pollutants in Porous Media*. Springer, Berlin. 27-48.
- Searle C.E. (Hrsg.), 1994: *Chemical Carcinogens*, 2nd ed.. ACS-Monograph **182**, Washington, D.C..
- Simmleit, N., R. Herrman, 1987a: The Behaviour of Hydrophobic Micropollutants in Different Karst Water Systems. I. Transport of Micropollutants and Contaminant Balance during the Melting of Snow. *Water, Air and Soil Pollution* **34**, 79-95.
- Simmleit, N., R. Herrman, 1987b: The Behaviour of Hydrophobic Micropollutants in Different Karst Water Systems. II. Filtration Capacity of Karst Systems as Pollutant Sinks. *Water, Air and Soil Pollution* **34**, 97-109.
- Simonich, S.L., R.A. Hites, 1994: Vegetation-Atmosphere Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 939-943.
- Sims, P, P. Grover, 1981: Involvement of Dihydrodiols and Diol Epoxides in the Metabolic Activation of Polycyclic Hydrocarbons other than Benzo[a]pyrene. In: H.V. Gelboin, P.O.P Ts' O (Hrsg.): *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer*, Vol. **3**. Academic Press, New York, 117-181.
- Sims, R.C., M.R. Overcash, 1983: Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNAs) in Soil-Plant Systems. *Residue Reviews* **88**, 1-68.
- Slooff, W., J.A. Janus, A.J.M.C. Matthijsen, G.K. Montizaan, J.P.M. Ros, 1989: *Integrated Criteria Document PAHs*. National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven, Niederlande.
- Smith, J.A., P.J. Wittkowsky, C.T. Chiou, 1988: Partitioning of Nonionic Organic Compounds in Aquatic Systems. In: G.W.W. Ware (Hrsg.): *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.* **103**. Springer Verlag, Heidelberg.
- Smith, J.N., E.M. Levy, 1990: Geochronology for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contamination in Sediments of the Saguenay Fjord. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 874-879.

- Snook, M.E., W.J. Chamberlain, R.F. Sverson, O.T. Chortyk (1975): Chromatographic Concentration of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons of Tobacco Smoke. *Anal. Chem.* **47**, 1155-1157.
- Sobisch, T., L. Kühnemund, K. Hübner, G. Reinisch, K.-H. Heeg, 1994: Effektivere Bodenreinigung mit maßgeschneiderten Tensid-Kombinationen. *TerraTech* **6/1994**, 55-56.
- Sonnen, H., F. Bachmann, 1993: Die qualifizierte Bestimmung und Bewertung biologischer Bodenaktivität: fundamentale Grundlage für biologische Sanierungsmaßnahmen. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): *ECOINFORMA '92*. 2. ECOINFORMA Vol. 2. Ecoinforma Press, 125-138.
- Späte, A., W. Werner, W. König, 1991: Erfassung und Auswertung der Hintergrundgehalte ausgewählter Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten. Landesamt für Wasser Boden und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.
- SRU -Sachverständigenrat für Umweltfragen, 1989: Sondergutachten Altlasten des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen. Geschäftsstelle im Statistischen Bundesamt Wiesbaden, Dezember 1989.
- SRU - Sachverständigenrat für Umweltfragen, 1994: Umweltgutachten 1994. Verlag Metzler-Poeschel, Stuttgart.
- Starke, U., M. Herbert, G. Einsele, 1991: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden und Grundwasser. Teil 1: Grundlagen zur Beurteilung von Schadensfällen. In: D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H.-M. Harreß (Hrsg.): *Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch*, Textzahl 1680. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Stauffer T.B., MacIntyre W.G., 1986: Sorption of Low Polarity Organic Compounds on Oxide Minerals and Aquifer Material. *Environ. Toxicol. Chem.* **5**, 949-955.
- Steilen, N., Th. Heinkele, W. Reineke, U. Necker, M. Odensaß, K.-H. Willershausen, 1993: Ergebnisse von Feldversuchen zur Bodenbehandlung eines PAK-belasteten Gaswerkbodens mit verschiedenen mikrobiologischen Mietenverfahren. *altlasten-spektrum* **2/93**, 152-163.
- Stephens, D.L. jr., T. McFadden, O.D. Heath, R.F. Mauldin, 1994: The Effect of Sonication on the Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal Stack Ash Surfaces. *Chemosphere* **28**, 1741-1747.
- Stetter, J.R., V.C. Stamoudis, A. Jorgensen, 1985: Interactions of Aqueous Metal Ions with Organic Compounds Found and Coal Gasification: Process Condensates. *J. Environ. Technol.* **19**, 924-928.
- Stieber, M. K. Böckle, P. Werner, F.H. Frimmel, 1990: Abbauverhalten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Untergrund. In: F. Arendt, M. Hinsenveld, W.J. van den Brink (Hrsg.): *Altlastensanierung '90*. Dritter Internationaler KfK/TNO Kongreß über Altlastensanierung, 10.-14. Dezember 1990 in Karlsruhe. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Strässner, P.J., 1990: Einführung in die Altlastensanierung sowie ein Beispiel am Weißfäulepilz *Phanerochaete Chrysosporium*. Vortrag im Rahmen des Mikrobiologischen Seminars am Institut für Mikrobiologie der Universität Hohenheim. Hohenheim.
- Stroh, D., E. Biener, 1988: Sanierungstechniken für Altlasten. In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.): *Altlasten 2*. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin. 603-618.
- Stumm, W., J.J. Morgan, 1981: *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York.
- Suess, M.J., 1976: The Environmental Load and Cycle of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Sci. Tot. Environ.* **6**, 239-250.
- Sundström, G., A. Larsson, M. Tarkpea, 1986: Creosote; S. 159-205. In: O. Hutzinger (Hrsg.): *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Part D*, Springer, Berlin.

- Suntio, L.R., W.Y. Shiou, D. Mackay, J.N. Seiber, D. Glotfelty, 1988: Critical Review of Henry's Law Constants for Pesticides. In: G.W. Ware (Hrsg.): Rev. Environ. Contam. Toxicol. **103**, 1-59. Springer Verlag, Berlin.
- Tebaay, R.H., G. Welp, G.W. Brümmer, 1991: Sorptionsverhalten von PAKs in Böden - Einfluß von Stoffbestand und Lösungsvermittlern. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. **66**, 419-422.
- Tebaay, R.H., G. Welp, G.W. Brümmer, 1993a: Gehalte an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. **156**, 1-10.
- Tebaay, R.H., G. Welp, G.W. Brümmer, 1993b: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden unterschiedlicher Belastung. Mitteilgn. Dtsch. Bodenk. Gesellsch. **63**, 157-160.
- Ten Hulscher, Th.E.M., L.E. van der Velde, W.A. Bruggeman, 1992: Temperature Dependence of Henry's Law Constants for Selected Chlorobenzenes, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environ. Toxicol. Chem. **11**, 1595-1603.
- Thakker, D.R., W. Levin, H. Yagi, M. Tada, D.E. Ryan, P.E. Thomas, A.H. Conney, D.M. Jerina, 1982: Stereoselective Metabolism of the (+)- and (-)-Enantiomeres of *trans*-3,4-dihydroxy-3,4-dihydrobenz[a]anthracene by Rat Liver Microsomes and by a Purified and Reconstituted Cytochrome P-450 System. J. Biol. Chem. **257**, 5103-5110.
- Thole, S., P. Werner (1988): Bodenkontamination mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Möglichkeiten der Sanierung durch mikrobiellen Abbau. Literaturstudie. DVGW - Deutscher Verein des Gas- und Wassefaches e.V. -Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- Thomanetz, Th., 1993: Probenahme und Analytik von festen Abfällen und Altlasten - Möglichkeiten und Grenzen. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA '92. Vol. 2. Bodensanierung, Bodenkontamination, Verhalten und ökotoxikologische Wirkung von Umweltchemikalien im Boden. 109-121.
- Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), 1987a: Altlasten. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin.
- Thomé-Kozmiensky, K.J., 1987b: Sanierung von Altlasten. In: K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.): Altlasten. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin. 1-330
- Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), 1988: Altlasten 2. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin.
- Tokiwa, H., R. Nakagawa, K. Horikawa, A. Ohkubo, 1987: The Nature of the Mutagenicity and Carcinogenicity of Nitrated, Aromatic Compounds in the Environment. Environ. Health Perspect. **73**, 191-199.
- Tolls, J., M.S. McLachlan, 1994: Partitioning of Semivolatile Organic Grass Compounds between Air and *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass). Environ. Sci. Technol. **28**, 159-166.
- UBA - Umweltbundesamt, 1992: Bewertung von Altlasten - Basisdaten Ökotoxikologie. Erstellt durch das Batelle-Institut, Frankfurt am Main. Interner Bericht. Umweltbundesamt, Berlin.
- UM & SM BW - Umweltministerium und Sozialministerium Baden-Württemberg, 1993: Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen vom 16.9.1993, zur Einführung der entsprechenden Informationsschrift. Stand: 12.8.1993. Gemeinsames Amtsblatt des Landes Baden-Württemberg **33**, 1115-1123.
- van der Weiden, M., F.H.M. Hanegraaf, M.L. Eggens, M. Celandier, W. Seinen, M. van den Berg (1993): Temporal Induction of Cytochrome P450 1A in the Mirror Carp (*Cyprinus carpio*) after Administration of Several Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: M. E.J. van der Weiden (Hrsg.): Cytochrome P450 1A Induction in Carp as a Biological Indicator for the Aquatic Contamination of Chlorinated Polyaromatics. Dissertation, University of Utrecht, Utrecht/The Netherlands.

- VDLUFA - Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (1995): Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden, Klärschlämmen und Komposten. VDLUFA-Schriftenreihe 39/1995.
- Vermeire, T.G., M.E. van Appeldoorn, J.C. De Fouw, P.J. Jansen, 1991: Voorstel voor de humaan-toxicologische onderbouwing von C-(toetsings)waarden. RIVM, Rijksinstituut voor Volksgezondheit en Milieuhygiene. Rapportnr. 725201005. Bilthoven, Niederlande.
- Verschueren, K., 1983: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd edition. Van Nostrand Reinhold Company, New York/USA.
- Verschueren, K., M.J. Visschers, 1988: The Bioavailability of Chemicals in Waste Products and Polluted Soil. Toxicol. Environ. Chem. **16**, 245-258.
- Viereck-Götte, L., U. Ewers: Bestandsaufnahme der in Regelwerken und Handlungsanleitungen der Länder- und Bundesbehörden vorliegenden Richtwerte zur Beurteilung von Bodenverunreinigungen. altlasten spektrum **4/94**, 217-222.
- Vigny, P. M. Spiro, R.M. Hodgson, P.L. Grover, P. Sims, 1982: Fluorescence Spectral Studies on the Metabolic Activation of Chrysene by Hamster Embryo Cells. Carcinogenesis **3**, 1491-1493.
- Villaume, J.F., 1984a: Coal Tar Wastes: Their Environmental Fate and Effects. In: S.K. Madjumdar, E.W. Miller (Hrsg.): Hazardous and Toxic Wastes: Technology, Management and Health Effects. The Pennsylvania Academy of Science. 362-375.
- Villaume, J.F., 1984b: Recovery of Coal Gasification Wastes: An Innovative Approach. In: Nielson D.M. (Hrsg.): Proceedings of the Third National Symposium on Aquifer Restoration and Ground-Water Monitoring. National Water Well Association. Worthington. 434-445.
- Vogl - Heigl - Schäfer, 1977-1997: Handbuch des Umweltschutzes. fortlaufend ergänzte Loseblattsammlung. 39. Ergänzungslieferung, Juni 1997. ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech.
- Vogt, N.B., F. Brakstad, K. Thrane, S. Nordenson, J. Krane, E. Aamot, K. Kolset, K. Esbensen, E. Steinnes, 1987: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil and Air: Statistical Analysis and Classification by the SIMCA Method. Environ. Sci. Technol. **21**, 35-44.
- Vollmuth, S., R. Niessner, 1995: Degradation of PCDD, PCDF, PAH, PCB and Chlorinated Phenols of Landfill Seepage Water in Laboratory Model Reactor (UV, Ozone, and UV/Ozone). Chemosphere **30**, 2317-2331.
- von der Trenck, K.T., H. Sandermann, 1978: Metabolism of benzo(a)pyrene in cell suspension cultures of parsley (*Petroselinum hortense*, Hoffm.) and soybean (*Glycine max*, L.). Planta **141**, 245-251.
- von der Trenck, K.T., H. Sandermann, 1980: Oxygenation of benzo(a)pyrene by plant microsomal fractions. FEBS Letters **119**, 227-231.
- von der Trenck, K.T., H. Sandermann, 1981: Incorporation of benzo(a)pyrene quinones into lignin. FEBS Letters **125**, 72-76.
- von der Trenck, K.T., D. Hunkler, H. Sandermann, 1981: Incorporation of chlorinated anilines into lignin. Z. Naturforsch. **36c**, 714-720.
- von der Trenck, K.T., 1997: Verunreinigte Böden, Prüfwerte und Konzepte - Ein kritischer Überblick. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **9**, 97-106.
- Wagner-Döbler, I., D.F. Dwyer, K.N. Timmis, 1993: Einsatz der Gentechnologie zur Verbesserung von Bioremediationsverfahren. In: K. Alef, H. Fiedler, O. Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA '92. Vol. **2**. Bodensanierung, Bodenkontamination, Verhalten und ökotoxikologische Wirkung von Umweltchemikalien im Boden. 59-69.
- Wagner-Döbler, I., D.F. Dwyer, 1997: Pro und Contra zum Design von Mikroorganismen zur Behandlung toxischer Abfälle unter Einbeziehung gentechnischer Verfahren. Mitteilungsblatt der GDCh, Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie **3-4**, 4-12.

- Walter, U., W. Weißenfels, M. Beyer, J. Klein (1989): Mikrobiologischer Abbau von Teerölaromaten. Vortrag im Rahmen der DGMK-Fachbereichstagung "Umwelt", 5.10.-6.10.1989 in Köln, 223-234.
- Wang, C.X., A. Yediler, A. Peng, A. Kettrup, 1995: Photodegradation of Phenanthrene in the Presence of Humic Substances and Hydrogen Peroxide. *Chemosphere* **30**, 501-510.
- Watts, R., J. Lewtas, R. Stevens, T. Hartlage, J. Pinto, R. Williams, K. Hattaway, I. Mísková, I. Benes, F. Kotesovec, R. Srám, 1994: Czech-U.S. EPA Health Study: Assessment of Personal and Ambient Air Exposures to PAH and Organic Mutagens in the Treplice District of Northern Bohemia. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **56**, 271-287.
- Weber, H.W., 1990: Altlasten. Springer Verlag, Berlin.
- Weber, W.J. jr., P.M. McGinley, L.E. Katz, 1991: Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport. *Water Res.* **25**, 499-523.
- Weber, W.J. jr., P.M. McGinley, L.E. Katz, 1992: A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 1. Conceptual Basis and Equilibrium Assessments. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1955-1962.
- Weissenfels, W.D., H.-J. Klewer, J. Langhoff, 1993: Adsorption von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) durch Bodenpartikel: Einfluß auf die Abbaubarkeit und das Gefährdungspotential kontaminierter Standorte. In: F. Arendt, G.J. Annokée, R. Boseman, W.J. van den Brink (Hrsg.): Altlastensanierung '93. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 1221-1222.
- Weißenfels, W.D., M. Beyer, J. Klein, 1990: Degradation of Penanthrene, Fluorene and Fluoranthene by Pure Bacterial Cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **32**, 479-484.
- Werner P., Brauch, H.J., 1988: Aspects on the *In-Situ* and On-Site Removal of Hydrocarbons from Contaminated Sites by Biodegradation. In: K. Wolf, W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.): Contaminated Soil 88. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London. 695-704.
- Wichman, H.E., W. Ihme, O.C.L. Mekel, 1992: Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben „Quantitative Risikoabschätzung für drei kanzerogene Stoffe in Altlasten“. Erstellt im Auftrag des Ministers für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.
- Wilcke, W., 1996: Kleinräumige chemische Heterogenität in Böden: Verteilung von Aluminium, Schwermetallen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Aggregaten. *Bayreuther Bodenkundl. Ber.* **48**.
- Wild, S.R., M.L. Berrow, K.C. Jones, 1990: Verbleib und langfristige Persistenz polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) in landwirtschaftlich genutzten und mit Klärschlamm behandelten Böden. In: F. Arendt, G.J. Annokée, R. Boseman, W.J. van den Brink (Hrsg.): Altlastensanierung '93. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Wild, S.R., K.S. Waterhouse, S.P. McGrath, K.C. Jones, 1990: Organic Contaminants in an Agricultural Soil with a Known History of Sewage Sludge Amendments: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1706-1711.
- Wild, S.R. Obbard, J.P., C.I. Munn, M.L. Berrow, K.C. Jones, 1991: The Long-term Persistence of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Agricultural Soil Amended with Metal-Contaminated Sewage Sludges. *Sci. Tot. Environm.* **101**, 235-253.
- Wild, S.R., K.C. Jones, 1994: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the United Kingdom Environment: A Preliminary Source Inventory and Budget. *Environmental Pollution* **87**.
- Williams, D.T., B. Kennedy, G. LeBel, 1993: Chlorinated Naphthalenes in Human Adipose Tissue from Ontario Municipalities. *Chemosphere* **27**, 795-806.
- Wilson, J.T., J.F. McNaab, J.W. Cochran, T.H. Wang, M.B. Tomson, P.B. Bedient, 1985: Influence of Microbial Adaption on the Fate of Organic Pollutants in Ground Water. *Environ. Toxicol. Chem.* **4**, 721-726.

- Winterberg, R., 1994: Bioreaktoren. In: K. Alef (Hrsg.): Biologische Bodensanierung - Methodenbuch. VCH, Weinheim. 215-225.
- Winters S.L., Lee D.R., 1987: In-Situ Retardation of Trace Organics in Groundwater Dis-charge to a Sandy Stream Bed. *J. Environ. Technol.* **21**, 1182-1186.
- Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), 1988: Contaminated Soil 88. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Wong, Z.A., MacGregor, I.A., J.S. Bindra, 1981: The Effects of Biodegradation and Leaching on the Mutagenic Potential of Heavy Cycle Oils on Landfarm Sites. *Environ. Mutagenesis* **3**, 348.
- WHO - World Health Organization (Hrsg.), 1993: Guidelines for Drinking-Water Quality. Vol. **1** und **2**, Second Edition. Geneva/Schweiz.
- Wood, A.W., W. Levin, D. Ryan, P.E. Thomas, A. Yagi, A.D. Mah, D.R. Thakker, D.M. Jerina, A.H. Conney, 1977: High Mutagenicity of Metabolically Activated Chrysene 1,2-Dihydrodiol: Evidence for Bay Region Activation of Chrysene. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **78**, 847-854.
- Wood, A.W., R.L. Chang, W. Levin, D.E. Ryan, P.E. Thomas, H.D. Mah, J.M. Karle, H. Yagi, D.M. Jerina, A.H. Conney, 1979: Mutagenicity and Tumorigenicity of Phenanthrene and Chrysene Epoxides and Diol Epoxides. *Cancer Res.* **39**, 4069-4077.
- Yaniga, P., 1984: Speeding Bioreclamation of Contaminated Sites. *Chem. Week* **135** (21), 32-34.
- Yin, C., J.P. Hasset, 1989: Fugacity and Phase Distribution of Mirex in Oswego River and Lake Ontario Waters. *Chemosphere* **19**, 1289-1296.
- Zachara J.M., C.C. Ainsworth, C.E. Cowan, B.L. Thomas, 1987: Sorption of Binary Mixtures of Aromatic Nitrogen Heterocyclic Compounds on Subsurface Materials. *J. Environ. Technol.* **21**, 397-402.
- Zander M., 1980: Polycyclic Aromatic and Heteroaromatic Hydrocarbons. In: O. Hutzinger (Hrsg.): The Handbook of Environmental Chemistry **3 Part A**, Springer, Berlin. 109-132.
- Zander M., 1982: Teer und Pech - Toxikologie. In: Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Band **22**, 444-446.
- Zander, M., 1995: Polycyclische Aromaten. Teubner Studienbücher Chemie. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart.

## 9 Gesetzliche Regelungen, Verordnungen und Richtlinien zu PAK in Böden und Grundwasser

### 9.1 Europäische Union

Richtlinie des Rates vom 16.06.1975 über die Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedsstaaten (75/440/EWG. ABI. L 194 vom 25.07.1975, 34, geändert durch 379LO869 (ABI. L 271 vom 29.10.1979, 44), abweichend geregelt durch 390LO656 (ABI. L 353 vom 17.12.1990, 59).

Richtlinie des Rates vom 8.12.1975 über die Qualität der Badegewässer (76/160/EWG). ABI. L 031 vom 05.02.1976, 1, geändert durch 179H, geändert durch 1851, abweichend geregelt durch 390LO565 (ABI. K 353 vom 17.12.1990, 59).

Richtlinie des Rates vom 04.05.1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft (76/464/EWG). ABI. L 129 vom 18.05.1976, 23, abweichend geregelt durch 390LO656 (Abi. K 353 vom 17.12.1990, 59).

Richtlinie des Rates vom 15.07.1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG). ABI. L229 vom 30.08.1980, 11, geändert durch 185I, geändert durch 381LO858 (Al. L 319 vom 7.11.1981, 19, abweichend 390LO656 (ABI. L 353 vom 17.12.1990, 59) (ZHK-Werte).

Richtlinie der Kommission vom 25. April 1984 zur Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an technischen Fortschritt (84/449/EWG).

Richtlinie der Kommission vom 26. November 1990 zum Schutz der Arbeitnehmer gegen Gefährdungen durch biologische Arbeitsstoffe bei der Arbeit (90/679/EWG).

Richtlinie 91/156/EWG des Rates vom 18. März 1991 zur Änderung der Richtlinie 75/442/EWG über Abfälle (Abl. EG L78, 32) und der Richtlinie 94/31/EG des Rates vom 27. Juni 1994 zur Änderung der Richtlinie 91/689/EWG über gefährliche Abfälle (Abl. EG L 168, 28).

Richtlinie der Kommission vom 20. Juli 1993 zur Festlegung von Grundsätzen für die Bewertung von Risiken für Mensch und Umwelt gemäß von Richtlinie 67/548/EWG des Rates notifizierten Stoffen (93/67/EWG). Abl. EG Nr. L 227, 9.

## 9.2 Bundesrepublik Deutschland

Gesetz über Naturschutz und Landschaftspflege (Bundesnaturschutzgesetz - BNatSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. März 1987. BGBl. I, 889, geändert am 12.2.1990 (BGBl. I, 205).

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG) in der Fassung der Bekanntmachung der Neufassung vom 25. Juli 1994 (BGBl. I, 1994, 1703), geändert durch § 52 des Gesetzes vom 2. August 1994 (BGBl. I, 1963), zuletzt geändert durch Art. 6 des Gesetzes vom 27. September 1994 (BGBl. I, 1705).

Verordnung über Verbote und Beschränkung des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbotsV) vom 14. Oktober 1993. BGBl. I 1993, 1720, zuletzt geändert am 25. Juli 1994 (BGBl. I, 1689).

Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) vom 26.8.1986, Anhang II, Nr. 1. BGBl. I, 1470.

Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) vom 26. August 1986, BGBl. I, 1470 in der Fassung vom 5. Juni 1991, BGBl. I, 1218.

Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900) vom 24.9.1986; BArl. 11/86, S. 37.

Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn oder Binnenschifffahrt.

Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG) vom 15. September 1986. BGBl. I 1986, 1505, zuletzt geändert am 24. Juni 1994 (BGBl. I 1994, 1440).

Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusch, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. Mai 1990. BGBl. I, 880, zuletzt geändert am 10.12.1990 (BGBl. I, S. 2634).

Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz vom 27.2.1986 (Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen - 1. BImSchV). GMBI. S. 95, 202. („Technische Anleitung Luft“ - TA Luft)

Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen - 4. BImSchV) vom 24. Juli 1985. BGBl. I, 1586, zuletzt geändert am 28.8.1991, BGBl. I, 1838, berichtigt 2044.

Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) vom 23. September 1986. BGBl. I, 1654, geändert am 12.2. (BGBl. I, 205), in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. November 1996, BGBl. I, 1695.

Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV) vom 5.12.1990. BGBl. I, 2612, berichtigt am 23.01.1991 (BGBl. I, 227) geändert mit Art. 77 der 5. ZuständigkeitsanpassungsV vom 26.02.1993 (BGBl. I, 278).

Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz - AbfG) vom 27. August 1986. BGBl. I, 1410, ber.1501; zuletzt geändert zum Einigungsvertrag v. 23.9.1990, BGBl. II, 885.

Verordnung zur Bestimmung von Abfällen nach § 2 Abs. 2 des Abfallgesetzes (Abfallbestimmungs-Verordnung - AbfBest V) vom 3. April 1990. BGBl. I, 614.

Verordnung zur Bestimmung von Abfällen nach §2 Abs. 2 des Abfallgesetzes (Abfalbestimmungs-Verordnung, AbfBestV) vom 3. April 1990. BGBl 1990, Teil 1.

Verordnung zur Bestimmung von Reststoffen nach § 2 Abs. 3 des Afallgesetzes (Reststoffbestimmungs-Verordnung - RestBestV) vom 3. April 1990. BGBl. I, 631, ber. 862.

Verordnung über das Einsammeln und Befördern sowie über die Überwachung von Abfällen und Reststoffen (Abfall- und Reststoffüberwachungs-Verordnung - AbfRestÜberwV) vom 3. April 1990. BGBl. I, 648.

Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) vom 27. September 1994, BGBl I, 2705, geändert durch Arikel 3 des Gesetzes zur Beschleunigung von Genehmigungsverfahren (Genehmigungsbeschleunigungsgesetz - GenBeschIG) vom 12. September 1996, BGBl. I, 1354.

Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall). Teil I. Bek. v. 12.03.1991. GMBI. 139.

Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall): Technische Anleitung zur Verwerut, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen vom 14. Mai 1993. Bundesanzeiger G1990 A.

Verordnung über Verwertungs- und Beseitigungsnachweise (Nachweisverordnung - NachwV) vom 10. September 1996, BGBl. I, 1382.

Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbeürftigen Abfällen (Bestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftiger Abfälle - BestbüAbfV) vom 10. September 1996, BGBl I, 1366.

Verordnung zur Einführung des Europäischen Abfallkatalogs (EAK-Verordnung - EAKV) vom 13. September 1996, BGBl. I, 1428.

Gesetz über die Überwachung und Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung von Abfällen (Abfallverbringungsgesetz - AbfVerbrG) vom 30. September 1994, BGBl. I, 2771 - ROV 4.2.3-14.

Verordnung über die grenzüberschreitende Verbringung von Abfällen (Abfallverbringungs-Verordnung - AbfVerbrV) vom 18. November 1988, BGBl. I, 2126, ber. 2418, geändert durch Artikel 4 des Ausführungsgesetzes zum Basler Übereinkommen vom 30. September 1994, BGBl I 1994, 2771 - ROV 4.2.3-15.

Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter vom 6. August 1975, BGBl I, 2121.

Verordnung über die innerstaatlich und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (Gefahrgutverordnung Straße - GGVS) vom 12.12.1996. BGBl. I, 1886.

Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter mit Eisenbahnen (Gefahrgutverordnung Eisenbahn - GGVE) vom 12.12.1996, BGBl. I, 1876.

Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Binnenschifffahrt - GGVBinSch) vom 21.12.1994, BGBl. I, 3971, geändert durch Verordnung vom 18.1.1996, BGBl. I, 45, geändert durch Verordnung vom 20.12.1996, BGBl. I, 2178.

Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter auf der Mosel. Anlage 2 9502-13-1 vom 23.11.1971, BGBl. I, 1851, geändert auf Grund der Zweiten ADNR-Änderungsverordnung vom 22.3.1978, BGBl. I, 424.

Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992. BGBl. I, 912.

Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln (Schadstoff-Höchstmengenverordnung, SHmV) vom 23. März 1988. BGBl. I, 422.

Verordnung über Fleisch und Fleischerzeugnisse (Fleisch-Verordnung). BGBl. I, 89-101. Änderung der Verordnung vom 13. März 1984. BGBl. I, 394-395.

Dritte Verordnung zur Änderung der Fleisch-Verordnung vom 25. März 1988. BGBl. I, 482-483.

## **9.3 Länder**

### **9.3.1 Baden-Württemberg**

Gesetz zum Schutz des Bodens (Bodenschutzgesetz - BodenSchG) vom 24. Juni 1991, Gbl. S. 434, geändert durch Art. 13G vom 12. Dezember 1994, Gbl. S. 653.

Erste Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Ministeriums Ländlicher Raum über die Einrichtung einer Bodenschutzkommission nach § 21 BodSchG vom 4. Dezember 1991 - Az.: 44-8810.10-1/20. GABI. S. 86.

Zweite Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Probenahmen und -aufbereitung (VwV Bodenproben) vom 24. August 1993 - Az.: 44-8810.30-1/46. GABI. S. 1017.

Dritte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten anorganischer Schadstoffe im Boden (VwV Anorganische Schadstoffe)vp, 24. August 1993 - Az.: 448810.30-1/46. GABI. S. 1029.

Vierte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten organischer Schadstoffe im Boden (VwV Organische Schadstoffe) vom 10. Dezember 1995. Az.: 44-8810.30-1/85. GABI. S. 87.

Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen vom 16. September 1993. GABI. S. 1115.

Landesbauordnung für Baden-Württemberg (LBO) vom 8. August 1995, Gbl. S. 617-650.

Gesetz zum Schutz der Natur, zur Pflege der Landschaft und über die Erholungsvorsorge in der freien Landschaft (Naturschutzgesetz - NatSchG) Baden-Württemberg.

Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen und die Behandlung von Allasten (Landesabfallgesetz - LAbfG) Baden-Württemberg in der Fassung vom 15. Oktober 1996, Gbl. S. 617.

Verordnung der Landesregierung und des Ministers für Umwelt und Verkehr über die Entsorgung besonders überwachungsbedürftiger Abfällen und die Sonderabfallagentur (Sonderabfallverordnung - SAbfVO) vom 12. September 1996, Gbl. S. 586.

Wassergesetz für Baden-Württemberg (WG) in der Fassung vom 1. Juli 1988, Gbl. S. 269, zuletzt geändert durch Gesetz vom 13. November 1995, GBl. S. 773.

### 9.3.2 Übrige Bundesländer

Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz **Berlin**, 1996: Bewertungskriterien für die Beurteilung stofflicher Belastungen von Böden und Grundwasser in Berlin (Berliner Liste). Bek. v. 17.01.1996 - Ges V B - StadtUm IV E1, Amtsbatt für Berlin 46, 957-984. s.a.: D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H-M. Harreß: Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch, Textzahl 8790. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Freie und Hansestadt **Hamburg**, 1991: Vorläufige Leitwerte für die Sanierung von Grundwasser- und Bodenkontaminationen aus Sicht des Grundwasserschutzes - Mineralölkohlenwasserstoffe. Hamburger Umweltberichte 32, Amt für Umweltschutz (Untersuchungswerte (U-Werte) und Sanierungswerte (S-Werte) für PAK in Böden in Hamburg). s.a.: D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H-M. Harreß: Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch, Textzahlen 8625 und 8626. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Senat der Freien und Hansestadt **Hamburg**, 1990: Bodenbelastung mit Schwermetallen in Hamburg. Mitteilung des Senats an die Bürgerschaft, Durcksache 15/5693 vom 20. März 1990. zit. nach D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H-M. Harreß: Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch, Textzahl 8620. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie und Bundesangelegenheiten, 1993: Entsorgung von belasteten Böden. Staatsanzeiger für das Land **Hessen** vom 1.2.1993, 331-343.

## Orientierungswerte zur Entsorgung PAK-belasteter Böden in **Hessen**

Landesamt für Wasser und Abfall **Nordrhein-Westfalen** (Hrsg.), 1989: Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Altablagerungen und Altstandorten. Stellungnahme der Altlasten-Kommission vom November 1989. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.

Kohl, R., C.-G. Bannick, H. Meyer-Steinbrenner (**Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz**): Anforderungen an die Verwertung von kultivierbarem Bodenmaterial. Empfehlungen zu Technischen Regeln aus der Arbeit der Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz. In: D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H-M. Harreß: Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch, Textzahl 7210. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

**Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz**, 1995: Hintergrund- und Referenzwerte für Böden. Bodenschutzheft 4. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, München.

**Länderarbeitsgemeinschaft Abfall**, 1995: Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen. Technische Regeln. Stand 5. September 1995. Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

## 9.4 Ausland

ICRCL, 1983: Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. ICRCL, London. (beinhaltet u.a. Schwellenwerte für Kokereispezifische Schadstoffe)

Leideraad bodemsaneering vom 14.11.1988. Niederländisches Ministerium für Wohnungswesen, Raumordnung und Umwelt. Staatuitgeverij, 's Gravenhage, Niederlande. nach: R.V. den Berg, J.M. Roels, 1991: Beoordeling von risico's voor mens en milieu bij blootstelling aan bodemverontreiniging. Integrati van deaspecten. Rapportnr. 725201007. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene. Bilthoven, Niederlande. ("Holland-Liste"):

Slooff, W. A.J. Janus, A.J.C.M. Matthijsen, G.K. Montizaan, J.P.M. Ros (Hrsg.), 1989: Integrated Criteria Document PAHs. Rapport Nr. 758447011. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene. Bilthoven, Niederlande.

US-EPA - United States Environmental Protection Agency (Hrsg.), 1984: Review and Evaluation of the Evidence for Cancer Associated with Air Pollution. Final Report. Prepared for Pollutant Assessment Branch, Office of Air Quality Planning and Standards. Contract No. 68-02-3396. Prepared by Clement Associates, Arlington, I.C.T. Nisbeth, M.A. Schneiderman, N.J. Karch, D.M. Siegel. EPA-450/5-83-0068. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, NC.

## 9.5 Sonstige

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Hrsg.), 1991: "1991-1992 Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio, USA.

Baur-Berufsgenossenschaft, 1992: Richtlinien für Arbeiten in kontaminierten Bereichen.

Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), 1996: MAK- und BAT-Werte-Liste 1996. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung **32**. VCH, Weinheim.

DVGW - Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern e.V., 1975: Eignung von Oberflächenwasser für die Trinkwasserversorgung. Technische Regeln. DVWG-Arbeitsblatt W 151. (A- und B-Werte als Richt- und Vergleichswerte).

Eikmann, Th., Kloke, 1991: Nutzungs- und schutzbezogenen Orientierungsdaten für (Schad-) Stoffe in Böden. Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA), Heft 1/1991. auch in: D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H.-M. Harreß (Hrsg): Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch, Textzahl 3590. Erich Schmidt Verlag, Berlin. ("Eikmann-Kloke-Werte")

LAI - Länderausschuß für Immissionsschutz, 1992: Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen. Entwicklung von „Beurteilungsmaßstäben für kanzerogene Luftverunreinigungen“ im Auftrage der Umweltministerkonferenz. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Düsseldorf.

LAI - Länderausschuß für Immissionsschutz, 1993: Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen. Entwicklung von "Beurteilungsmaßstäben für kanzerogene Luftverunreinigungen" im Auftrage der Umweltministerkonferenz. Materialienband, Band II. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), Düsseldorf.

Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsbl. 5/1991, 224-226.

VCI - Verband der Chemischen Industrie (Hrsg.), 1989: Ableitung von Bodenrichtwerten. Verband der Industrie, e.V. in Zusammenarbeit mit dem Gesamtverband des Deutschen Steinkohlebergbaus und dem Bundesverband der Deutschen Industrie, e.V.. Frankfurt a.M..

WHO - World Health Organization, 1993: Guidelines for Drinking-Water Quality. WHO, Genf.