Halogenorganische Verbindungen in Umweltkompartimenten: Untersuchungen über Zusammensetzung, Herkunft und Verbleib des AOX in Umweltwasserproben

Vom Fachbereich Chemie
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
angenommene

DISSERTATION

vorgelegt von
Inga Fokuhl
aus
Jever

Erstreferent: Prof. Dr. Dieter Schuller

Korreferent: Prof. Dr. Erich Zeeck

Tag der Disputation: 09. März 1999

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand in Verbindung mit zwei Forschungsvorhaben, die in der Arbeitsgruppe Ökochemie + Umweltanalytik an der Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg durchgeführt wurden.

Die praktischen Arbeiten zum AOX-Monitoring sowie zu Herkunft und Verbleib von Organohalogenverbindungen fanden von November 1992 bis September 1994 im Rahmen des Entwicklungs- und Erprobungsvorhabens „Ökologisch orientierter Rückbau des Naturraumes Schillingmanngraben/Brögberner Teich“ als Sonderauftrag „Identifizierung und Eliminierung von Substanzen, die in Gewässern den AOX verursachen“, statt. Das Vorhaben wurde gefördert durch die Bundesanstalt für Naturschutz (BfN), die Stadt Lingen, das Land Niedersachsen sowie den Landkreis Emsland.

Der ökologisch orientierte Rückbau des im Niedersächsischen Emsland gelegenen etwa 1000 ha umfassenden Naturraumes Schillingmanngraben/Brögberner Teiche wurde 1994/95 realisiert. Umfangreiche Maßnahmen unter anderem zur Wiedervernässung ehemaliger Feuchtgebiete und zur Schaffung von breiten Gewässerrandstreifen haben das Bild der Modellfläche nachhaltig geändert, die Gewässerqualität hat sich durch diese Maßnahmen deutlich verbessert. Das Modellvorhaben wird als Außenstandort bei der Expo 2000 in Hannover vorgestellt.

Von August 1995 bis Februar 1997 wurden die Arbeiten zur Zusammensetzung des AOX im Grundwasser durchgeführt. Diese Arbeiten waren in das von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderte Forschungsvorhaben „AOX-Summenmesswert und dessen Entsprechung in ausgewählten Stoffgruppen, insbesondere halogenierten Alkoholen und Carbonsäuren“ eingebettet.

Den Forschungsförderern sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt.

DANKE

Herr Steffen und Herr Dr. Nieß vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie stellten die Daten hinsichtlich des AOX in Gewässern wie auch der einzelstofflichen Analytik halogenorganischer Verbindungen für mich zusammen und standen für Fragen zur Verfügung.

Zahlreiche anregende fachliche Diskussionen konnte ich mit meinen Kolleginnen und Kollegen aus der Arbeitsgruppe Ökochemie + Umweltanalytik an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Heike Brunken-Winkler, Peter Busch, Detlef Deertz, Henner Ehlers, Rainer Gels, Walter Harms, Uta Köhler und Thomas Oberste führen. Ralf Wöstmann, Christian Helms, Björn Henke, Heiko Krautter, Gerd Smit und Bernhard Rakers unterstützten mich bei den Probenahmen.

Der Leiter der Arbeitsgruppe Ökochemie + Umweltanalytik, Professor Dr. Dieter Schuller, stand allen meinen Ideen immer offen gegenüber und ermöglichte die Fertigstellung der Dissertation im Rahmen weitgehend selbstbestimmter Arbeitsstrukturen in der nun vorliegenden Form. Seine Anregungen und Unterstützung im richtigen Augenblick sind mir eine große Hilfe gewesen.

Herr Prof. Dr. Zeeck hat sich bereit erklärt, das Korreferat zu übernehmen.

Allen, die in ihrer jeweiligen Art und Weise zum Abschluss der nun vorliegenden Dissertation beigetragen haben, danke ich an dieser Stelle ganz herzlich.

1 Einleitung

Der AOX ist definiert als die Summe organisch gebundener Halogene, welche unter definierten Bedingungen bei pH 2 aus einer Wasserprobe an Aktivkohle adsorbieren und bei der nachfolgenden Verbrennung der beladenen Aktivkohle Halogenid freisetzen. Angegeben wird der AOX als Chlormasse in µg/L. Prinzipiell stellt jedes organisch gebundene Chlor-, Brom und Iodatom (Fluor wird bei dieser Detektionsmethode nicht erfasst) eine potentielle AOX-Komponente dar, sobald sie in das Umweltmedium Wasser gelangt.

Im Zuge einer Standortuntersuchung stellte die Arbeitsgruppe Ökochemie & Umweltanalytik der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in Grundwasserproben AOX-Messwerte um 100 µg/L fest. Bei der untersuchten Fläche handelte es sich um industriefernes, seit jeher landwirtschaftlich genutztes Gelände. Die historische Analyse ergab keinerlei Hinweise auf punktuelle Kontaminationen, auch mittels der Analytik einer Reihe von Einzelstoffen konnten keine Organohalogenverbindungen nachgewiesen werden, die den AOX-Messwert hätten bestätigen und erklären können. Es blieb unbekannt, durch welche Verbindungen der AOX im betreffenden Gelände beeinflusst und verursacht wurde.

Dasselbe Phänomen beschäftigte die Arbeitsgruppe Ökochemie & Umweltanalytik im Rahmen der Begleituntersuchungen zum naturnahen Rückbau einer intensiv landwirtschaftlich genutzten Fläche zu Beginn der neunziger Jahre: Es wurden AOX-Messwerte oberhalb von 100 µg/L in Grund- und Oberflächengewässern festgestellt. Auch hier führten die historische Analyse und ein Screening auf eine Palette von häufiger in der Umwelt nachgewiesenen Organohalogenverbindungen nicht zu einer Erklärung der AOX-Messergebnisse (***1*** / ***2***). Es wurden aber Hinweise darauf erhalten, dass die intensive Landwirtschaft, die für hohe Düngemittelfrachten verantwortlich zeichnet, auch eine Quelle von AOX-Komponenten in angrenzenden Grund- und Oberflächengewässern sein könnte.

Als integrierter Teil des Modellprojektes „Ökologisch orientierter Rückbau des Naturraumes Schillingmanngraben/Brögberner Teiche“ im Niedersächsischen Emsland wurde neben einer Reduzierung der Nährstoffe auch eine weitestgehende Reduzierung des AOX in Grund- und Oberflächenwasser angestrebt (***3***). Zusätzliche Forschungsmittel wurden zur Identifizierung und Eliminierung von Substanzen, die in Gewässern den AOX-Messwert verursachen, vergeben (***4***). Die mit

der Reduzierung des AOX in Gewässern verbundenen Fragestellungen markierten den Start zu dieser Arbeit im Wissenschaftsfeld der angewandten Umweltchemie.

Eine Elimination des AOX in Grund- und Oberflächengewässern sollte erreicht werden - doch diese so einfach klingende Aufgabe „Identifizierung und Eliminierung des AOX“ entpuppte sich als eine komplexe Fragestellung mit etlichen Teilfragen, die an dieser Stelle kurz skizziert werden.

1. Wie können Maßnahmen zur Elimination entwickelt werden, wenn die Zusammensetzung und die Herkunft dieses Summenparameters für organische Halogenverbindungen gar nicht bekannt sind?
2. Wie kann die Zusammensetzung ermittelt werden, wenn es für die Herkunft der Verbindungen keine Hinweise gibt?
3. Wie kann die Herkunft des AOX bestimmt werden, wenn es für dessen Zusammensetzung keine Anhaltspunkte gibt?
4. Wie kann der Verbleib der Verbindungen, die den AOX-Messwert verursachen, in der Umwelt ermittelt werden?
5. Wenn weder die Herkunft noch der Verbleib der AOX-Komponenten bekannt ist, welche Maßnahmen zur Elimination sind überhaupt wirksam?

Bei der Betrachtung der Fragestellungen fällt auf, dass diese sich gegenseitig bedingen, und die Beantwortung der einen Frage gleichzeitig die Voraussetzung für die Beantwortung der nächsten Frage ist, bis sich der Fragenkreis wieder schließt. Die komplexe Fragestellung erfordert besondere Methoden und eine breitgefächerte Herangehensweise.

Literaturstudien bestätigten bereits gemachte Erfahrungen, dass die Frage nach der stofflichen Zusammensetzung des AOX per Einzelstoffanalytik nicht geklärt werden kann. Eine Möglichkeit zur Identifizierung des AOX, die weiterführt, ist die Erarbeitung eines analytischen Trennungsganges, um die AOX-Komponenten hinsichtlich ihrer funktionellen Gruppen, ihres Säure-Base-Verhaltens, der Löslichkeit, der Polarität sowie der Tendenz zur Komplexbildung zu differenzieren. Die Fraktionen des Trennungsganges können im zweiten Schritt genauer analytisch-chemisch bestimmt werden. Weitere Forschungsgelder wurden für die Methodenentwicklung beantragt und bewilligt, um Zusammenhänge zwischen AOX und ausgewählten Stoffgruppen durch Gruppentrennungen zu untersuchen (***5***).

Auf der analytisch-chemischen Ebene sind Diskrepanzen hinsichtlich der Wiederfindung von definierten Verbindungen infolge unterschiedlicher Methoden zur Probenaufbereitung ein immer wiederkehrendes Problem in der Spurenanalytik, insbesondere bei vergleichenden Untersuchungen.

Bewusst wurde darum die Analytik ausschließlich in Form der AOX-Bestimmung durchgeführt. Einflussfaktoren durch die Wahl unterschiedlicher Analyseverfahren werden durch die Beschränkung auf ein Verfahren ausgeschlossen, und gleichzeitig wird das Augenmerk bei der Auswertung der Ergebnisse auf die Parameter, die im Rahmen einer differenzierten Probenvorbereitung verändert werden können, konzentriert.

Ebenso wurde bei den Untersuchungen von der Herstellung künstlicher Laborproben abgesehen: alle Untersuchungen wurden an Realproben durchgeführt. Auch hier stehen die Vergleichbarkeit der Ergebnisse und deren Übertragbarkeit auf die in der Umwelt gegebenen natürlichen Bedingungen im Vordergrund.

Die Untersuchungen hinsichtlich Zusammensetzung, Herkunft und Verbleib des AOX schließen die Medien Wasser, Boden und Luft ein, denn eine Beschränkung auf die Medien Grund- und Oberflächenwasser, die zunächst Gegenstand der Forschungsarbeiten waren, würde die dynamischen Prozesse innerhalb der Umweltmedien unberücksichtigt lassen. Zusätzlich zur chemischen Analytik wurden Wege der historischen Analyse, Befragungen, Modellannahmen beschritten und Anleihen bei einigen der Umweltchemie verwandten Wissenschaftsfeldern gemacht.

Das Ziel dieser methodisch orientierten Arbeit ist es, auf der Basis der AOX-Analytik Antworten auf die Fragen zur stofflichen Zusammensetzung des AOX, zu den möglichen Herkunftswegen, und zum Verbleib des AOX in Umweltkompartimenten zu geben.

Es soll gezeigt werden, dass der AOX als summarischer Messwert für Umweltmonitoring unverzichtbar ist, dass aus AOX-Daten auch Ableitungen über dessen Herkunft möglich sind, und dass in Kombination mit Trennmethoden weitreichende Erkenntnisse über die Zusammensetzung des AOX allein auf der Grundlage summarischer Bestimmungsmethoden gewonnen werden können.

2 Umweltparameter AOX

Mit zunehmendem Bewusstsein für die Gewässerbelastung durch chlororganische Verbindungen insbesondere im Hinblick auf die Trinkwassergewinnung begann zu Beginn der Siebziger Jahre die Erforschung praktikabler Analysenmethoden, um halogenorganische Verbindungen als Stoffgruppe gemeinsam zu erfassen. Die Erfassung dieser Verbindungen als Summenparameter wurde aus praktischen Erwägungen als notwendig erachtet. Zum einen erhoffte man sich von Summenbestimmungen, schneller verwertbare Ergebnisse zu erhalten, zum anderen versprach man sich dadurch eine übergreifende und häufige Anwendungsmöglichkeit für Kontrollzwecke (***6*** / ***7***).

In der Entwicklungsphase der summarischen Bestimmung organisch gebundenen Halogens wurden zahlreiche Verfahren ausprobiert und auf ihre Eignung überprüft (***8*** / ***9***/ ***10***). Die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle für organische Verbindungen nutzten Kühn und Sontheimer Mitte der siebziger Jahre für die Entwicklung eines Analyseverfahren aus, das auf die Desorption des Sorbens und auf den Einsatz von organischen Lösemitteln ganz verzichtet. Gegenstand ist die Verbrennung der beladenen Aktivkohle mit nachfolgender Bestimmung der Halogenide, die im Verbrennungsprozess entstanden sind. Schließlich wurde das am Engler-Bunte-Institut in Karlsruhe entwickelte Verfahren der AOX-Bestimmung 1985 als DIN-Methode in die Liste der Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung aufgenommen (***11***).

Heute wird die AOX-Bestimmung auf den verschiedensten Ebenen eingesetzt. Der Parameter hat Einzug in eine Reihe von gesetzlichen Bestimmungen sowie Vereinbarungen gehalten.

2.1 Die AOX-Analyse

Um eine Vergleichbarkeit analytischer Ergebnisse zu gewährleisten, wird die Bestimmung des AOX grundsätzlich nach der DIN 38409 Teil 14 (***12***) durchgeführt. Die Analyse gliedert sich in eine Reihe von Teilschritten, die im folgenden genauer erläutert werden.

1. Probenahme und Konservierung
2. Adsorption
3. Filtration
4. Verbrennung und Detektion

Für die Probenahme und Probenaufbereitung werden ausschließlich Glasgeräte verwendet, da sie nur in geringem Maße Adsorptionseffekte zeigen und leicht zu reinigen sind. Der Zusatz von konzentrierter Salpetersäure ist zum Aufschluss von in Gewässerproben enthaltenen Zellen notwendig, da diese anorganisches Chlorid enthalten können, welches im Zuge der Probenvorbereitung abgetrennt werden muss, da es andernfalls zu Mehrbefunden im AOX führen würde. Durch das Einwirken der Säure wird das organische Material aufgeschlossen, so dass die Chloridionen mit einer KNO_3-Waschlösung verdrängt werden können (***13***). Die Stabilisierung bzw. Konservierung der angesäuerten Wasserproben durch Kühlung bei 2-4^0 C ist im allgemeinen ausreichend.

Kernstück des AOX-Verfahrens ist die Adsorption der halogenorganischen Verbindungen, sie wird aus unfiltrierten homogenisierten Wasserproben heraus vorgenommen. Die Adsorption wird entweder durch Ausschütteln der Probe mit Aktivkohle (Schüttelmethode) oder Durchspülen einer stationären Aktivkohleportion mit der Probe (Säulenmethode) durchgeführt. Die Wahl der Methode richtet sich nach praktischen Erwägungen, nach DIN 38409 Teil 14 sind beide Verfahren gleichermaßen zulässig. Den für diese Arbeit durchgeführten Messungen liegt die Schüttelmethode zugrunde. Zur Adsorption werden 100 ml der unfiltrierten, homogenisierten Wasserprobe in einen 250 ml Erlenmeyerkolben dosiert, mit 50 mg Aktivkohle versetzt und mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Die Suspension wird anschließend 60 Minuten am Überkopfschüttler geschüttelt. Der Erfolg der Adsorption hängt vom Gesamtgehalt adsorbierbarer Verbindungen, der Kontaktzeit der Wasserprobe mit der Aktivkohle, und den Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle ab.

Die Abtrennung der beladenen Aktivkohle von der wässrigen Phase erfolgt durch Vakuumfiltration über einen Polycarbonatfilter mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Porenweite von 40 µm. Der Filterkuchen wird kurz vor dem Trockenlaufen mit 25 ml Nitrat-Waschlösung gewaschen, um mögliche anorganische Halogenidrückstände zu verdrängen. Der kritische Schritt ist die Überführung des Filterkuchens in die Verbrennungsapparatur, da leicht Reste des Filterkuchens an der Filtrierstation oder an anderem Laborwerkzeug hängenbleiben.

Die Verbrennung erfolgt in einer AOX-Apparatur, in die der Filterkuchen über eine Probeneinführungseinrichtung aus Quarzglas geschoben wird. Im Sauerstoffstrom (50-150 ml/min) erfolgt bei 950°C die Mineralisierung der halogenorganischen Verbindungen zu den Halogenwasserstoffen. Die Gase durchströmen zur Trocknung einen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Vorlage, bevor sie in die Detektion gelangen. Die Detektion der im Verbrennungsprozess gebildeten Halo

genwasserstoffsäuren erfolgt microcoulometrisch. Als Elektrolyt dient achtzigprozentige Essigsäure, titriert wird gegen eine 0,2-mmolare Silbernitratlösung. Die Ergebnisermittlung erfolgt automatisiert.

2.2 AOX als gesetzlich festgelegter Umweltparameter

Mit der Novellierung des Abwasserabgabengesetzes ist der AOX zu einem wichtigen Abwasserparameter geworden. 1990 wurde der AOX-Messwert in die Liste der Schmutzfrachtparameter nach § 3 Abwasserabgabengesetz aufgenommen. Seitdem sind für Direkteinleitungen von AOX-belasteten Abwässern in die Gewässer bei einem AOX-Gehalt von mehr als 100 µg/L und 10 kg Jahresmenge Abgaben zu entrichten. Die Höhe der Abgaben richtet sich nach der Anzahl von Schadeinheiten, welche für jeden Parameter individuell festgelegt sind. Eine Schadeinheit AOX wird im Abwasserabgabengesetz mit 2 kg bewertet, im Vergleich dazu werden für eine Schadeinheit des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) 50 kg angesetzt (***14***). Der AOX wird im Vergleich zum CSB also als deutlich belastender für die Gewässer angesehen. Die Schmutzfrachtparameter gelten auch für Kläranlagen: bei Überschreitung der Einleiter-Grenzwerte müssen für je 0,1 mg/L AOX im Abwasser 0,15 DM pro Einwohner im Jahr gezahlt werden. (***15***).

Die EU-Richtlinie für Abwasser 90/415/EWG legt statt des AOX Grenzwerte für einzelne exemplarisch zu erfassende organische Halogenverbindungen, und zwar für 1,2-Dichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und Trichlorbenzol fest. Die EU-Staaten haben jedoch die Möglichkeit, anstelle der Einzelstoffe weiterhin den AOX im Abwasser zu begrenzen, wenn sie nachweisen, dass die Methode mindestens zu gleichwertigen Ergebnissen führt (***16***).

Seit 1992 muss entsprechend § 3 Abs. 5 AbfKlärV der AOX in Klärschlämmen untersucht werden, wenn dieser auf landwirtschaftlich genutzte Böden aufgebracht werden soll. Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden ist verboten, wenn der AOX-Gehalt des Klärschlamms 500 mg/kg Trockenmasse überschreitet (***17***).

Trinkwasser muss nicht der AOX-Bestimmung unterzogen werden. Statt dessen hat die Überwachung der Trihalogenmethane Indikatorfunktion für Halogenorganika. Die Grenzwertliste der Anlage 2 der Trinkwasserverordnung setzt den Grenzwert für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe mit 0,010 mg/L fest. Das Verhältnis von Trichlormethan zu AOX wird näherungsweise auf 1 : 10 beziffert (***18 /19***).

In der Altlastenanalytik ist der AOX einer der wichtigsten Voruntersuchungsparameter. Der AOX wird bei Altstandorten für zwei Drittel der Betriebsarten als Parameter höchster Priorität für die Grundwasseruntersuchung eingestuft. Wird ein erhöhter AOX-Wert im örtlichen Grundwasser oder im Oberflächenwasser festgestellt, so ist dies als Hinweis auf zahlreiche Schadstoffe, insbesondere für Lösemittel, Transformatoröl (PCB) zu werten (***20 / 21***). Auch der Sanierungsfortschritt wird durch regelmäßige AOX-Bestimmungen verfolgt.

2.3 AOX als Parameter der Gewässergüte

Der AOX-Messwert wird auch als Parameter zur Bewertung der Gewässerqualität und Gewässergüte herangezogen. Schon 1978 ließ die Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) den Gesamtgehalt chlororganischer Verbindungen (TOCl) im Rhein als Gewässergüteparamter bestimmen (***22***). Darauffolgend wurde der AOX in weitere bestehende Untersuchungsprogramme zur Beschreibung der Gewässergüte aufgenommen (***23 / 24 / 25***). Die Internationale Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) legte in Anlehnung an die EU-Richtlinien 75/449/EWG „Qualität von Oberflächengewässern für die Wasseraufbereitung“ und 80/778/EWG „Wasser für den menschlichen Verbrauch“ schutzgutbezogene Zielvorgaben für prioritäre Schadstoffe fest. Für den AOX im Rheinwasser beträgt dieser Wert 50 µg/L (***2***6).

Da es bisher in der Bundesrepublik keine gesetzlich festgelegten Qualitätsziele für Schadstoffe im Grundwasser gibt, werden oftmals die in den Niederlanden entwickelten Orientierungswerte herangezogen. Die in der Niederländischen Liste aufgeführten A-Werte stellen die Qualitätsziele für eine Vielzahl von Stoffen und Stoffgruppen dar. Auch AOX wurde zeitweilig in die Niederländische Liste aufgenommen, bei 20-60 µg/L wird von einer mäßigen Belastung, bei 60-300 µg/L von einer stärkeren, und bei über 300 µg/L von einer kritischen Belastung gesprochen (***27***).

Zur Festlegung von Qualitätszielen für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern vereinbarten die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und das Bundesumweltministerium (BMU) Ende 1986 die Gründung des Bund/Länder-Arbeitskreises „Gefährliche Stoffe - Qualitätsziele für oberirdische Gewässer“ (BLAK QZ). Die in diesem Arbeitskreis festgelegten Zielvorgaben für Schadstoffkonzentrationen im Oberflächenwasser fließen in das Klassifikationsschema für Wasserinhaltsstoffe ein, das die LAWA analog zur Biologischen Gewässerqualifikation entwickelte (***28***).

Die Einteilung der Güteklassen für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften hinsichtlich des AOX ist in Tabelle 1 abgebildet.

Tabelle 1: AOX-Güteklassen nach LAWA

Güteklasse	Bezeichnung	AOX-Zielvorgabe
I	anthropogen unbelastet: geogener Hintergrundwert	0 µg/L
I-II	sehr geringe Belastung: bis halber Wert der Zielvorgabe	≤ 10 µg/L
II	mäßige Belastung: Einhaltung der Zielvorgabe	≤ 25 µg/L
II-III	deutliche Belastung: bis zweifacher Wert der Zielvorgabe	≤ 50 µg/L
III	erhöhte Belastung: bis vierfacher Wert der Zielvorgabe	≤ 100 µg/L
II-IV	hohe Belastung: bis achtfacher Wert der Zielvorgabe	≤ 200 µg/L
IV	sehr hohe Belastung: größer achtfacher Wert der Zielvorgabe	≥ 200 µg/L

Der geogene Hintergrundwert für AOX im Oberflächenwasser wird mit 0 µg/L angegeben, denn es wird davon ausgegangen, dass AOX grundsätzlich anthropogen bedingt ist. Die Zielvorgabe für den AOX in Oberflächengewässern wurde auf ≤ 25 µg/L festgelegt. Diese Konzentration wird von der LAWA als mäßig belastet eingestuft.

2.4 Ökotoxizität des AOX

Bei der Bewertung der Ökotoxizität von Substanzen spielen eine Reihe von Einflussgrößen eine Rolle. Dieses sind neben der ökotoxischen Wirkung insbesondere die Möglichkeit der Elimination, die Mobilität, und die Tendenz zur Akkumulation der betreffenden Verbindungen. Halogenorganika sind, gemessen an der Vielzahl verschiedener chemischer Bindungen unter Naturstoffen, eine relative Seltenheit, deshalb werden halogenorganische Verbindungen in erster Instanz unter dem Aspekt, dass sie organisch gebundenes Halogen enthalten, bewertet. Weitere die Toxizität einer Verbindung begründende Faktoren wie Stereochemie, reaktive funktionelle Gruppen und Verwechselbarkeit mit ungiftigen Homologen treten an dieser Stelle in den Hintergrund.

Organohalogenverbindungen zählen zu den prioritären Umweltschadstoffen. Da die Natur auf Organohalogenverbindungen in der Regel nicht eingerichtet ist, haben diese Verbindungen hohe toxische Relevanz. In der Liste 1 für umweltgefährdende Stoffe der EU sind organische Halogenverbindungen und Stoffe, die in aquatischer Umgebung solche Verbindungen bilden, an erster

Stelle aufgeführt. In der EPA-Liste der prioritären Umweltschadstoffe sind 60 % halogenorganische Verbindungen (***29***). Unter den toxikologisch geprüften Chemikalien stellen unter den mutagenen und kanzerogenen Verbindungen diejenigen mit Chlorresten einen hohen Anteil. Chlorhaltige Verbindungen machen mit ca. 50 Verbindungen ein Drittel aller bisher erfassten krebserzeugenden oder begründet krebsverdächtigen Stoffe aus. In der Regel ist die Einführung von Halogenen in organische Moleküle mit einer Steigerung der toxischen Wirkqualitäten verbunden (***30***).

Die Lipophilität und Hydrophobizität von Organohalogenverbindungen ist den nicht halogenierten Homologen gegenüber erhöht. Organohalogenverbindungen werden bevorzugt im Fettgewebe gespeichert und auf diese Weise in der Nahrungskette akkumuliert. Die Stabilität von Organohalogenverbindungen nimmt in der homologen Reihe der Halogensubstituenten von Fluor zu Jod hin ab, dementsprechend nimmt die Reaktivität der entsprechenden Verbindungen zu. Darum ist die Persistenz von Organofluor- und Organochlorverbindungen gegenüber den Brom- und Jod-Homologen erhöht (***31***).

Halogenorganika werden mikrobiologisch nur sehr langsam abgebaut und deshalb in hohem Maße akkumuliert. Die C-X-Bindung wird nur im Rahmen von cometabolischen Prozessen um- und abgebaut. Die Abbaugeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration der Verbindung und findet unterhalb eines Schwellenwertes oftmals nicht mehr statt (***32 / 33 / 34***). Moleküleigenschaften wie die Anzahl der Halogensubstituenten und deren Position beeinflussen ebenfalls die Abbaubarkeit.

Zum vollständigen Metabolismus von Organohalogenverbindungen gehört die Mineralisierung des Halogens. In den seltensten Fällen ist eine Dehalogenierung der erste Schritt zum Metabolismus von Organohalogenverbindungen. In der Regel findet zunächst ein Umbau der Verbindung statt. Die Spaltung der C-X-Bindung erfolgt durch Dehalogenierung, durch Epoxidierung von Halogenaliphaten mit nachfolgender Dehalogenierung der Halogenalkohole, oder durch Dehydrohalogenierung (***35***).. Innerhalb des Katabolismus aromatischer Chlorverbindungen entsteht das Intermediat Chlorkatechol, welches von den meisten Mikroorganismen nicht weiter metabolisiert werden und sich somit ebenfalls anreichern kann (***36***).

Bei der Bewertung der Ökotoxizität nehmen die halogenorganischen Pestizide eine Sonderrolle ein. Pestizide werden in großen Mengen absichtlich großflächig ausgebracht, Persistenz, Kumulation und hohe Toxizität treffen zusammen. Akut toxische Wirkungen auf Primärproduzenten im Wasser werden schon bei wenigen µg/L beobachtet. Ein beträchtlicher Teil der Pestizide ist kan

zerogen. Aus toxikologischem Blickwinkel gesehen, ist die absichtliche Ausbringung dieser Verbindungen nicht hinzunehmen, wirtschaftliche Faktoren haben aber dazu geführt, dass auch die Nützlichkeit von Stoffen in die Bewertung der Ökotoxizität einbezogen wird. Doch auch unter Berücksichtigung der Nützlichkeit stuft Dieter die Pestizide in einer vergleichenden Bewertung der halogenorganischen Verbindungen als bedenklich ein (***37***).

In der Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift nach § 7a WHG ist der AOX der Gruppe der gefährlichen Stoffe zugeordnet (***38***). Als gefährlich werden solche Stoffe eingestuft, „die selbst oder deren Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte geeignet sind, die natürliche Beschaffenheit von Wasser, Boden oder Luft, von Pflanzen, Tieren oder Mikroorganismen sowie des Naturhaushalts derart zu verändern, dass dadurch erhebliche Gefahren oder erhebliche Nachteile für die Allgemeinheit herbeigeführt werden“ (***39***).

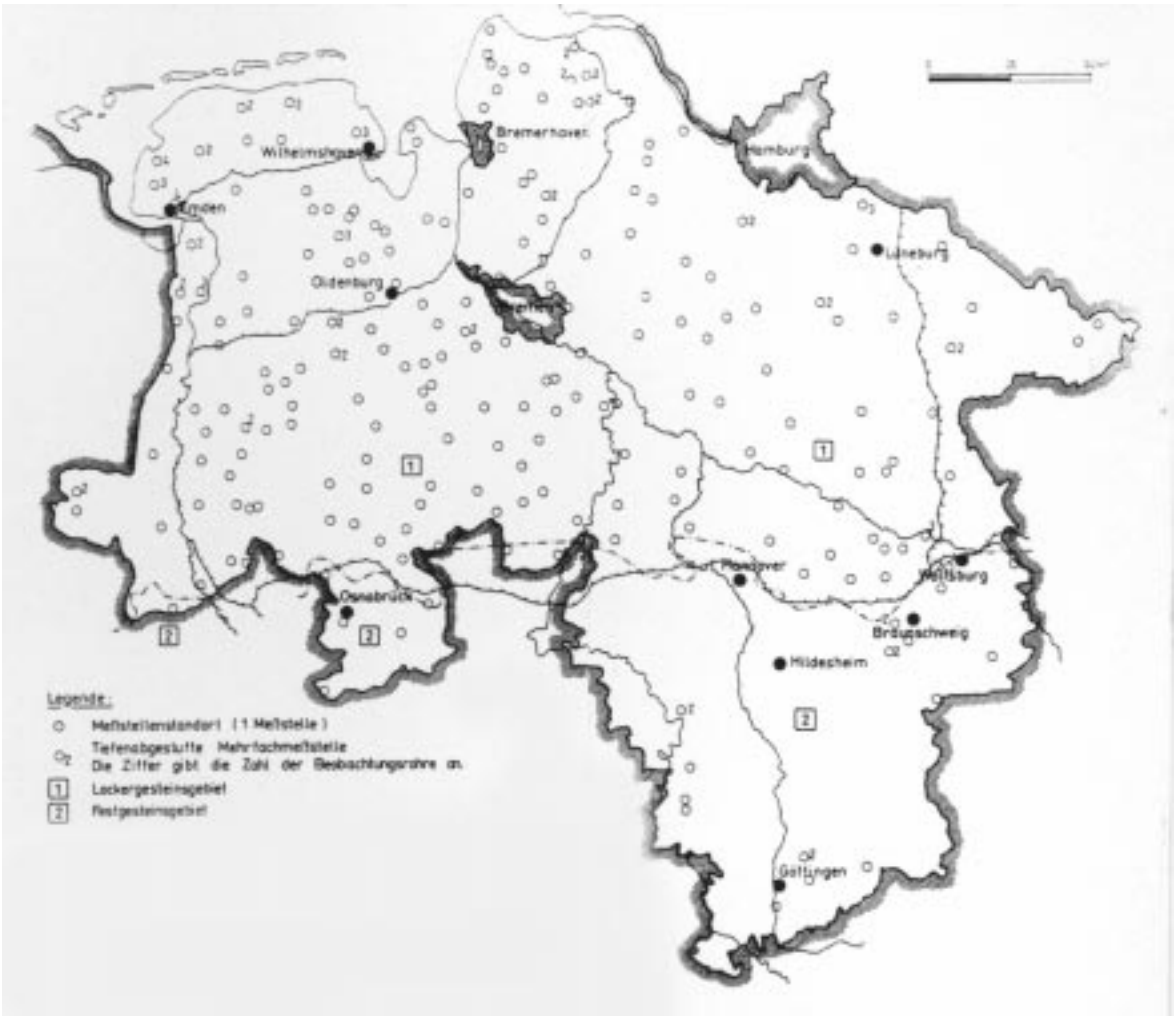
Dennoch befassen sich nur wenige Untersuchungen mit der Beziehung zwischen AOX und Ökotoxizität. In Laboruntersuchungen des Bund/Länder-Arbeitskreis „Gefährliche Stoffe - Qualitätsziele für oberirdische Gewässer“ wurde die ökotoxikologische Wirkung von unterschiedlichen Stoffen der Gruppe AOX auf Bakterien, Algen, Daphnien und Fischen ermittelt. Eine Korrelation zwischen AOX und Fischtoxizität war nicht erkennbar. Sinngemäß gilt das für die Toxizität gegenüber Bakterien, Algen und Daphnien ebenso (***143***). Dagegen stellten Mayer et. al. bei höheren AOX-Gehalten unterschiedlicher gechlorter Wässer ein erhöhtes, mathematisch allerdings nicht fassbares gentoxisches Potential fest (***40***).

Die Messergebnisse der AOX-Bestimmung eines Gewässers erlauben Aussagen über die Qualität des betreffenden Ökosystems: ein hoher AOX-Messwert ist ein Indikator für ein gestörtes Ökosystem. Kriterien für die Bewertung sind für die Oberflächengewässer die Güteklasseneinteilung des BLAK QZ (siehe Tabelle 1), sowie für das Grundwasser die Orientierungswerte der Niederländischen Liste. Eine weitergehende Aussage über die Umweltrelevanz einer gemessenen AOX-Konzentration ist nicht möglich, da die Wirkungen der diesen Messwert verursachenden Substanzen und die Zusammensetzung dieser Substanzen nicht bekannt sind.

3 AOX-Monitoring

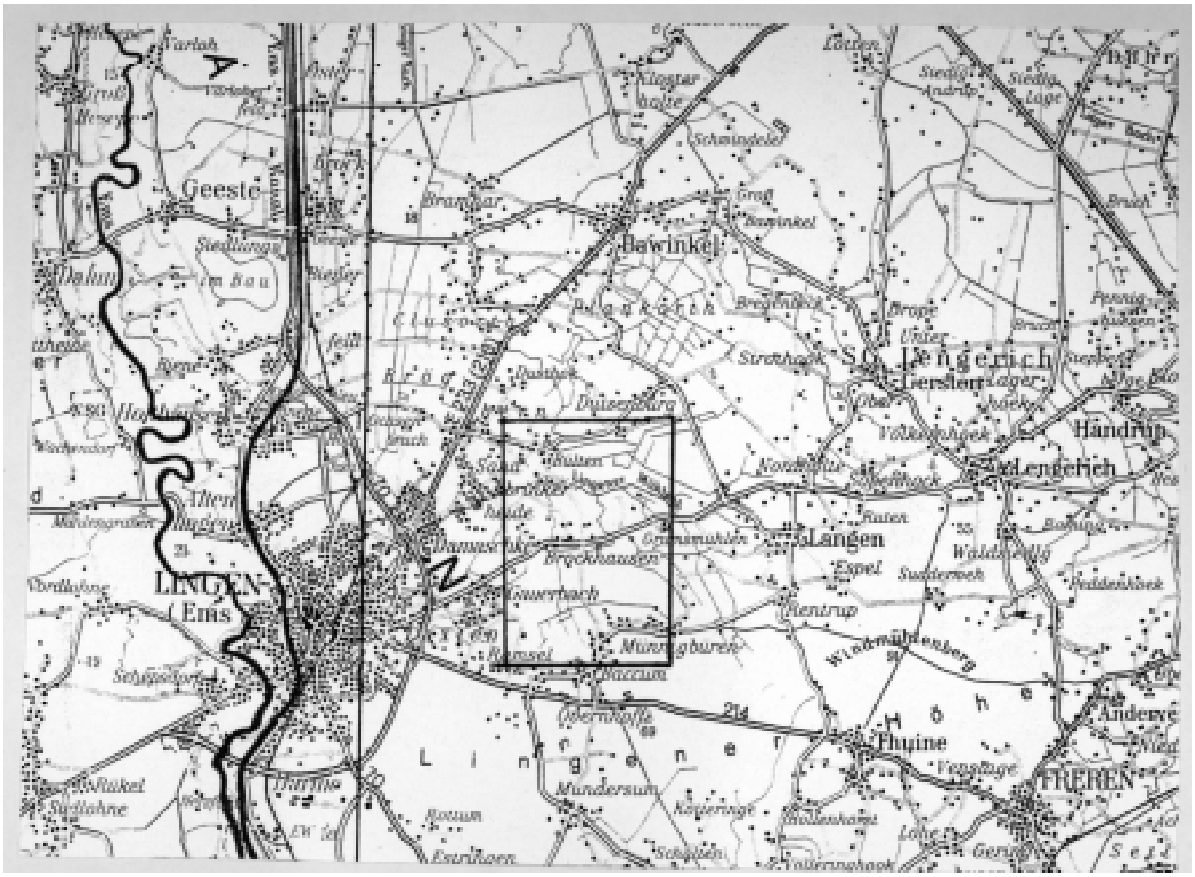
Als Hintergrundmaterial für die Erforschung von Zusammensetzung, Herkunft und Verbleib wurden zwei Monitoring-Programme zum AOX-Gehalt in Oberflächengewässern und im Grundwasser ausgewertet. Dieses sind die staatlicherseits erhobenen Daten zur Gewässerüberwachung in Niedersachsen sowie die im Rahmen des Entwicklungs- und Erprobungsvorhabens „Ökologisch orientierter Rückbau des Naturraums Schillingmanngraben/Brögberner Teiche“ im Niedersächsischen Emsland erhobenen AOX-Daten. Aus den Abbildungen 1 und 2 geht hervor, wo die beiden Monitoring-Programme lokalisiert sind.

Abbildung 1: Das Messnetz der Grundwasserüberwachung Niedersachsen



entnommen aus: Faltblatt Grundwasserbeobachtung in Niedersachsen NLÖ 1992

Abbildung 2: Lage des Lingener Untersuchungsgebietes



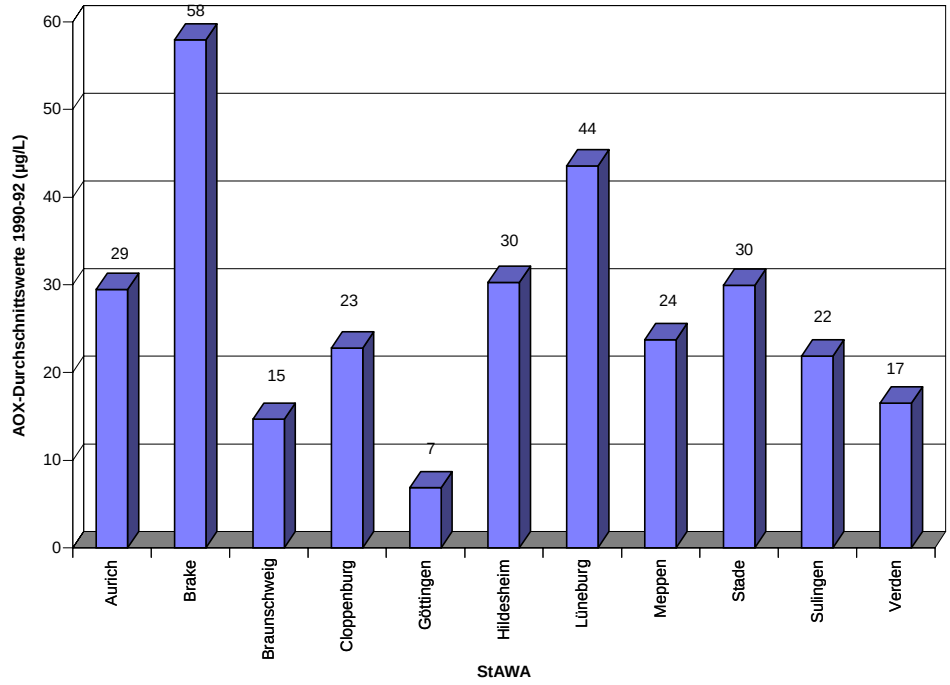
3.1 Gewässerüberwachung in Niedersachsen

Die Gewässerüberwachung der Niedersächsischen Fließgewässer und des Grundwassers wird durch das Niedersächsische Landesamt für Ökologie (NLÖ) koordiniert. Die durch die Staatlichen Ämter für Wasserwirtschaft (StAWA) erhobenen und beim NLÖ gesammelten Messwerte über den AOX-Gehalt in Grund- und Oberflächengewässern stellte das NLÖ für diese Arbeit zur Verfügung.

Das Grundwasser wird in Niedersachsen im Rahmen des Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) kontinuierlich überwacht. Das Messnetz setzt sich zusammen aus 231 Messstellen an 205 Standorten, von den Messstellen wurden 113 als Basis- und 118 als Trendmessstellen eingestuft. Die Lage der Messstellen ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Im Grundprogramm ist eine AOX-Überwachung im Turnus von mindestens Jahren vorgesehen, bei erhöhten Werten eine jährliche Untersuchung (***24***).

Aus den Messwerten der Jahre 1990-1992 sind die gemittelten Ergebnisse, sortiert nach StAWA-Bezirken, in Diagramm 1 aufgezeichnet.

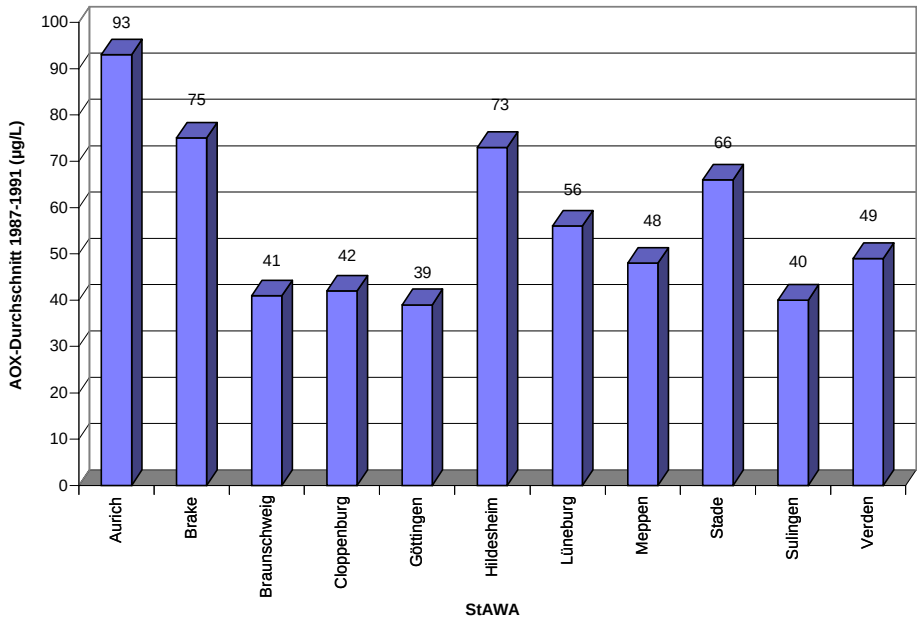
Diagramm 1: AOX-Gehalte im Grundwasser Niedersächsischer StAWA-Bezirke



Die Mittelwerte des AOX im Grundwasser variieren je nach Bezirk zwischen 7 µg/L (Göttingen) und 58 µg/L (Brake), das Gesamtmittel liegt 33 µg/L. Damit liegt beim AOX im Grundwasser allgemein eine entsprechend den Kriterien der Niederländischen Liste als mäßig zu bezeichnende Belastung vor. In den Bezirken Braunschweig, Göttingen und Verden stellt sich das Grundwasser im Durchschnitt als relativ unbelastet im Hinblick auf den AOX dar.

Regionale Unterschiede des AOX im Oberflächenwasser werden durch die Auswertung der Messdaten der Jahre 1987-1991 deutlich. Die Mittelwerte der AOX-Messergebnisse der jeweiligen Regierungsbezirke sind in Diagramm 2 als Balken dargestellt.

Diagramm 2: AOX-Gehalte im Oberflächenwasser Niedersächsischer StAWA-Bezirke



Die Mittelwerte des AOX im Oberflächenwasser variieren je nach Regierungsbezirk im betrachteten Zeitraum zwischen 39 und 93 µg/L. Im Vergleich mit der AOX-Situation im Grundwasser sind die AOX-Messwerte im Oberflächenwasser deutlich höher, der Durchschnitt aller Proben liegt bei 57 µg/L für das Oberflächenwasser (Grundwasser 33 µg/L). Die Gewässergüte bemisst sich je nach StAWA-Bezirk entsprechend Tabelle 1 (Seite 8) als Güteklasse II-III (deutliche Belastung) oder Güteklasse II (erhöhte Belastung).

Korrelationen zwischen den regional ermittelten durchschnittlichen AOX- Messwerten für Oberflächen- und Grundwasser sind nicht erkennbar. AOX-Messwerte in den küstennahen Bezirken Aurich, Brake und Stade sind höher als die in küstenferneren Regionen. Eine Ausnahme bildet der Bezirk Hildesheim. Im Bezirk Hildesheim verläuft auf weiten Strecken die Weser, ein Großteil der hohen AOX-Messwerte des StAWA Hildesheim wurde in der Weser festgestellt.

Die Auswertung der Grundwasserproben des NLÖ im Hinblick auf die Brunnentiefe zeigt einen Zusammenhang zwischen der Tiefe der Probenentnahme und dem AOX-Gehalt der Proben. Für die Entnahmetiefe bis 11 Metern beträgt der Mittelwert der AOX-Daten 44 µg/L (Zeitraum der Probe-

nahme von 1987 bis 1991). Die AOX-Daten aus einer Tiefe unterhalb 11 Metern dagegen weisen einen Mittelwert von 20 µg/L auf.

Zwei Interpretationsrichtungen hinsichtlich dieses Unterschiedes sind möglich: Zum einen ist während der Verlagerung von AOX-belastetem Grundwasser eine zunehmende Sorption sowie eine fortschreitende Metabolisierung der C-X-Bindung denkbar. Eine Folge davon ist die Abnahme des AOX höher belasteter Grundwässer während der Bodenpassage. Zum anderen sind höhere AOX-Messwerte in Proben, die aus geringer Tiefe entnommen wurden, der Ausdruck einer kontinuierlich gestiegenen Belastung des Grundwassers mit Organohalogenverbindungen.

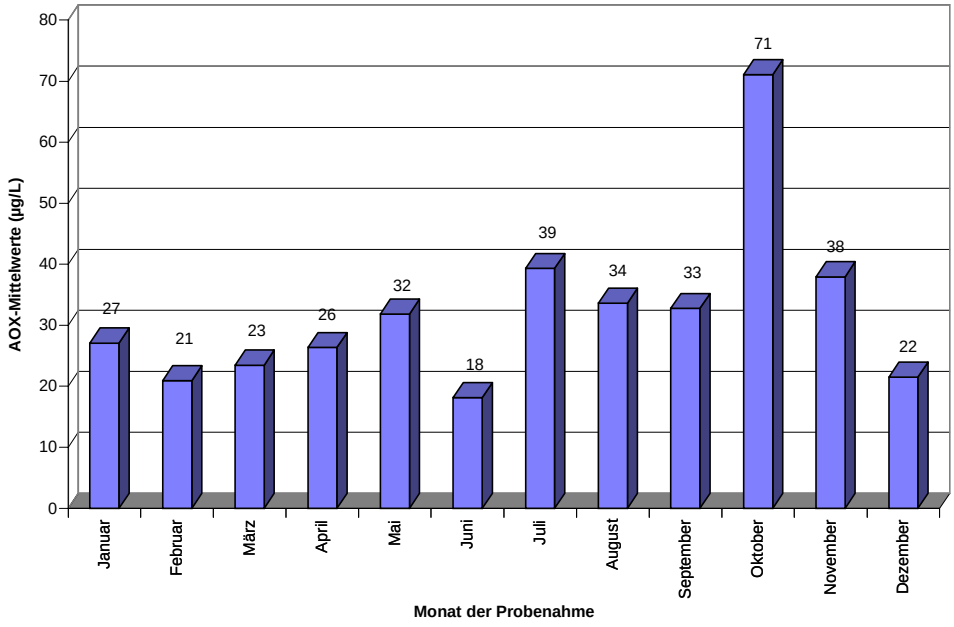
3.2 AOX-Monitoring im Niedersächsischen Emsland

Im Rahmen eines Modellvorhabens zum ökologisch orientierten Rückbau einer intensiv agrarisch genutzten Landschaft unter Beibehaltung der Nutzung wird seit 1990 durch die Arbeitsgruppe Ökochemie + Umweltanalytik ein Umweltmonitoring mit umfangreichen Untersuchungen zur Gewässergüte, zum Mikroklima sowie zur Bodenbiologie durchgeführt. Die Erfassung der AOX-Situation in Grund- und Oberflächenwasser ist Teil dieses Messprogramms, in dessen Verlauf monatlich mehrere Hundert Daten anfallen. Ort des Modellvorhabens ist ein intensiv landwirtschaftlich genutztes 800 ha großes Gebiet westlich der Niedersächsischen Stadt Lingen/Ems (***1*** / ***4***). In Abbildung 2 auf Seite 13 ist das Untersuchungsgebiet in seiner geografischen Lage eingezeichnet.

Der Boden innerhalb des Untersuchungsgebietes wird als vorwiegend sandig beschrieben, anstehend sind schluffarme Fein- bis Mittelsande mit geringer Humusauflage. Das Gebiet wird von einem schnellfließendem Grabensystem durchzogen. Die Felder sind zum großen Teil drainiert und werden durch ein schnellfließendes Graben- und Vorflutersystem entwässert. Der Grundwasserstrom verläuft entsprechend der Fließrichtung des Hauptentwässerungsgrabens von südlicher in nördliche Richtung. Der Boden ist nährstoffarm und durchlässig, die Gewässerproben weisen dagegen deutlich erhöhte Nährstoffgehalte auf. Einer 1992 durch Busch gemachten Erhebung zufolge werden 80 % der Flächen landwirtschaftlich genutzt, der Anteil des Maisanbaus beträgt hiervon 70 %. restliche Fläche verteilt sich auf Knicks, Brachen, Gräben, Straßen, Wege und Häuser (***41***).

Die Ergebnisse der monatlichen AOX-Messungen sind im einzelnen in den Publikationen zum Forschungsvorhaben „Ökologisch orientierter Rückbau des Naturraumes Schillingmanngraben/ Brögberner Teiche“ veröffentlich worden (***1*** / ***2*** / ***4*** / ***42***). Bei den in Diagramm 3 dargestellen Messergebnissen handelt es sich um die monatlichen Mittelwerte der AOX-Messungen im Oberflächenwasser der Jahre 1991-1994.

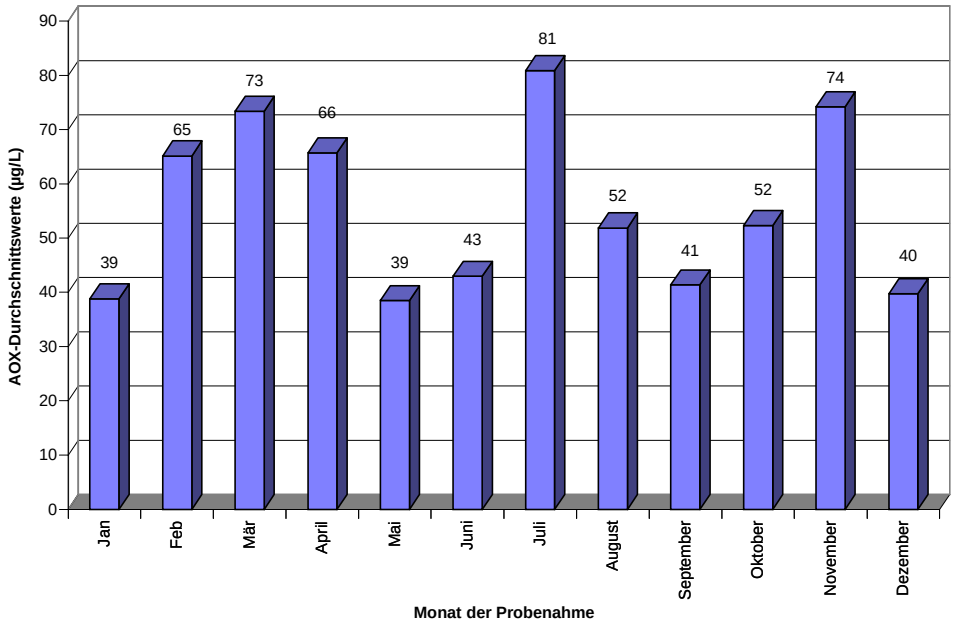
Diagramm 3: Jahresgang des AOX im Lingener Oberflächenwasser



Die höchsten AOX-Messwerte wurden im Monat Oktober festgestellt. Mit 71 µg/L ist die durchschnittliche AOX-Konzentration nahezu doppelt so hoch wie in den anderen Monaten. Der Gesamtschnitt liegt bei 32 µg/L. Insgesamt sind die AOX-Messwerte im Oberflächengewässer im Lingener Untersuchungsgebiet deutlich niedriger, als die im Rahmen des Grundwasserüberwachungsprogramms vom NLÖ in den Niedersächsischen Fließgewässern festgestellten Messwerte. Die Ursache für die deutlich niedriger ausfallenden Messwerte im Lingener Raum liegt zu einem Teil darin, dass dort kleinere Gräben und Vorfluter beprobt wurden und größere Fließgewässer mit industriell beeinflussten AOX-Werten dort nicht vorkommen. Entsprechend den Gütekriterien des BLAK QZ wird die AOX-Situation mit durchschnittlich 32 µg/L im Oberflächenwasser als Güteklasse II-III, deutlich belastet, eingestuft.

Die Situation des Grundwassers im Lingener Untersuchungsgebiet ist analog zum Oberflächenwasser ausgewertet worden. Die 9 Brunnen, deren Proben aus den Jahren 1991 - 1994 in die Berechnung der Mittelwerte einfließen, wurden in einem monatlichen Rhythmus beprobt. Die über die vier Jahre gemittelten Ergebnisse sind in Diagramm 4 dargestellt.

Diagramm 4: Jahresgang des AOX im Lingener Grundwasser

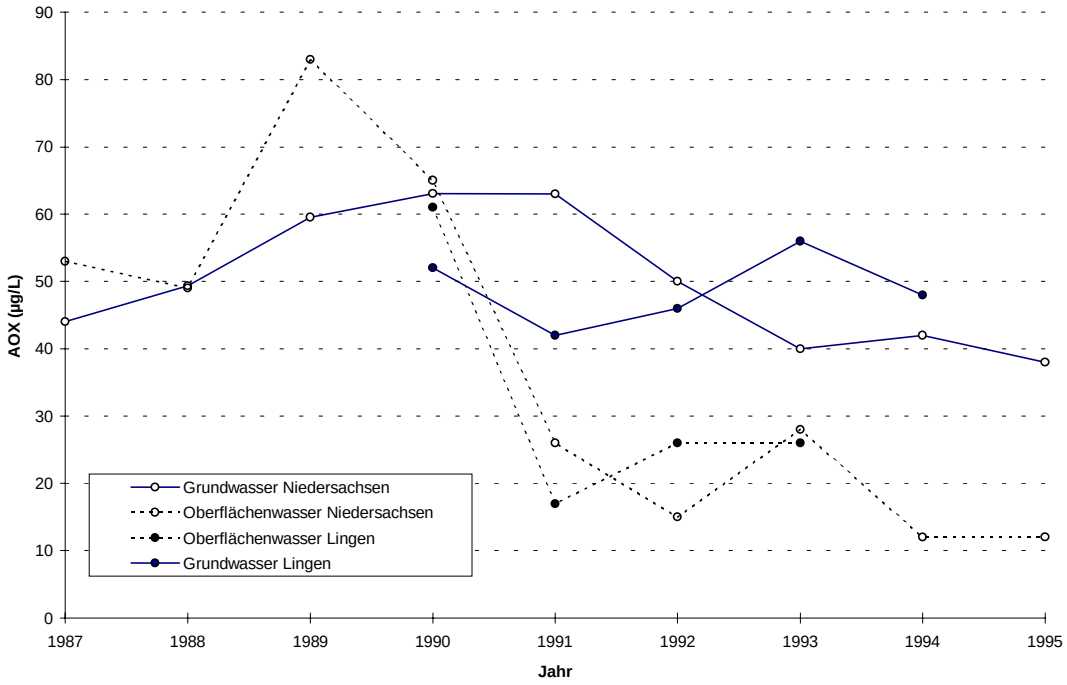


Im Grundwasser des Lingener Untersuchungsgebiets sind die monatlichen durchschnittlichen AOX-Messwerte höher als im Oberflächenwasser. Die höchsten AOX-Belastungen wurden in den Monaten Februar bis April, Juli und November mit Durchschnittswerten von 66 - 81 µg/L verzeichnet, während der Gesamtdurchschnitt bei 57 µg/L liegt. Parallelen mit dem Verlauf des AOX im Oberflächenwasser können nicht festgestellt werden. Der Gesamtdurchschnitt der AOX-Proben im Grundwasser stellt sich im Hinblick auf die Bewertung anhand der Niederländischen Liste als mäßig belastet dar, gleichwohl erreicht die AOX-Belastung in einigen Monaten auch die Werte einer stärkeren Belastung.

3.3 Die Entwicklung der AOX-Befunde über die Jahre

Die AOX- Jahresmittelwerte der durch die Monitoring-Programme Niedersachsen und Emsland erhobenen Daten sind in Diagramm 5 grafisch aufgetragen.

Diagramm 5: Entwicklung des AOX in Grund- und Oberflächenwasser 1987-1995



Die AOX-Messwerte im Grundwasser liegen seit 1991 sowohl in Niedersachsen als auch im Emsland deutlich über den AOX-Messwerten im Oberflächenwasser. Die durchschnittlichen AOX-Messwerte im Emsland liegen dabei etwa um 10 µg/L über denen der im Messprogramm des NLÖ in Niedersachsen gemessenen Proben. Von 1990 zu 1991 nahm die durchschnittliche AOX-Belastung im Oberflächengewässer sowohl im Lingener Untersuchungsgebiet als auch in ganz Niedersachsen deutlich ab. Wurden 1989 und 1990 noch durchschnittliche AOX-Messwerte verzeichnet, die gemäß der LAWA-Gütekriterien als deutlich bis erhöht belastet gelten würden, so liegen die durchschnittlichen AOX-Messwerte zumeist unterhalb von 25 µg/L und gelten damit als mäßig belastet. Im Grundwasser zeigen die Daten des NLÖ zeitversetzt ab 1992 eine leichte Reduzierung des AOX in Niedersachsen an. Im Emsland dagegen gab es bis 1994 beim Grundwasser keine signifikante Abnahme der durchschnittlichen AOX-Messwerte.

4 Emission und Immission von AOX-relevanten Verbindungen

Der AOX wurde in Reaktion auf die stark halogenhaltigen Abwässer aus der Chemie- und der Papierindustrie sowie dem verarbeitenden Gewerbe entwickelt. Die industrielle Produktion halogenorganischer Verbindungen und der großtechnische Einsatz der Chlorbleiche waren die Ursachen dafür. Weitere Entstehungswege für halogenorganische Verbindungen sind Verbrennungsprozesse sowie mikrobielle und photochemische Umsetzungen. Dieses sind insbesondere die Verbrennung salzhaltiger Braunkohle in Kraftwerken, die Müllverbrennung sowie als natürliche Prozesse Waldbrände und Vulkanausbrüche, die Synthese von Methylchlorid durch Meeresalgen und photochemische Reaktionen in der Atmosphäre. Doch auch hochkomplizierte Organohalogenverbindungen biogenen Ursprungs wie etwa das Penicillin sind bekannt.

4.1 Industrielle Produktion

Der wesentliche Prozess zur Entstehung von organisch gebundenem Halogen ist die industrielle Herstellung. Die Chlorchemie ist ein wichtiger Wirtschaftsfaktor: In Deutschland fußt die chemische Industrie zu 60 % auf der Chlorchemie (***43***). Die Chlorchemie wurde nach 1945 zur Massenproduktion und stieg in den USA von 1,2 Mio t im Jahr 1945 um das zehnfache auf 12 Mio t im Jahr 1989. In Westeuropa stieg die Chlorproduktion im gleichen Zeitraum von nahezu Null auf 11 Mio t an. Heute werden auf der Erde täglich 100.000 t Chlor produziert (***99*** /***44***).

Von den in Deutschland (alte Bundesländer) in die Produktion eingeschleusten etwa 3,5 Mio t Chlor (Angabe für 1987/89) werden jedoch nur 27 % in Produkten gebunden. 38 % fallen als Chlorwasserstoff, 7 % als CKW-Rückstände und Emissionen und 30 % in Form von Salzen sowie sonstigen chlorhaltigen Emissionen an. 2,1 % des gesamten Chlors (97 000 t) strömten 1989 in die Chlorbleiche: hierbei fielen 6 000 t AOX sowie 1 000 t CKW als Emissionen an (***45***).

4.2 Einsatz von halogenhaltigen Pestiziden in der Landwirtschaft

Die intensive Landwirtschaft wurde als Haupteintragsquelle für den diffusen Nährstoffeintrag in die Grund- und Oberflächengewässer erkannt. 60 % des Gesamteintrags an Nitrat werden durch Stickstoffüberschüsse der Landwirtschaft verursacht (***46***). Auch für den diffusen Eintrag von Halogenorganika kommt die industriell betriebene intensive Landwirtschaft als Hauptquelle in Frage: Potentielle AOX-Eintragspfade sind der Einsatz halogenhaltiger Pestizide und Wuchsstoffe

und die Ausbringung von Klärschlämmen. Halogenorganische Verbindungen, die sich im AOX wiederfinden können, werden durch die landwirtschaftliche Anwendung dieser Präparate zwangsläufig ausgebracht.

Wasserwerke und Umweltverbände beklagen die hohe Anzahl an Pestizidbefunden im Rohwasser und klagen einen wirksamen Grundwasserschutz ein (***47*** / ***48*** / ***49*** / ***50***). Zahllose Publikationen zur Verlagerungen von Pestiziden im Boden-Wasser-Gefüge gehen ebenfalls auf die landwirtschaftliche Anwendung halogenorganischer Verbindungen ein (***51*** / ***52*** / ***53*** / ***54***). Eine ähnliche Fülle von Publikationen befasst sich mit dem Vorkommen von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässern (***55*** / ***56***).

4.2.1 Klärschlammdüngung als AOX-Quelle

Auf landwirtschaftliche Nutzflächen ausgebrachte Klärschlämme sind eine potentielle AOX-Quelle. Klärschlämme kommunaler Kläranlagen weisen Untersuchungen von Alberti und Bachhausen zufolge eine AOX-Grundbelastung von 200 mg/kg Trockenmasse auf. In derselben Höhe bewegen sich die AOX-Gehalte von Böden. In Schlämmen, die von Abwasser aus Indirekteinleitern der Textil- und Lederindustrie, der Lebensmittelindustrie sowie der Metallverarbeitung beeinflusst sind, wurden höhere AOX-Gehalte ermittelt (***57)***.

Im Sickerwasser einer Klärschlammkompostdecke auf Kalkhalden wurde eine hohe AOX-Konzentration im nachgewiesen. Vermutlich findet dort ein Auslaugen von AOX aus Klärschlamm statt (***58***). Nach einer Klärschlammaufbringung im Boden ist ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen relevanter Einzelstoffe zu verzeichnen. Die PCB-Konzentrationen in Böden, auf die Klärschlamm aufgebracht wurde, liegen laut Leschber und Thormann um den Faktor 10 über denen unbehandelter Böden (***59***).

Nach Angaben der Behörden ist im Landkreis Emsland für 2-3 % der Flächen die Verbringung von Klärschlämmen durch Landwirte angemeldet worden (***60)***. Pro Hektar werden 1,67 t/ha (bemessen als Trockenmasse), entsprechend etwa 30 m³ Klärschlamm, verbracht. Der mit einem AOX-Gehalt von 200-250 mg/kg Trockenmasse als unbelastet eingestufte Klärschlamm der Kläranlage Lingen birgt ein durchschnittliches AOX-Potential von 380 g/ha im Jahr (***61*** / ***57***). Umgerechnet auf einen Flächenanteil von 3 % beträgt das flächendeckende AOX-Potential des Klärschlammes 11 g/ha.

4.2.2 Halogenhaltige Pestizide als AOX-Quelle

In Deutschland werden jährlich 30.000 t Pestizidwirkstoffe verwendet, nicht berücksichtigt sind in dieser Mengenangabe die Formulierungs- und Hilfsstoffe wie Stabilisatoren, Lösungsmittel oder Lösungsvermittler. Ein Teil hiervon wird über Drainagen oder oberflächlichen Abfluss in die Oberflächengewässer gespült. Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) gibt durchschnittliche Einträge von Pestiziden in die Oberflächengewässer infolge Erosion mit 1-2 %, und infolge Dränage-Abfluss 0,15-2 % der Anwendungsmenge an und rechnet mit Einträgen im Bereich zwischen 10 und 300 t/a (***62***). Umgerechnet auf die Fläche der Bundesrepublik Deutschland entspricht dieser Wert einem Pestizideintrag von 0,3-1 g/ha im Jahr.

Ein beträchtlicher Anteil der im Handel erhältlichen Pestizidpräparate enthält halogenorganische Verbindungen. Die Höhe des mit der Anwendung von Herbiziden verbundenen Eintrags organisch gebundenen Chlors wird bei der Zubereitung der Präparate allerdings nicht angegeben. Für die Abschätzung der Herkunft von AOX-verursachenden Substanzen im Grundwasser sind die Pestizide jedoch eine wichtige potentielle Quelle.

Zur Abschätzung des Beitrages halogenhaltiger Pestizide zum AOX im Grundwasser wird an dieser Stelle das AOX-Potential eingeführt und dessen Berechnung erläutert. Das AOX-Potential einer Verbindung ist definiert als die rechnerisch ermittelte Menge organisch gebundenen Chlors, welche bei ordnungsgemäßer Verwendung der jeweiligen Zubereitung emittiert wird. Die Berechnung der AOX-Potentiale fußt auf Empfehlungen der Raiffeisengenossenschaften Lingen zur Anwendung sowie auf Angaben der Raiffeisen-Centralgenossenschaft zur Zusammensetzung der Zubereitungen und des Industrieverband Agrar zur Molekülstruktur der Wirkstoffe (***63*** / ***64*** / ***65***). Das AOX-Potential eines Handelspräparates ergibt sich aus der Summe der AOX-Potentiale seiner Wirkstoffe. Nach Angaben der Raiffeisen-Genossenschaften kommen in erster Linie Herbizide zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den Tabelle 2 - 5 angegeben.

Tabelle 2: Herbizide im Mais

Präparat	Wirkstoff / -Anteil	Halogenanteil	Aufwandmenge	AOX-Eintrag
Gesaprim + Lentagran	Atrazin* 480 g/L	17,5 %	2 x 1,5 L/ha	252 g/ha
	Pyridat 45 %	9 %		120 g/ha
Stentanpack (= Gardoprim + Stomp)	Metolachlor 333 g/L	13 %	4,5 L/ha	195 g/ha
	Terbutylazin 167 g/L	16 %		120 g/ha
	Pendimethalin	-	2,5 L/ha	-
Gesaprim + Certrol B	Atrazin *480 g/L	17,5 %	1,5 L/ha	127 g/ha
	Bromoxynil 235 g/L	57 % (Br)		88 g/ha
Mais Combi (=Gardoprim + Buctril)	Metolachlor 333 g/L	13 %	6 L/ha	260 g/ha
	Terbutylazin 167 g/L	16 %		160 g/ha
	Bromoxynilester 225 g/L	58 % (Br)	1,5 L/ha	86 g/ha

** Wenngleich die Abgabe von Atrazin in Deutschland seit 1990 verboten ist, wurden in den Folgejahren vermutlich Restbestände des kostengünstigen Gesaprims verwendet. Das Ersatzpräparat für Gesaprim ist Gardoprim mit dem Triazin-Ersatzwirkstoff Terbutylazin.*

Tabelle 3: Herbizide im Getreideanbau

Präparat	Wirkstoff / -Anteil	Halogenanteil	Aufwandmenge	AOX-Eintrag
Anitop	MCPA 150 g/L	17,5 %		105 g/ha
	Dichlorprop 333 g/L	16 %	4 L/ha	213 g/ha
	Flurenol 50 g/L	-		-
	Ioxypur 80 g/L	75 % (I)		66 g/ha
Gropper	Mesulfuron-methyl 20 %	-	-	-
Tolkan Fox	Isoproturon 500 g/L	-	3 L/ha	-
Stomp + Dicuran 700	Pendimethalin 400 g/L	-	4 L/ha	-
	Chlortoluron 700 g/L	16 %	3,5 L/ha	392 g/ha
Pendiron	Chlortoluron 300 g/L	16 %	4,5 L/ha	216 g/ha
	Pendimethalin 200 g/L	-		-
Fenikan	Diflufenican 62 g/L	20 %	3 L/ha	37 g/ha
	Isoproturon 500 g/L	-	-	-

Tabelle 4: Herbizide im Kartoffelanbau

Präparat	Wirkstoff / -Anteil	Halogenanteil	.Aufwandmenge	AOX-Eintrag
Senkor	Metribuzin	-	1 kg/ha	-
Aresin	Monolinuron 47,5 %	16 %	4 kg/ha	304 g/ha
Fervinal	Sethoxydim 133 g/L	-	2,5 L/ha	-
Fusilade	Fluazifop-p-butyl 125 g/L	12 % (F)	1,2 L/ha	-*

** Fluor wird im AOX nicht erfasst*

Tabelle 5: Herbizide im Grünland

Präparat	Wirkstoff / -Anteil	Halogenanteil	Aufwandmenge	AOX-Eintrag
Anitop	MCPA 150 g/L	17,5 %		105 g/ha
	Dichlorprop 333 g/L	16 %	4 L/ha	213 g/ha
	Flurenol 50 g/L	-		-
	Ioxypur 80 g/L	75 % (I)		66 g/ha
Starane	Fluoroxypur 180 g/L	35 % (F)*	2 L/ha	-
Banvel M	Dicamba 30 g/L	32 %	4 L/ha	28 g/ha
	MCPA 340 g/L	17,5 %		238 g/ha
Aaherba-Combi fluid	MCPA 250 g/L	17,5 %	2 L/ha	119 g/ha
	2,4-D 250 g/L	32 %		160 g/ha

** Fluor wird im AOX nicht erfasst*

Für den Pflanzenschutz im Mais werden ausschließlich halogenhaltige Wirkstoffe empfohlen. Die Herbizidempfehlungen für Getreide sehen in vier von sechs Möglichkeiten die Anwendung halogenhaltiger Mittel vor. Für Grünland werden ausschließlich halogenhaltige Herbizidpräparate empfohlen. Für den Kartoffelanbau werden halogenhaltige wie halogenfreie Zubereitungen empfohlen. Damit werden infolge des bestimmungsgemäßen Gebrauchs von Pestiziden bis zu mehr als 500 g/ha AOX (Einsatz von Mais Combi) im Jahr auf die Felder ausgebracht.

4.3 Transport organischer Halogenverbindungen

Organische Halogenverbindungen werden über weite und weniger weite Entfernungen transportiert. Der Stofftransport findet in globalem Rahmen statt und ist in die Teilvorgänge Transport in der Technosphäre, Transport in der Atmosphäre, Transport in der Hydrosphäre, Transport in der Lithospäre und Transport in der Biosphäre unterteilbar. Der Weg, über den eine Verbindung transportiert wird, kann je nach Transportmedium und in Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften über geringe oder weite Entfernungen gehen. Beispiele für den Transport in verschiedenen Medien oder Sphären sind in Tabelle 6 gegeben.

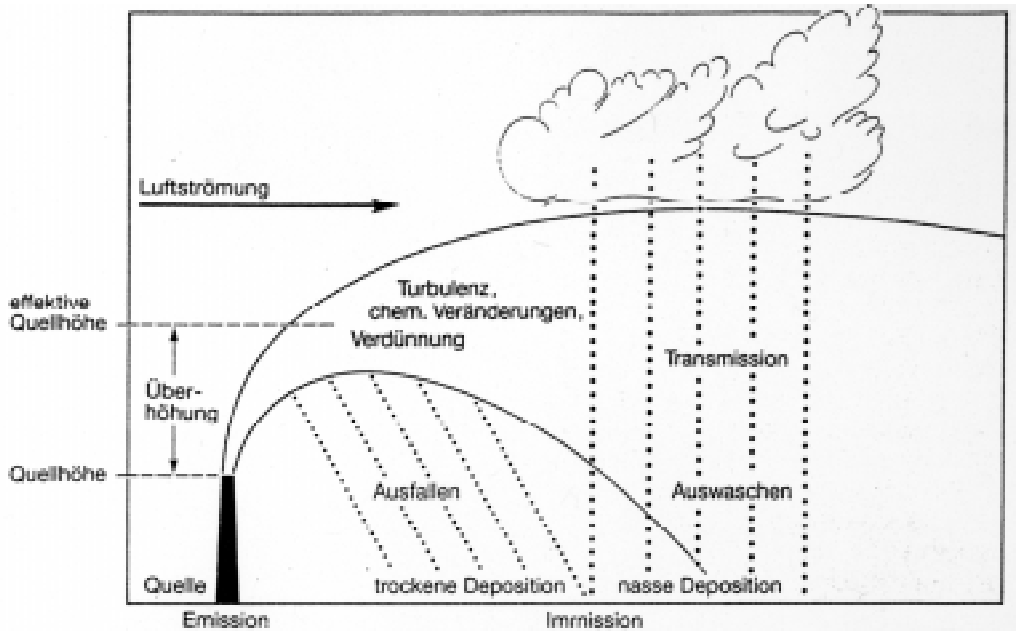
Tabelle 6: Transportentfernungen von Umweltschadstoffen

Transportstrecke	Entfernung [km]	Beispiel	Transportmedium
punktuell	0-0,05	Tankleck	Lithosphäre
lokal	0,05-10	Abwassereinleitung, Pestizide	Hydrosphäre
regional	10-200	Industriegebiete	Atmosphäre
national	200-1000	Luftgetragene Schadstoffausstöße	Atmosphäre
kontinental	1000-40000	FCKW, persistente Pestizide	Atmosphäre

Das Transportverhalten von halogenorganischen Verbindungen ist durch komplexe Adsorptions- und Desorptionsvorgänge sowie durch physikalisch-chemische und biologische Transformationsprozesse geprägt. Während aller Transportprozesse ist eine Umwandlung der Stoffe durch verschiedene Mechanismen möglich. Der Transport wird für persistente Verbindungen in Senken beendet, wo Stoffe akkumuliert oder metabolisiert werden. Eine Senke für FCKW stellt die Stratosphäre dar, eine Senke für PCB ist das Fettgewebe höherer Organismen.

Die Planetarische Grenzschicht in einer Höhe von 500-1000 m als der untere Abschnitt der Troposphäre spielt die alleinige Rolle bei lokaler und kleinräumiger Schadstoffausbreitung in der Luft. Innerhalb der Planetarischen Grenzschicht findet der größte Teil der Wechselwirkungen zwischen der Atmosphäre mit der Biosphäre und der Technosphäre, mit den Meeren und dem Festland statt (***66***). Zur Diskussion hinsichtlich der Auswaschung luftgetragener Organohalogenverbindungen stehen zwei Möglichkeiten. Im ersten Fall findet die Auswaschung vorwiegend in höheren Luftschichten oberhalb der Planetarischen Grenzschicht statt. AOX-Komponenten werden weiträumig innerhalb der Atmosphäre transportiert, gehen in den Niederschlag über, und stammen folglich aus einem großen Einzugsgebiet (global). Im zweiten Fall dagegen stammen die Verbindungen aus der näheren Umgebung (lokal). Die Auswaschung von AOX-Komponenten findet vorwiegend in niederen Luftschichten statt. Die effektive Quellhöhe von industriell emittierten Verbindungen ist dann diejenige, aus der die Verbindungen durch Turbulenzen hinaufgetragen wurden. Verdeutlicht ist dieser Prozess in Abbildung 3 (entnommen aus Meyers Lexikon Wetter und Klima, 1989, S. 221).

Abbildung 3: Emission, Transmission und Immission von Luftschadstoffen



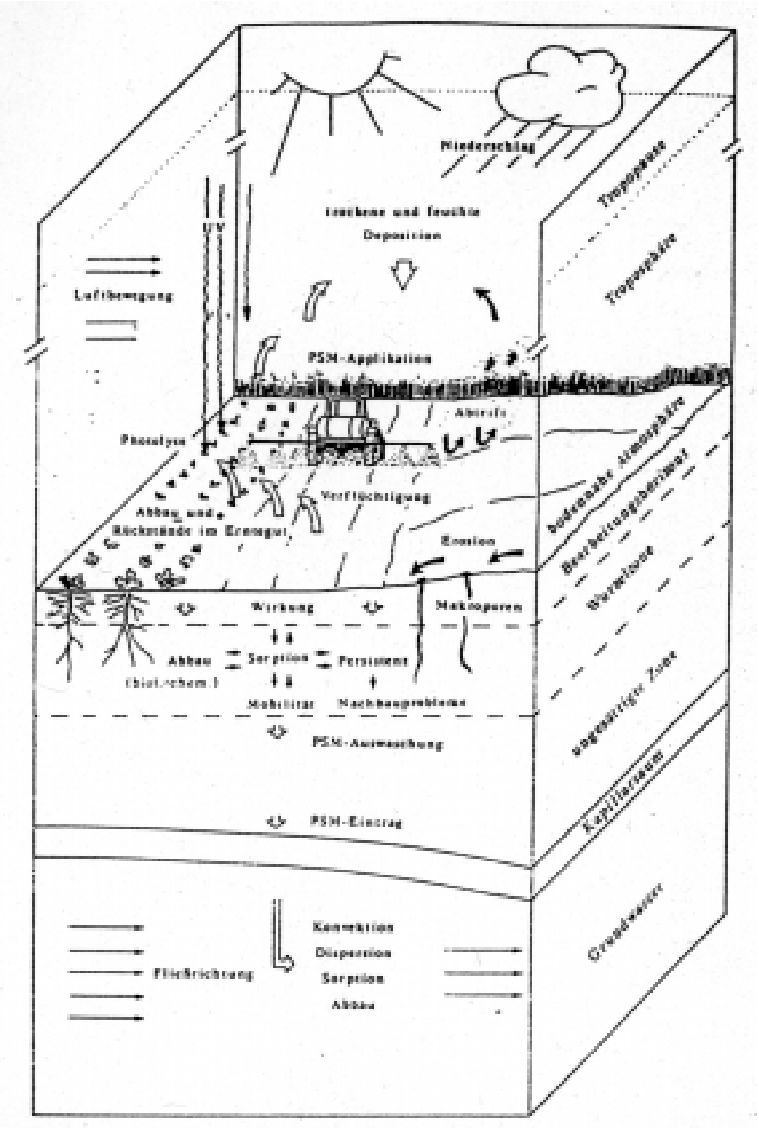
Der Eintrag halogenorganischer Spurenstoffe aus der Atmosphäre in den Boden verläuft je nach Stoffeigenschaften bevorzugt über die nasse oder die trockene Deposition. Im Boden können dieses Stoffe wiederum verdampfen, sie können aber auch gelöst, adsorbiert, transportiert und/oder metabolisiert werden. Welche Vorgänge im Boden-Wassergefüge ablaufen, ist in erster Linie stoffspezifisch, aber auch abhängig von Klima und Witterung sowie von den Bodeneigenschaften. Der Übergang einer Verbindung von einem Medium zum anderen wird in erster Linie durch die Stoffeigenschaften bestimmt. Dieses sind insbesondere Dampfdruck, Adsorptionseigenschaften und Wasserlöslichkeit.

Ein Beispiel der vielfältigen Transport- und Umwandlungsprozesse von Chemikalien in der Umwelt stellen die Pestizide dar. Die Vielfalt der Prozesse ist in Abbildung 4 dargestellt (entnommen aus: Wasser und Boden 2, 1993).

Nach der Applikation erreicht nur ein Bruchteil der Wirkstoffe den Zielort. Große Mengen verdunsten, adsorbieren an den Boden oder werden von Starkniederschlägen abgeschwemmt beziehungsweise in das Sicker- oder Drainagewasser eingetragen (***67*** / ***68*** / ***69*** / ***70*** / ***71***). Der Austrag mit dem Oberflächenabfluss kurz nach Pflanzenschutzmittelapplikation beträgt bis zu 19 %, im

Durchschnitt 1-2 %, entsprechend 20-60 g Wirkstoff (***70***). Ähnlich hoch ist der Eintrag von Pestiziden über die Drainage.

Abbildung 4: Transport und Umwandlung von Pestiziden in der Umwelt



Die Verdunstung von Pestiziden ist mitunter enorm. In Freilandversuchen wurde festgestellt, dass innerhalb von 24 Stunden nach der Applikation bis zu 54 % des Lindan und bis zu 46 % des Atrazin verdunsten und somit nicht den Zielort erreichen, eine weitere Studie ergab eine Verdunstung von bis zu 94 % des auf Pflanzen applizierten Lindans (***72*** / ***73***).

Die verschiedenen Eintragswege von Pestiziden in die Gewässer sind in Tabelle 7 aufgelistet. In der letzten Spalte sind die Einträge in Oberflächengewässer auf eine vorsichtig geschätzte AOX-Ausbringung von jährlich 70 g/ha durch Herbizideinsatz umgerechnet worden, der AOX-Anteil der Pestizide wurde pauschal mit 20 Gewichts-% veranschlagt.

Tabelle 7: Verdunstung und Oberflächenabfluss der Pestizide

Eintragsweg	Anteil	bei 70 g/ha (AOX)
Abschwemmung/Erosion	1-2 %	0,7-1,4 g/ha
Drainage	0,15-2 %	0,1-1,4 g/ha
Deposition	0,2-1 g/ha	0,04-0,2 g/ha
Verdunstung	50 %	35 g/ha

Auch im Boden unterliegen halogenorganische Verbindungen chemischen und mikrobiologischen Umwandlungsprozessen. Dieses sind Hydrolyse, Oxidation, Isomerisierung, Metabolisierung, Adsorption und Akkumulation(***74***). Nash identifizierte 44 Faktoren, die das Schicksal von Pestiziden im Boden beeinflussen (***75***). Die vertikale Verlagerungsgeschwindigkeit von Sickerwasser in sandigem Boden beträgt etwa 3 Meter im Jahr (***76***). Die Verlagerung von Schadstoffen im Boden erfolgt insbesondere durch Massenfluss und Diffusion, sie erfolgt bei Wassersättigung des Bodens rascher. Mit steigender Adsorption wird die Verlagerungsfront verlangsamt oder kommt ganz zum Stillstand. Das Ausmaß der Verlagerung wird außerdem durch Verdampfung, Aufnahme durch die Pflanzen und Abbau beeinflusst. Die Volatilität kann infolge Desorption durch Wasser mit steigendem Wassergehalt steigen, aber auch unabhängig davon sein. Im sehr trockenen Boden sinkt die Verdampfung in der Regel aber stark ab (***74***).

4.4 Niederschlagsseitige AOX-Immission

Die Deposition organischer Einzelstoffe mit dem Niederschlag ist vielfach untersucht worden. Bei den in der Literatur zu findenden Angaben für den Gehalt an Organohalogenverbindungen im Niederschlag handelt es sich mehrheitlich um Pestizide und PCB sowie um LCKW und Trichloressigsäure. Dagegen gibt es nur wenige Untersuchungen zur Situation des AOX im Niederschlag.

4.4.1 Immissionsmessung von Einzelstoffen

1984 emittierten 60 % des produzierten Tri und Per (90 bzw. 96 kt/a) und 86 % der Produktion an Dichlormethan (173 kt) in die Atmosphäre (***77***). In der Luft kommen ubiquitär Konzentrationen bis zu 200 ng/m³ LCKW vor, die Konzentrationen von HCH liegen im unteren ppt-Bereich, PCB wurden in der Luft zwischen 5-30 ng/m³ gemessen (***37***). Ein Teil der in der Luft befindlichen Organochlorverbindungen wird mit dem Niederschlag deponiert.

Eine Auswahl der durch diverse Forschungsgruppen im Niederschlag gemessenen Konzentrationen an Organohalogenverbindungen sind in der Tabelle 8 auf die Immissionslast umgerechnet angegeben. Gleichzeitig ist jeweils die auf den AOX umgerechnete Immissionslast, berechnet als Chlor, angegeben.

Tabelle 8: Niederschlagsimmissionen halogenhaltiger Verbindungen

Verbindung/Stoffklasse	Immission gemessen		umgerechnet auf AOX
Mecoprop	100 mg/ha	Geißler u. Schöler (***78***)	30 mg/ha
Dichlorprop	100 mg/ha	Geißler u. Schöler (***78***)	30 mg/ha
2,4-D	100 mg/ha	Geißler u. Schöler (***78***)	30 mg/ha
MCPA	100 mg/ha	Geißler u. Schöler (***78***)	30 mg/ha
Lindan	227 mg/ha	Geißler u. Schöler (***78***)	165 mg/ha
Atrazin	2700 mg/ha	Herterich (***79***)	470 mg/ha
Summe			0,8 mg/ha
Summe Pestizide	0,2-1 g/ha	BMU (***28***)	0,06-0,3 g/ha
Summe PCB	80-100 mg/ha	Selenka (***80***)	45-59 mg/ha
Trichloressigsäure	328 ng/L	Filibeck (***81***)	1,6 g/ha
Trichloressigsäure	167-847 ng/L	UBA (***82***)	1,3-6,6 g/ha
LCKW	330 g/ha	Schleyer (***83***)	250 g/ha

Die Befunde an halogenorganischen Substanzen im Niederschlag variieren stark. Bei einer Umrechnung auf den AOX, den diese Verbindungen im Wasser verursachen, resultieren aus den Einzelstoffmessungen AOX-Immissionen im Konzentrationsbereich von mg/ha bis g/ha. Dabei dominieren die Trichloressigsäure sowie chlorierte Lösemittel.

Pestizide werden auch im Niederschlag äußerst industrieferner Regionen festgestellt, wie in der Arktis und der Antarktis (***84*** / ***85***). In der Regel aber geschieht der Transport von Schadstoffen mit dem Niederschlag über kürzere, regionale Distanzen (***86 / 87 / 88 / 89 / 90***). In der Analytik von Niederschlag festgestellte Depositionen stammen deshalb in der Regel nicht aus globalen Transportprozessen. Der Befund von Pestiziden im Niederschlag ist außerdem stark jahreszeitabhängig (***91 / 92 / 93 / 94).*** einzig Lindan wird das ganze Jahr über regelmäßig festgestellt (***95***).

4.4.2 Messung der niederschlagsseitigen AOX-Immission

Im Gegensatz zu den Einzelstoffmessungen wurden AOX-Bestimmungen im Niederschlagswasser bisher nur selten unternommen. Nkusi, Schöler und Müller verweisen auf AOX-Messungen im Niederschlag. Demzufolge wurden in Finnland 7 µg/L, in Schweden 14,5 µg/L, im Erzgebirge und im Rheinland < 8µg/L AOX im Regenwasser festgestellt (***9***6). Umgerechnet sind dies Immissionen von 56-116 g/ha im Jahr. Der AOX im Rhein wird nach Berechnungen von Hoekstra und de Leer näherungsweise mit 0,1 µg/L durch atmosphärischen Eintrag beeinflusst (***104***).

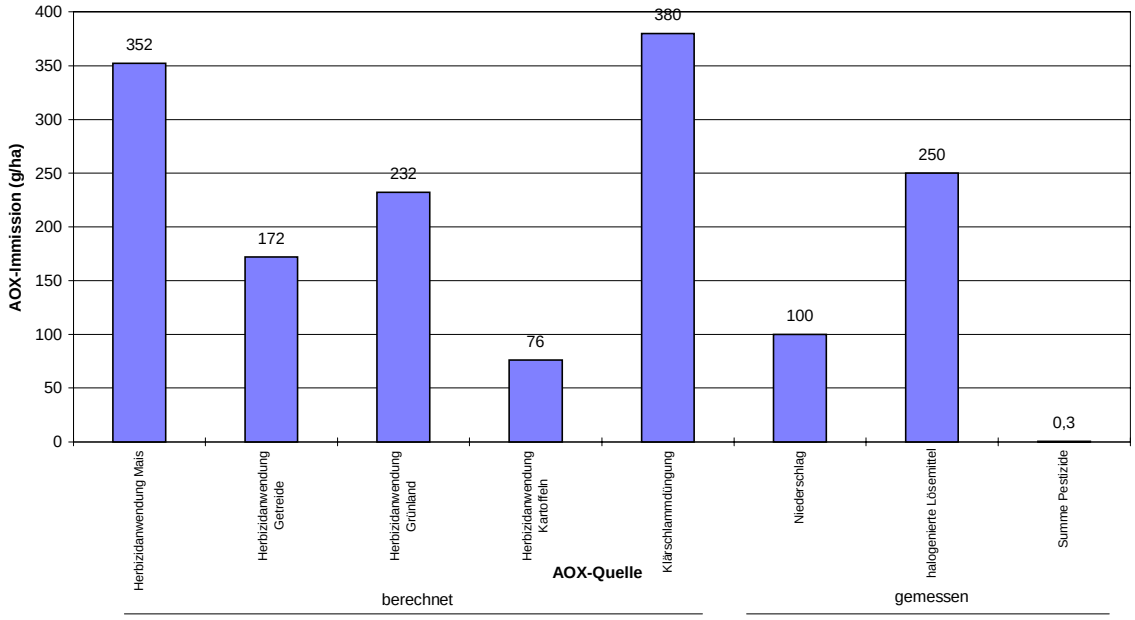
Im Lingener Untersuchungsgebiet wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens zum Ökologisch orientierten Rückbau des Naturraumes Schillingmanngraben/Brögberner Teiche als Sonderprogramm erstmals ausgedehntere Untersuchungen bezüglich des AOX im Niederschlag durchgeführt. Für die Jahre 1992-1994 wurden an 11 Niederschlagssammlern AOX-Gehalte gemessen, der monatliche AOX-Mittelwert lag bei 8-21 µg/L, umgerechnet sind dies jährliche Immissionen von annähernd 100 g/ha (***4***).

4.5 Berechnete und gemessene AOX-Immissionen im Vergleich

Eine Zusammenstellung der berechneten AOX-Potentiale und gemessenen AOX-Immissionen beziehungsweise gemessener Immissionen halogenorganischer Verbindungen (als AOX berechnet) im Niederschlag verbildlicht in Diagramm 6 die Relationen zwischen errechneten sowie gemessenen Werten.

Im linken Bereich des Diagramms sind die errechneten AOX-Potentiale infolge landwirtschaftlicher Anwendung von Pestiziden und Klärschlamm abgebildet, im rechten Bereich sind Messergebnisse verdeutlicht.

Diagramm 6: AOX-Immissionen verschiedender Quellen: berechnete und gemessene Werte



Hohe im Niederschlag gemessene AOX-Immissionen bringen die halogenierten Lösemittel mit sich. Ihr rechnerischer Beitrag zum AOX überragt den direkt gemessenen AOX um einiges. Die Ursache dafür liegt in folgenden Faktoren begründet:

- Beim AOX-Verfahren werden die LCKW nicht vollständig als AOX erfasst. Die Ergebnisse von AOX-Bestimmungen stark LCKW-haltiger Proben unterliegen starken Streuungen und sind kaum reproduzierbar (***98 / 99***).
- Die Probenahme-Standorte für die Lösemittelmessungen einerseits und die AOX-Messungen andererseits lagen in unterschiedlichen Gebieten. Industriell stark beeinflusste Gegenden zeigen höhere Immissionen an Organohalogenverbindungen als weniger stark beeinflusste Gegenden wie das Emsland, wo die AOX-Immissionsmessungen durchgeführt wurden.
- Bei der Probenahme-Technik im Bulk-Verfahren, die für die AOX-Bestimmung im Niederschlagswasser durchgeführt wird, verdunsten LCKW in stärkerem Maße wieder aus der Probe heraus, als dies bei speziell auf die LCKW zugeschnittenen Probenahmetechniken der Fall ist.

Die berechneten AOX-Potentiale der Pestizide, die pro Hektar ausgetragen werden, liegen um ein Tausendfaches über den durch im Niederschlag gefundene Pestizide verursachten AOX. Mehrere Faktoren spielen für diese Diskrepanz eine Rolle: vom ausgebrachten Pestizid-Präparat gelangt nur ein Teil in die Atmosphäre, dabei unterliegen in die Atmosphäre gelangte Pestizide weiträumigen Verteilungs- und Verdünnungseffekten sowie photochemischen Ab- und Umbauprozessen. Außerdem wurde als Summe der Pestizide nur ein Teil der gängigen Wirkstoffe ohne deren Metabolite untersucht.

4.6 Reaktionen in der Gesetzgebung

Die Emissionen der Chlorchemie führten zur Belastung von Luft, Wasser und Boden mit halogenorganischen Verbindungen. Eine Reihe staatlicher Vorschriften zur Minderung der Emissionen halogenorganischer Verbindungen wurde Ende der Achtziger und Anfang der Neunziger Jahre erlassen, welche in Tabelle 9 aufgelistet sind. Diese Vorschriften beziehen sich in erster Linie auf konkrete Stoffverbote sowie die Regelung von umweltoffenen Anwendungen halogenhaltiger Stoffe mit Hilfe von Grenzwertsetzungen. Als eine wesentliche Maßnahme zur Umweltvorsorge wurde die Abwasserkontrolle verschärft.

Ein Vergleich der in Tabelle 9 dargestellten Monitoring-Daten aus Niedersachsen mit dem Zeitpunkt des Inkrafttretens der gesetzlichen Vorschriften zeigt den Zusammenhang zwischen der Höhe des AOX im Oberflächenwasser und der Umsetzung staatlicher Kontrollinstanzen zum Abwasserrecht und zum offenen Umgang mit Halogenkohlenwasserstoffen auf. Ab 1991 wurde eine Umkehr der bis dahin steigenden AOX-Belastung der Oberflächengewässer erreicht. Insbesondere die 1990 mit der Novelle des Abwasserabgabengesetzes in die Liste der Schmutzfrachtparameter erfolgte Aufnahme des AOX zeigt sich deutlich in einer ab 1991 gesunkenen Belastung der Oberflächengewässer.

Tabelle 9: Gesetzliche Vorschriften zu halogenorganischen Verbindungen

Jahr	Vorschrift	Inhalt
1989	Verordnung über die Entsorgung gebrauchter halogenierter Lösemittel	Rücknahmeverpflichtung des Vertreibers, Mischungsverbot
1989	PCB-, PCT- VC-Verbotsverordnung	Verbot von Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung der genannten Verbindungen
1989	Pentachlorphenolverbotsverordnung	Verbot des Inverkehrbringens und Verwendens von PCP
1989	Novelle der Trinkwasserverordnung	Festsetzung der Grenzwerte für Pestizide auf 0,1 µg/L
1990	Verordnung zur Emissionsbegrenung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen - 2. BImSchV	Verbot anderer leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe als Tetrachlorethan, Trichlorethen oder Dichlormethan
1990	Abwasserabgabengesetz	Festlegung eines Schwellenwerts für AOX im Abwasser
1990	Klärschlammverordnung	Aufnahme des AOX als Untersuchungsparameter
1991	FCKW-Halon-Verbots-Verordnung	Verbot des Inverkehrbringens und Verwendens bestimmter die Ozonschicht abbauende Halogenkohlenwasserstoffe
1991	1. Chloraliphatenverordnung	Verbot des Inverkehrbringens und Verwendens von Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethan und Pentachlorethan durch den privaten Endverbraucher
1992	Verordnung über Chlor- und Bromverbindungen als Kraftstoffzusatz - 19. BImSchV	Verbot des Inverkehrbringens von Kraftstoffen, die Chlor- oder Bromverbindungen enthalten

5 AOX in der natürlichen organischen Matrix

5.1 Biogene Produktion von Organohalogenverbindungen

Seit einigen Jahren wird der anthropogene Charakter des AOX im Grundwasser in Teilen der Fachwelt angezweifelt. So wird in der natürlichen Produktion von halogenhaltigen organischen Verbindungen eine ebenfalls bedeutende Ursache für den AOX gesehen. Es wird nicht nur auf die hohe Produktion von Methylhalogenen durch Meeresalgen hingewiesen, es entstehen jährlich schätzungsweise mehr als 5 Mio t Methylchlorid aus Algenproduktion (***99***), sondern auch auf die Biosynthese halogenorganischer Verbindungen in Wasser, Boden und Sediment. Naumann berichtet von etwa 200 solcher Verbindungen (***100 / 101***). Einer Schätzung der Euro Chlor-Konferenz zufolge sind mittlerweile über 2000 Organohalogenverbindungen natürlichen Ursprungs identifiziert (***102***). Auch hat man herausgefunden, dass Meeresorganismen Halogene in die Biosynthese von Terpenen einbeziehen (***103***).

Hoekstra und de Leer kamen mittels Modellrechnungen zum AOX-Transport im Rhein zu dem Schluss, dass der AOX in der Höhe von ungefähr 15 µg/L aus natürlichem Hintergrund besteht, dieses sind 30-70 % des Gesamt-AOX im Rhein (***104)***

Asplund und Grimvall ziehen aus der Tatsache, dass im Oberflächenabfluss zuweilen AOX-Werte gefunden werden, die um das Zehnfache über den AOX-Werten im Niederschlag liegen, den Schluss, dass die Hauptquelle für AOX die enzymatische Chlorierung von organischem Material im limnischen oder terrestrischen System ist (***105***). Da sie im Hochmoortorf industriell unbeeinflusster Regionen AOX-Werte von bis zu 400 mg/kg, dagegen in industriell unbeeinflussten Böden nur bis 100 mg/kg AOX feststellten, vermuten auch Nkusi, Schöler und Müller, dass biogene Organohalogenverbindungen durch die Halogenierung von vorhandenen organischen Stoffen, z.B. Huminstoffen, gebildet werden (***106***).

Nkusi und Müller wiesen in 200-jährigen Sedimenten AOX-Konzentrationen in derselben Größenordnung nach wie in frischen Sedimenten (***107***). Aufgrund ähnlicher Untersuchungen kommen Müller und Schmitz zu der Aussage, dass über 90 % des in Gewässersedimenten und Klärschlämmen bestimmbaren AOX-Gehalts aus biogenen Quellen stammen. Sie folgern, dass Sedimente Akkumulatoren halogenorganischer Verbindungen anthropogener Herkunft und gleichzeitig biochemische Reaktoren zur Herstellung von Halogenorganika sind: die nicht identifizierten Organo-

halogenverbindungen (50 -90 % des AOX-Messwerts) würden im Sediment gebildet und gelangten von dort aus in die Gewässer (***108***).

Elementaranalysen von Huminstoffen ergaben einen Chloranteil von 0,005-5 % (***109***). Bei einem Huminstoffgehalt einer Wasserprobe von 10 mg/L führt ein Chloranteil von 0,5 % folglich zu einem AOX-Messwert von 50 µg/L. Bei der Suche nach dem Mechanismus der Chlorierung von Naturstoffen entdeckte man spezielle Haloperoxidasen (***110***). Van Loon berechnete für ein unbelastetes Flusswasser ein AOX-DOC-Verhältnis von 0,35 %. Auf den Rhein übertragen, wären 35 -55 % des AOX im Rheinwasser natürlichen Ursprunges (***111***).

Offen bleibt die Ursache für die AOX-Befunde in natürlichen Matrices: es ist nicht bekannt, ob halogenorganische Verbindungen für die Messwertbildung verantwortlich zeichnen, oder ob in der organischen Matrix eingeschlossenes oder komplexiertes Chlorid die Ursache für den AOX ist. Da die Abtrennung halogenierter Komponenten bei der Probenvorbereitung unmöglich ist, können die Halogenorganika erst bei der Detektion erkannt werden.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Zuordnung der verursachenden Organohalogenverbindungen zum AOX Messwert ist die um den Faktor 100 bis 1000 geringere Konzentration des AOX gegenüber der gesamt-organischen Matrix. Werden Huminstoffe aus einer mg/L-Konzentration heraus angereichert, so wird der AOX im µg/L-Bereich gemessen. Ein ermittelter AOX-Gehalt in natürlicher Matrix kann je nach Halogenanteil TOC-Gehalten in unterschiedlichen Größenordnungen entsprechen. Bei Molmassen von 500 mg/L entspricht ein gemessener AOX von 20 µg/L einem TOC von über 0,5 mg/L, wenn der Chlorgehalt gering ist. Bei Molekülen mit niedrigen Molmassen und hohem Chlorgehalt wie Lindan können 20 µg/L AOX aber auch einem TOC von lediglich 7 µg/L entsprechen.

5.2 Die natürliche organische Matrix

In natürlichen Wässern besteht der Hauptteil der organischen Matrix aus organischen Säuren. Im Oberflächenwasser machen die organischen Säuren sie bis zu 90 % des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) aus , im Grundwasser über 60 % (***112 / 113***). Doch nur etwa 10 % des DOC können als isolierte Verbindungen identfiziert werden (***114***).

5.2.1 Huminstoffe

Der Anteil der Huminstoffe am DOC beträgt im Oberflächenwasser etwa 50 - 80 % (***115 / 116***). Die funktionellen Gruppen der Huminstoffe sind in Tabelle 10 aufgeführt. Bindungsmechanismen sind Wasserstoffbrückenbindungen, Charge-Transfer-Komplexe, radikalische Umsetzungen, van der Waals-Kräfte, ε-Donor-Akzeptor-Komplexe und hydrophobe sowie ionische Wechselwirkungen (***117***).

Tabelle 10: Funktionelle Gruppen der Huminstoffe

funktionelle Gruppe	Beispiel
-OH	Phenole (Ligninfragmente), Alkohole
-COOH	Carbonsäuren, Aminosäuren
>C=O	Chinone
>O	Lignine, Kohlenhydrate
-O-CH_3	Lignine
-NH_2	Amine, Aminosäuren
N<	Heterocyclen, z. B. Melamine

Die Betrachtung der funktionellen Gruppen der Huminstoffe zeigt, dass die sauren Eigenschaften der Huminstoffe überwiegen. Etwa 50 % der Säurefunktion der Huminstoffe werden durch Carbonsäuren verursacht, sie haben einen pK_a von 3,5-4. Des weiteren wird die Säurefunktion durch schwächere Säuren wie Alkohole, Phenole, protonierte Amine u. a. (pK_a 9-10) bewirkt (***118***).

Huminstoffe sind im molekularen Bereich außerordentlich reaktionsfreudig. Die Huminstoffmatrix geht mit isolierten Wasserinhaltsstoffen vielfältige Wechselwirkungen ein. Xenobiotika wie Organohalogenverbindungen werden in die Huminstoffmatrix eingebunden. Die Reversibilität dieser Bindungen ist von Bindungsart und Alter abhängig. Die Tabelle 11 gibt die wesentlichen Bindungsmechanismen wieder (***117***).

Zur Bindung isolierter Einzelstoffe herrschen zwei Hauptmechanismen vor: zum einen besteht die Möglichkeit der Einlagerung in Huminstoffkomplexe bei deren Neubildung, zum anderen findet eine direkte Anlagerung an die reaktiven Plätze von Huminstoffen statt (***119***). Die Bindung an die Hydrathülle adsorbierter Kationen ist dabei eine Möglichkeit. Die Anlagerung ist abhängig vom

chemischen Charakter und der Konfiguration der Verbindung sowie von deren Wasserlöslichkeit und Konzentration. Weiterhin üben der pH-Wert und die Temperatur starken Einfluss aus (***120***).

Tabelle 11: Bindungsmechanismen in der Bodenmatrix

Stoffklasse	Bodenbestandteil	Bindungsart
Phenole	organische Substanz	Radikalrekombinationen
Mineralöle	anorganische Substanz	van der Waals-Kräfte
Mineralöle	organische Substanz	van der Waals-Kräfte hydrophobe Wechselwirkungen
PAK	organische Substanz	ε-Donor-Akzeptor-Komplexe
Enzyme	organische Substanz	Komplexierung ε-Donor-Akzeptor-Komplexe
Tenside	anorganische und organische Substanz	Ionenbeziehungen van der Waals-Kräfte
ionische Pestizide	organische Substanz	Ionenbeziehungen ε-Donor-Akzeptor-Komplexe
ionische Pestizide	anorganische Substanz	Ionenbeziehungen, spezifische und unspezifische Adsorption
nichtionische Pestizide	organische Substanz	van der Waals-Kräfte Wasserstoff-Brückenbindungen ε-Donor-Akzeptor-Komplexe hydrophobe Wechselwirkungen
nichtionische Pestizide	anorganische Substanz	van der Waals-Kräfte Wasserstoff-Brückenbindungen

5.2.2 AOX in der natürlichen organischen Matrix

Den AOX-Messwert bedingende halogenorganische Verbindungen kommen in der ganzen Bandbreite organischer Stoffklassen vor. Das photochemische Oxidationsprodukt Trichloressigsäure ist genauso AOX-Verursacher wie das unpolare Insektizid Aldrin. Der AOX ist damit eine Untermenge der gesamten organischen Matrix (Total Organic Matter, TOM) im Wasser. AOX-Komponenten treten mit der organischen Matrix in Wechselwirkung. Bei der Biogenese von Huminstoffen und der Formation zu einem Huminstoffkomplex können Halogenorganika, unabhängig davon, ob sie natürlichen Ursprungs sind oder Xenobiotika, in allen Synthese- und Degradationsprozessen beteiligt sein.

Bei der Probenaufbereitung für die Einzelstoffanalytik treten häufig Probleme mit der organischen Matrix auf: In einer umfangreichen Untersuchung stellte Busch fest, dass viele Festphasen zur Probenanreicherung von AOX-verursachenden Substanzen aus natürlichen Wässern ungeeignet sind, da sie die Huminstoffe nicht quantitativ isolieren (***121***). Diering zeigte anhand einer Gegenüberstellung von AOX- und GC-Messungen derselben huminstoffhaltigen Lösung von Chlorphenoxyalkancarbonsäuren, dass bei gaschromatographischem Nachweis deutliche Minderbefunde von etwa 28 % gegenüber der AOX-Messung auftreten (***122***).

Gegenüber dem DOC weist der AOX eine deutlich erhöhte Tendenz, in der Wasserphase zu verbleiben, auf. Während der Uferfiltration wird der DOC nach wenigen Metern schon um 50 % reduziert, jedoch beträgt im selben Abschnitt die Elimination des AOX nur 20 % (***21***).

5.3 Stoffliche Zusammensetzung des AOX in Wasserproben

Die Möglichkeiten der Analytik sind in den letzten Jahrzehnten enorm gestiegen. Eine Verbesserung der Trenntechniken und die Erhöhung der Nachweisempfindlichkeiten ermöglichen den parallelen Nachweis einer Vielzahl von Einzelstoffen (***123***), insbesondere durch Dünnschicht-, Gas- und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (***124 / 125 / 126***). Die Einzelstoffanalytik stößt aber an ihre Grenzen, wenn es um die Erklärung von Summenparametern wie dem in Umweltproben festgestellten AOX geht, da Metabolite und Umlagerungen von halogenorganischen Verbindungen zumeist nicht erkannt werden können. Neue Wege eröffnet hier die Massenspektrometrie, mit deren Hilfe es möglich ist, halogenhaltige Molekülbruchstücke zu erkennen (***127***). Auch die elektrolytische Leitfähigkeitsdetektion wird als möglicherweise gangbarer Weg für die gezielte Analytik halogenorganischer Substanzen erforscht (***128***).

Die Forschungsgruppen, die versuchen, Informationen über die Zusammensetzung des AOX zu erhalten, gehen zwei verschiedene Wege. Der eine Weg geht dahin, anhand von Einzelstoffmessungen die stoffliche Identifikation des AOX voranzutreiben, Voraussetzung dafür ist eine hervorragend ausgestattete Gerätetechnik mit Massenspektrometrie. Der andere Weg geht über Gruppentrennungen, um daraus Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des AOX zu erhalten. Hierfür sind besondere Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Matrices sowie deren Adsorptionseigenschaften vonnöten. Forschungsansätze beider Richtungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Identifizierung des AOX

Untersuchungsgut	AOX identifiziert als	Quelle
Rheinwasser	4,1 % Säuren, Phenole, Neutrale	Mühlhausen und Mlytz (129)
Rheinwasser	4,0 % LCKW	Mühlhausen und Mlytz (129)
Rheinwasser	5 % LCKW	Keller (130)
Rheinwasser	10 % Einzelstoffe	Kühn (131)
Emswasser	1 % Summe 35 untersuchter Chlorkohlenwasserstoffe	NLÖ (132)
Grundwasser	60 % anionische Substanzen	Busch (133)
Rohwasser	10 % Einzelsubstanzen	Kühn (131)
Abwasser Zellstoffindustrie	0,14 % Säuren, Phenole, Neutrale	Mühlhausen und Mlytz (129)
Abwasser Chemieindustrie	3,7 % Säuren, Phenole, Neutrale	Mühlhausen und Mlytz (129)
Sickerwasser Hausmülldeponie	0,5-1,6 % LCKW	Först et. al. (134)
Sickerwasser Sondermülldeponie	80 % LCKW	Först et. al. (134)
Abwasser Metallbearbeitung	75 % LCKW	Hagendorf und Rohde (135)
Abwasser Textilindustrie	90 % definierte Stoffgruppen	Ehrler et. al. (136)
Ablauf kommunaler Kläranlagen	30-35 % Carbonsäuren	Jekel, Nolte, Oleksy-Frenzel (137)
Ablauf Berliner Kläranlage	22-59 % Iodorganische Verbindungen	Oleksy-Frenzel, Wischnack, Jekel (138)
Ablauf Berliner Kläranlage	70-80 % Molekülmassen < 1000 g/mol	Oleksy-Frenzel, Wischnack, Jekel (138)
Abwasser	Hauptteil niedermolekulare Verbindungen	Fuchs (139 / 140)
häusliches Abwasser	20 % Wasch- und Reinigungsmittel	Dierschke, Steinmetz, Jacobitz (141)
häusliches Abwasser	5 % Toilettenpapier	Hagendorf (142)

Was natürliche Gewässer angeht, wurde in erster Linie der AOX im Rhein untersucht und mit Einzelstoffmessungen in Beziehung gebracht. Untersuchungen über die Identifizierung des AOX im Grundwasser wurden durch Busch vorangebracht (***121).*** Die meisten Untersuchungen beziehen

sich jedoch auf die Messung von Industrieabwässern sowie der Untersuchung des AOX im Ablauf von Kläranlagen.

Der Grad der Erfassung der Gesamt-OX als AOX ist je nach Anteil der Einzelstoffe unterschiedlich (***143***). Statt dessen werden deshalb vielfach summarische gruppenspezifische Eingrenzungen des AOX angegeben. Die Identifizierungsrate hängt in erster Linie von der Herkunft des untersuchten Wassers ab: für den Fall, dass eine eine Verbindungsklasse wie die der LCKW eindeutig vorherrscht, ist der Identifizierungsgrad des AOX sehr hoch. Dennoch führen auch die Untersuchungen industrieller Abwässer nie zu einer vollständigen Identifizierung der Verursacher des AOX. Zumeist bleibt ein großer Teil der den AOX-Messwert bedingenden Substanzen unerkannt: eine Bestimmungslücke von über 90 % zwischen der Summe halogenorganischer Verbindungen im AOX und nachgewiesenen Einzelstoffen ist die Regel.

6 Zwischenbemerkungen

Die theoretischen und die praktischen Anteile dieser Arbeit bewegen sich auf einem weiten Feld. Deshalb ist an dieser Stelle der Erkenntnisstand zusammengefasst, welcher der Ausgangspunkt für die praktischen Arbeiten war.

Der Umfang der praktischen Arbeiten wird skizziert, gleichzeitig werden die Fragestellungen angeführt, die mithilfe der jeweiligen Experimente bearbeitet wurden.

6.1 Datenauswertungen und Recherchen hinsichtlich der AOX-Analytik

Die wichtigsten Ergebnisse der Recherchen und Datenauswertungen, die den Stand der Informationen zu Beginn der Laborversuche zum AOX in Umweltkompartimenten wiedergeben, sind an dieser Stelle zusammengefasst.

⇒ Monitoring hinsichtlich des AOX in Grund- und Oberflächengewässern

- Im Lingener Untersuchungsgebiet wurde der AOX im Zeitraum von 1991-1994 betrachtet. Die durchschnittlichen AOX-Messwerte betrugen im Grundwasser 57 µg/L und im Oberflächenwasser 32 µg/L.
- Die Auswertung der AOX-Daten vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie ergibt für das Grundwasser durchschnittlich 33µg/L (Zeitraum 1990-1992), und für das Oberflächenwasser
  57 µg/L (Zeitraum 1987-1991).
- Das Grundwasser geringer Entnahmetiefe weist mit 44 µg/L einen doppelt so hohen AOX-Durchschnittswert auf als das Grundwasser tieferer Schichten ab einer Entnahmetiefe von 11 m mit durchschnittlich 20 µg/L.
- Ab 1991 kam es bei den durch das NLÖ beprobten Oberflächengewässern zu einem deutlichen Rückgang des AOX. Die Aufnahme des AOX in die Liste der abgabepflichtigen Schmutzfrachtparameter ist der wesentliche Grund für die Reduzierung von industriellen Einleitungen in die Gewässer.
- Gleichzeitig ist seit 1991 der AOX im Grundwasser grundsätzlich höher als der AOX im Oberflächenwasser. Die Herkunft des AOX im Grundwasser ist umstritten.

⇒ Bodenbürtige und luftbürtige AOX-Immissionen

- Bodenbürtige Immissionen von AOX-verursachenden Stoffen werden durch Klärschlammeinsatz und Herbizidanwendungen verursacht. Klärschlammdüngung bringt einen AOX-Eintrag von 380 g/ha pro Einsatz mit sich. Im Fall der Anwendung von Mais Combi als Herbizid im Maisanbau werden pro Anwendung 500 g/ha AOX auf die Felder eingebracht.
- Luftbürtige AOX-Immissionen werden durch den Niederschlag verfrachtet. Immissionsberechnungen führten mit AOX-Messwerten im Niederschlag zwischen 8-21 µg/L zu AOX-Einträgen um 100 g/ha im Jahr.

⇒ Identifizierung des AOX

- Der Identifizierungsgrad des AOX durch Einzelstoffanalysen hängt von der Zusammensetzung des AOX in der Probe sowie der Probenmatrix ab. Hohe Identifizierungsraten des AOX können nur erzielt werden, wenn eine Substanzgruppe oder eine Einzelsubstanz den AOX eindeutig dominiert.
- Im Oberflächenwasser (Rheinwasser mit hohen AOX-Gehalten) wurden halogenierte Lösemittel als Hauptbestandteil des AOX identifiziert.
- Es existierte außerhalb der Arbeitsgruppe Ökochemie + Umweltanalytik kein Forschungsvorhaben zur Gegenüberstellung des AOX per summarischer und per einzelstofflicher Analytik im Grundwasser.

6.2 Laborversuche zu Zusammensetzung, Herkunft und Verbleib des AOX in Umweltwasserproben

Die wichtige Rolle, die die natürliche organische Matrix bei der Analytik des AOX spielt, wurde durch die Literaturrecherchen zur AOX-Analytik aus Umweltwasserproben in Verbindung mit der Betrachtung der Rolle von Huminstoffen für Adsorptions- und Transportprozesse innerhalb der organischen Matrix deutlich gemacht. Die Diskrepanz zwischen dem Nachweis von Organohalogenverbindungen als Einzelstoffe und als Summenparameter AOX erfordert eine analytische Methode, die sich zwischen den Extrema Summenparameter und Einzelstoffmessung bewegt.

Durch Kombination verschiedener physikalisch-chemischer Trennungsverfahren wurde ein Gruppen-Trennungsgang entwickelt, mit dem der Gesamt-AOX nach Polarität und Mokekülgröße in Gruppen AOX-verursachender Substanzen differenziert werden kann.

Im folgenden werden die entsprechenden Laborversuche, die durchgeführt wurden, kurz skizziert. Die Fragestellungen, die durch die Durchführung der einzelnen Versuche bearbeitet wurden, sind ebenfalls aufgeführt.

⇒ Betrachtung des AOX unter variierten Adsorptionsmodalitäten

– Definierte Abweichungen von der Probenaufbereitung nach DIN 38409 Teil 14 erlauben Rückschlüsse über physikalisch-chemische Besonderheiten der den AOX-Messwert bedingenden Einzelstoffe.

⇒ Erprobung alternativer Verfahren zur Adsorption des AOX aus natürlicher Matrix

– Hinsichtlich der Vollständigkeit der Adsorption ist das Adsorptionsmittel Aktivkohle konkurrenzlos, die Desorption von Aktivkohle ist jedoch nahezu unmöglich. Durch die Wahl anderer Adsorptionsmittel als Alternative zur Aktivkohle wird die Desorption der adsorbierten Stoffe möglich.
– Eine gezielte Adsorption erlaubt eine frühzeitige Selektion der den AOX bedingenden Verbindungen im analytischen Prozess.
– Gute Desorptionseigenschaften erlauben eine Probenanreicherung zur parallelen Einzelstoffanalytik.

⇒ Fraktionierung des AOX aus natürlicher Matrix

– Eine gezielte Adsorption und definierte Desorption erlaubt Aussagen über den Anteil acider und neutraler sowie basischer Komponenten unter den AOX-Verbindungen.
– Eine Fraktionierung in Verbindungen, die mit Säuren desorbiert werden und Verbindungen, die mit organischen Lösemitteln desorbiert werden, lässt Rückschlüsse über den Gehalt polarer und unpolarer Verbindungen am AOX zu.

⇒ Bestimmung der Molekülgrößen des AOX im Grundwasser durch Gelpermeationschromatografie

– Der Anteil isolierter Einzelverbindungen, welche auch mittels einzelstofflichen Analysemethoden wie GC und HPLC nachgewiesen werden können, wird ersichtlich.
– Der Anteil aggregierter sowie an die natürliche organische Matrix adsorbierter AOX-Verbindungen wird durch die Gelchromatografie abgetrennt.

⇒ AOX-Monitoring im Niederschlag über einen Jahreszeitraum

- Die AOX-Konzentration im Niederschlag wird über den Zeitraum eines Jahres genau verfolgt.
- Die Berechnung der niederschlagsseitigen AOX-Frachten aus AOX-Konzentration und Niederschlagshöhen führt zu den AOX-Immissionen pro Fläche.
- Das Erstellen eines AOX-Jahresganges dient dem Aufdecken von eventuellen Zusammenhängen zwischen dem AOX im Niederschlag und Emissionsspitzen durch Industrie und Landwirtschaft.
- Die Höhe niederschlagsseitig eingetragener AOX-Frachten in die Fläche dient der Abschätzung atmosphärischer Beiträge zum AOX im Boden.

⇒ Bestimmung von AOX und EOX aus Bodeneluaten

- Ein Vergleich der beiden Summenparameter für organisch gebundenes Halogen erlaubt Rückschlüsse über die Eigenschaften der die Messwerte bedingenden Einzelstoffe.
- Die Höhe der Messwerte in Bodenproben aus dem Untersuchungsgebiet wird mit Referenzproben verglichen.

⇒ Versuche zum Sorptionsverhalten des AOX im Boden-Wasser-Gefüge

- Durch Ausschüttelungen mit unterschiedlichen Wässern wird der Übergang von AOX-Verbindungen aus dem Boden in das Wasser ermittelt.
- Der Vergleich mit Referenzböden dient dem Erkennen von Unterschieden im Sorptionsverhalten der AOX-Verbindungen an verschiedenen Böden.

⇒ AOX-Elimination durch Laborversuche mit Bodensäulen

- Der Anteil des AOX, der aus belastetem Grundwasser durch eine Inkubation mit Boden entfernt werden kann, wird an dieser Stelle bestimmt.

7 Vorversuche zur Anreicherung des AOX aus Wasserproben

7.1 Die Charakteristik des AOX im Grundwasser

Anhand von Voruntersuchungen wurde der AOX im Grundwasser vorläufig charakterisiert. Die Untersuchungen wurden anhand von Grundwasserproben aus dem Lingener Untersuchungsgebiet (siehe Kapitel 3.2) mit kontinuierlich hohen AOX-Messwerten um 100 µg/L gemacht (***4***).

Zu den AOX-Messungen unter geänderten Randbedingungen gehören die Bestimmung des Anteils der schwebstoffgebundenen sowie der ausblasbaren Komponenten und die Ermittlung der pH-Abhängigkeit der Adsorption an Aktivkohle. Das Grundwasser wurde vor der im DIN-Verfahren 38409 Teil 14 beschriebenen Anreicherung an Aktivkohle verschiedenen im folgenden näher beschriebenen Verfahren unterworfen. Die Bestimmungen wurden in jeweils 3-5 Parallelansätzen vollzogen.

Eine Filtration der Probe vor der Adsorption an Aktivkohle ist nach DIN 38409 Teil 14 ausdrücklich nicht vorgesehen. Eine Filtration findet erst beim Abfiltrieren der beladenen Aktivkohle über einen Polycarbonatfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm statt. So werden auch diejenigen AOX-Komponenten erfasst, die an Wasserinhaltsstoffen wie Kolloiden, Bakterien oder Huminstoffaggregaten adsorbiert sind.

Durch eine der Adsorption an Aktivkohle vorgeschaltete Membranfiltration mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm werden diese schwebstoffgebundenen AOX-Anteile herausgefiltert. Die Differenz zwischen dem AOX-Gehalt der Probe mit vorgeschalteter Membranfiltration und der AOX-Bestimmung nach DIN 38409 Teil 14 wird aus Tabelle 13 ersichtlich.

Tabelle 13: Anteil der schwebstoffgebundenen Komponenten am AOX in Grundwasserproben aus dem Lingener Untersuchungsgebiet

	AOX	prozentualer Anteil
ohne Filtration	90 µg/L	100 %
nach Filtration (Porengröße 0,45 µm)	88 µg/L	98 %

98 % des AOX passieren die Membranfiltration. Der Anteil schwebstoffgebundener AOX-Komponenten ist demzufolge mit 2 % sehr gering. Der Großteil der AOX-Verbindungen des Grundwassers liegt in Lösung oder als Kolloid von einer Größe unterhalb 0,45 µm vor.

Die AOX-Bestimmung schließt auch leichtflüchtige Komponenten ein. Diese ausblasbaren Komponenten gesondert zu erfassen, ist Gegenstand der POX-Bestimmung (Purgeable Organic X) nach DIN 38409 Teil 14 (***11***). Hierzu wird der eigentlichen AOX-Bestimmung ein Ausblasen mit Sauerstoff vorgeschaltet. Der mit dem Sauerstoff aus der Probe ausgeblasene Anteil des AOX wird direkt im AOX-Ofen verbrannt. Die Wasserprobe wird im Anschluss an den Ausblasvorgang einer AOX-Bestimmung unterzogen. Die Differenz der AOX-Bestimmung mit bzw. ohne vorherigem Ausblasen mit Sauerstoff ist in Tabelle 14 erkennbar.

Tabelle 14: Anteil des nicht ausblasbaren AOX in Grundwasserproben aus dem Lingener Untersuchungsgebiet

	AOX	prozentualer Anteil
ohne vorherige POX-Bestimmung	107 µg/L	100 %
nach POX-Bestimmung gemäß DIN	100 µg/L	93 %

93 % des AOX verbleiben nach dem Ausblasen der flüchtigen Komponenten in der Probe. Der POX-Anteil beträgt damit 7 %. Der überwiegende Anteil von 93 % des AOX besteht somit aus schwerflüchtigen Verbindungen, dem nicht ausblasbaren NPAOX (Non Purgeable AOX).

Definitionsgemäß wird die AOX-Bestimmung nach DIN 38409 Teil 14 bei pH 2 durchgeführt. Ob dies tatsächlich der optimale Adsorptionsbereich mit maximaler AOX-Erfassung ist, wurde durch die folgenden Versuche geklärt. In Tabelle 15 wird die pH-Abhängigkeit der Aktivkohleadsorption deutlich.

Tabelle 15: pH-Abhängigkeit der AOX-Adsorption

	AOX	prozentualer Anteil
Adsorption bei pH 2	90 µg/L	100 %
Adsorption bei pH 7	77 µg/L	86 %
Adsorption bei pH 13	51 µg/L	57 %

Die Adsorption der AOX-Komponenten zeigt eine deutliche pH-Abhängigkeit: Mit steigendem pH-Wert sinkt die Wiederfindungsrate des AOX. Bei dem laut DIN 38409 Teil 14 zur Probenadsorption vorgeschriebenen pH-Wert von 2 wird das Maximum an AOX erreicht. Eine Adsorption im Neutralen führt bei den untersuchten Proben mit nur 86 % zu einem Minderbefund von 14 %. Eine Adsorption im Basischen führt zu einer Adsorption von lediglich 57 %, also einem Minderbefund von 43 %.

Die Charakteristik des AOX im untersuchten Grundwasser lässt sich auf Basis der beschriebenen Untersuchungen wie folgt beschreiben: Es handelt sich um vorwiegend schwerflüchtige Verbindungen mit einem Durchmesser < 0,45 µm sowie einem hohen Anteil anionischer Verbindungen.

Ein nennenswerter Bestand schwebstoffgebundenen AOX innerhalb des Grundwassers besteht nicht. Wäre dies der Fall, so hätte die Membranfiltration eine weitaus höhere Reduzierung des AOX als nur um 2 % bewirkt. Der AOX innerhalb des Boden-Wasser-Gefüges liegt demnach entweder in der Boden-Phase sorbiert oder gelöst in der Wasser-Phase vor. Der AOX besteht überwiegend aus nichtflüchtigen Komponenten, dem NPAOX. Der Anteil flüchtiger Bestandteile wie LCKW und sonstiger Verbindungsgruppen beträgt lediglich 7 %.

Die verschlechterte Adsorption im Neutralen und besonders im Basischen ist ein deutlicher Hinweis auf einen hohen Anteil anionischer Komponenten unter denjenigen Wasserinhaltsstoffen, die den AOX-Messwert bedingen. Erst bei pH 2 liegen alle anionischen Wasserinhaltsstoffe als Neutralmoleküle vor und adsorbieren problemlos an die Aktivkohle. Bei höheren pH-Werten sinkt das Adsorptionsvermögen aufgrund der dann in den Vordergrund tretenden ionischen Stoffeigenschaften deutlich.

7.2 Alternativen zur AOX-Adsorption an Aktivkohle

Analytische Verfahren der Spurenanalytik kommen nicht ohne eine Probenanreicherung, d.h. eine Probenextraktion, aus. Die Wahl des Extraktionsverfahrens richtet sich nach der zu extrahierenden Verbindungsklasse sowie dem nachfolgend angewendeten Detektionsverfahren. Ausgehend von der Beschaffenheit des Extraktionsmittels werden die Extraktionsmethoden in Fest-Flüssig-Extraktion (mit organischem Lösemittel) und in Festphasenextraktion (Adsorption an eine feste Phase) eingeteilt. Darüberhinaus sind das Ausblasen, Trocknen und Gefriertrocknen der Probe sowie die Extraktion im überkritischen Milieu von Bedeutung.

Eine Abtrennung der organischen Verbindung aus Wasser ist natürlich nur dann möglich, wenn deren Affinität gegenüber einer anderen Matrix größer ist, als die gegenüber Wasser, oder sie zumindest einen entsprechenden Nernst´schen Verteilungskoeffizienten aufweisen. Dabei sind zwei Stoffeigenschaften von Bedeutung: der Dampfdruck des Stoffes über der Lösung sowie das Adsorptions- beziehungsweise das Löslichkeitsverhalten.

Bei genügend hoher Volatilität können Stoffe allein durch Ausgasen vom Wasser abgetrennt werden. Methoden, die sich diese Stoffeigenschaften zunutze machen, sind unter anderem die „Headspace“ und die „purge and trap“ Technik. Stoffe, deren Flüchtigkeit nicht ausreicht, um in der Gasphase über der wässrigen Lösung abgetrennt zu werden, müssen in einem anderen Medium angereichert werden (***144***).

Bei der im Verlauf der AOX-Bestimmung erfolgenden Adsorption der organischen Halogenverbindungen an Aktivkohle handelt es sich um eine Festphasenextraktion. Aktivkohle ist ein hervorragendes Adsorptionsmittel, das bei großer Oberfläche eine sehr breite Palette an Verbindungsklassen zu adsorbieren vermag. Der Nachteil der Aktivkohle als Extraktionsmittel besteht in der nachhaltigen Adsorption der Halogenorganika durch die Kohle: eine Desorption erfolgt nur sehr mangelhaft. Gesucht wurde deshalb ein Adsorptionsmittel, welches das gleiche Spektrum halogenorganischer Verbindungen aus Wasser erfasst wie Aktivkohle, von dem die Proben aber dennoch leicht chargenweise desorbiert werden konnten.

Bekannte Verfahren der Flüssigextraktion mit einem mit der Wasserprobe nicht mischbaren Lösemittel sind die Perforation, das Ausrühren, die Ultraschallbehandlung, das Schütteln, die Dampfdestillation. Die mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel sind jedoch deutlich weniger polar als Wasser und bereiten darum Schwierigkeiten bei der Erfassung der polaren und ionischen Anteileder Halogenorganika. Aus diesem Grund wurde die Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Erfassung des AOX nicht weiter verfolgt.

Die Festphasenextraktion hat in den letzten Jahrzehnten einen stürmischen Verlauf in der organischen Spurenanalytik wässriger Proben genommen, da sie im allgemeinen kostengünstiger, schneller und mit geringerem Lösemittelaufkommen durchführbar ist als die Extraktion mit organischen Lösemitteln. Aktivkohle, modifizierte Harze und Kieselgele sowie andere Natur- und Kunststoff-Polymerverbindungen sowie deren Modifikationen dienen der Anreicherung von organischen Wasserinhaltsstoffen.

Für eine AOX-adäquate Anreicherung gelten folgende Bedingungen an die Festphase:

- Stabilität gegenüber 0,1 molarer Salpetersäure
- Stabilität gegenüber diversen organischen Lösemitteln
- Stabilität gegenüber 0,1 molarer Natronlauge
- Höchste Reinheit in Bezug auf halogenorganische Verbindungen
- Das Spektrum der adsorbierbaren Stoffe muss dem der Aktivkohle nahekommen
- Hohe Schnelligkeit der Adsorption
- Quantitative Desorbierbarkeit des Adsorbats
- Reproduzierbarkeit von Adsorption und Desorption
- Kostengünstige, leicht zu beschaffende Sorbentien
- Chargenstabilität der Sorbentien

7.3 Festphasenextraktion

Die Isolierung des AOX ist die Voraussetzung für eine Identifizierung des Summenparameters. Notwendig ist dafür eine Festphase, an welche die den AOX bedingenen halogenorganischen Verbindungen quantitativ adsorbieren und auch vollständig und gezielt desorbiert werden können. In den letzten Jahren hat sich die Festphasenextraktion (Solid Phase Extraktion), kurz SPE genannt, als leistungsstarke Probenvorbereitungsmethode etabliert. Als Extraktionsmittel oder Sorbens dient zumeist modifiziertes Silikagel. Die Adsorption unpolarer Analyten an unpolaren Oberflächen wird durch eine polare Lösungsmittelumgebung begünstigt, die spätere Elution dieser Analyten gelingt hingegen mit unpolaren Lösungsmitteln.

Im Handel erhältliche Festphasen zur Probenaufbereitung für die organische Spurenanalytik von Wasser- und Bodenproben wurden auf ihr Adsorptionsvermögen hinsichtlich des AOX getestet. Die Adsorption wurde bei pH 2 durchgeführt. Jeweils 1 L Probe wurde innerhalb von 60 min durch die Festphasenkartusche gegeben. Die Differenz zwischen dem Proben-AOX vor und nach dem Adsorptionsschritt ist die entsprechende AOX-Adsorption der erprobten Festphasen, die Ergebnisse sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: AOX-Adsorption an diversen Festphasen

Material	Hersteller	AOX vorher [µg/L]	AOX im Filtrat [µg/L]	AOX-Adsorption [%]
C18 polarplus	Baker	173	111	36
C18 endcapped	Baker	157	107	32
LiChrolut EN	Merck	106	95	8
Empore C18	Varian	80	70	13
Empore SCB	Varian	80	56	30

Im Vergleich zur DIN-AOX-Methode fällt die Adsorption des AOX mittels Festphasenextraktion extrem gering aus. Es wurden je nach verwendetem Material lediglich 8-36 % des AOX adsorbiert. Die in der Probenaufbereitung der organischen Spurenanalytik meistverwendeten C_{18}-Phasen erzielten als Kartuschen der Firma Baker nur 32 - 36 % Adsorption, in Gestalt von Extraktionsscheiben der Firma Varian sogar nur 13 %. Die speziell für die Adsorption von Verbindungen mit einem π-Elektronensystem entwickelten Festphasen auf Styroldivinylbenzol-Basis erzielten Adsorptionsraten von 30 % als Extraktionsscheiben von Varian und nur 8 % als Extraktionskartuschen von Merck.

Für eine Isolierung des AOX aus matrixreichen Grundwasserproben sind diese Festphasen aufgrund des geringen Adsorptionsvermögens nicht geeignet.

7.4 Extraktion mittels Amberlite XAD-Harzen

Die Adsorberharze Amberlite XAD-2, XAD-4 und XAD-8 werden als Alternative zur Adsorption an Aktivkohle verwendet (***145***). Insbesondere bei der Anreicherung salzbeladener Proben sind XAD-Harze der Aktivkohle gegenüber im Vorteil (***146 / 147***). XAD-Harze werden auch in der Huminstoffanalytik (***148 / 149 / 150).*** vielfach erfolgreich eingesetzt. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Parameter der Adsorberharze Amberlite XAD-2, XAD-4 und XAD-8 sind in Tabelle 17 wiedergegeben (***112*** / ***151 / 152).***

Tabelle 17: Spezifika der Adsorberharze Amberlite XAD-2, XAD-4 und XAD-8

Harz	Material	Polarität	Porengröße	Oberfläche	Vernetzungsgrad
XAD-2	Styroldivinylbenzol	unpolar	900 nm	3oo m²/g	mittel
XAD-4	Styroldivinylbenzol	unpolar	500 nm	725 m²/g	hoch
XAD-8	Acrylester	leicht polar	2500 nm	250 m²/g	niedrig

Die Harze unterscheiden sich voneinander hinsichtlich ihrer Polarität, der Porengröße, der spezifischen Oberfläche sowie dem Quervernetzungsgrad. XAD-4 besitzt eine deutlich geringere Porengröße, eine kleinere spezifische Oberfläche und einen sehr viel höheren Vernetzungsgrad als XAD-2. XAD-8 besteht aus Acrylester, welcher polarer ist als das für XAD-2 und XAD-4 verwendete Styroldivinylbenzolpolymer. XAD-8 besitzt unter den verwendeten Harzen die größten Poren und die geringste spezifische Oberfläche.

Für die Spurenanalytik ist die Reinheit der XAD-Harze bei weitem nicht ausreichend. Die Harze müssen deshalb aufbereitet werden. Die Reinigung erfolgt in Anlehnung an das von Junk et. al. entwickelte Verfahren zur Reinigung von XAD-Harzen (***153***). Das Harz wird in einem Becherglas mit Natronlauge wiederholt aufgeschlämmt, der Überstand wird abdekantiert, bis der Überstand klar ist. Der Vorgang wird mit Methanol wiederholt. Ziel ist die Entfernung von Harzbruchstücken zur Erlangung einer einheitlichen Korngrößenverteilung von 40-60 mesh. Das vorbehandelte Harz wird nachfolgend jeweils 12 Stunden mit Methanol, Acetonitril und Diethylether im Soxhlet-Extraktor gereinigt. Die Aufbewahrung des gereinigten Harzes erfolgt unter Methanol.

Die Adsorptionsrate, angegeben in Prozent, ist derjenige Anteil des AOX, der an das Harz bzw. den Ionentauscher adsorbiert. Sie wird bestimmt durch die Differenz des AOX in der Probe vor respektive nach dem Adsorptionsschritt. Die AOX-Adsorptionsraten der Adsorberharze Amberlite XAD-2, XAD-4 und XAD-8 wurden unter definierten Bedingungen ermittelt: Jeweils 1 L der wie zur AOX-Bestimmung nach DIN 38409 konservierten und homogenisierten Probe wurde durch mit 3 g XAD-Harz befüllte Glassäulen (Innendurchmesser 0,6 cm) gegeben. Die Fließgeschwindigkeit betrug 1L/h.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammen mit den Standardabweichungen aufgetragen.

Tabelle 18: AOX-Adsorption an XAD-Harze

Adsorptionsmittel	AOX adsorbiert	Standardabweichung
XAD-2	52 %	7,1 %
XAD-4	57 %	1,4 %
XAD-8	55 %	2,9 %

Die Adsorptionsrate des AOX an XAD betrug bei nur geringfügigen Unterschieden von Harz zu Harz 52-57 %. Die Standardabweichung war bei XAD-4 und XAD-8 mit 1-3 % sehr gering, bei XAD-2 mit 7 % deutlich höher. Die drei Harze unterscheiden sich im Hinblick auf das Adsorptionsvermögen kaum.

Zur vollständigen Isolierung des AOX aus den untersuchten Grundwasserproben ist auch die Adsorption an XAD mit Adsorptionsraten zwischen 52 % und 57 % nicht ausreichend.

7.5 Extraktion mittels Anionenaustauscher

Auch Anionentauscher werden in der Huminstoffadsorption eingesetzt. In der Trinkwasseraufbereitung kommen alternativ zur Aktivkohlefiltration auch Anionentauscher zum Einsatz (***154***). Die Vorteile der Anionentauscher gegenüber der Aktivkohle liegen in der höheren Kapazität und geringeren Schwierigkeiten bezüglich des Durchbruchsverhaltens bei hochkonzentrierter organischer Matrix, sowie in der problemlosen Regenerierbarkeit.

Hinsichtlich ihrer Eignung geprüft wurden der stark basische Anionentauscher SAC von Merck sowie der auf Phenolharz basierende makroporöse und schwach anionische Anionentauscher Duolite A-7 von Amberlite. Die Materialien wurden mit Methanol, Acetonitril und Diethylether im Soxhlet-Extraktor gereinigt und bis zur Verwendung unter destilliertem Wasser aufbewahrt. Die Anionentauscher wurden vor der Adsorption mit 10 Säulenvolumina einmolarer Salpetersäure, 5 Säulenvolumina Wasser, 5 Säulenvolumina einmolarer NaOH (Merck SAC) beziehungsweise dreimolarer Ammoniaklösung (Duolite A-7) konditioniert und mit Wasser neutral gewaschen. Die Adsorption erfolgte analog zum Verfahren der Adsorption an XAD-Harze.

Die Ergebnisse der AOX-Adsorption an Anionentauscher sind in Tabelle 19 dokumentiert.

Tabelle 19: AOX-Adsorption an Anionentauschern

Anionenaustauscher	AOX vorher	AOX nachher	Adsorptionsrate
Merck SAC	95	23	77 %
Duolite A-7	95	11	88 %

Mittels Anionentauscher lässt sich der überwiegende Teil des AOX aus den untersuchten Gewässerproben isolieren. Die Adsorptionsraten des AOX an Anionentauscher lagen in den Versuchen bei 77 % für den stark basischen Anionenaustauscher der Firma Merck und bei 88 % bei dem schwach anionischen, makroporen Duolite A-7.

7.6 Gezielte Desorption des AOX

Zur Isolierung des AOX ist nicht allein die Adsorption aus der Wasserprobe an die Festphasen entscheidend, sondern im zweiten Schritt ebenso die Desorption. Nur eine vollständige Desorption des AOX von der Festphase ermöglicht eine weitere Untersuchung des Isolates.

Die Desorption der AOX-Komponenten erfolgt in zwei Schritten mit je 10 mL 0,1 molarer Natronlauge und nachfolgend je 10 mL Methanol bei einer Einwirkzeit des Elutionsmittels von jeweils 10 Minuten. Probenreste werden durch Nachwaschen mit destilliertem Wasser eluiert und zur jeweiligen Fraktion hinzugefügt. Der Anionentauscher wird mit einmolarer Natronlauge eluiert. Zur AOX-Bestimmung wird die methanolische Fraktion am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Eluate werden mit destilliertem Wasser aufgefüllt und auf pH 2 eingestellt.

Die Desorptionsrate, ausgedrückt in Prozent, ist der Anteil des an das Harz oder den Ionentauscher adsorbierten AOX, der mit dem betreffenden Elutionsmittel desorbiert wird. Die Desorptionsrate wird bestimmt durch den Anteil des AOX im Eluat vom AOX des Adsorbats. Der AOX des Adsorbats wird dabei gleich 100 % gesetzt. Die Desorptionsraten sind in Tabelle 20 für XAD als Gesamtdesorptionen, d. h. als Summe aus dem basischen und dem methanolischen Eluat, sowie als Teilsummen angegeben.

Tabelle 20: AOX-Desorptionsraten

erprobtes Adsorptionsmittel	Gesamt-Desorptionsrate	Standard-abweichung	Desorption mit NaOH	Desorption mit Methanol
XAD-2	98 %	17,0 %	72 %	26 %
XAD-4	88 %	40,3 %	62 %	26 %
XAD-8	107 %	21,2 %	68 %	39 %
Duolite A-7	88 %	14,8 %	88 %	-

Die Desorption des AOX vom XAD-Harz verlief je nach verwendetem Harz unterschiedlich. XAD-2 und XAD-8 gaben den adsorbierten AOX zu 98 bzw. 107 % wieder ab, XAD-4 dagegen nur zu 88 %. Die Standardabweichungen der Desorption sind für alle Harze relativ hoch. In jedem Fall zu hoch ist die Standardabweichung mit 40 % für XAD-4.

Zwei Drittel des an XAD-Harze adsorbierten AOX eluieren problemlos mit verdünnter Natronlauge. Somit handelt es sich bei diesen Komponenten um Verbindungen anionischer Natur. Der verbliebene adsorbierte AOX desorbiert vollständig mit Methanol, hat demnach leicht polaren Charakter - sonst würden die entsprechenden Verbindungen nur durch ausgesprochen unpolare Eluenten wie Hexan desorbieren.

Das leicht polare XAD-8 weist einen höheren AOX-Anteil in der Methanolfraktion als die unpolaren Harze XAD-2 und XAD-4 auf. Auch ist die Gesamtwiederfindung bei XAD-8 etwas höher. Aufgrund des großen Porenvolumens kann XAD-8 bevorzugt Makromoleküle adsorbieren. Daraus lässt sich ableiten, dass der Anteil großer Moleküle insbesondere in der Methanolfraktion eluiert.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Desorbierbarkeit der adsorbierten AOX-Bestandteile von der verwendeten Festphase werden mit XAD-8 erzielt. Bei XAD-8 treten die geringsten Schwankungen sowohl bei der Adsorption als auch bei der Desorption auf. Die hervorragende Extraktionseigenschaft des Anionentauschers wird durch die weniger exzellente Desorbierbarkeit etwas relativiert: die Desorption des AOX vom Anionentauscher gelingt zu durchschnittlich 88 % bei einer Standardabweichung von 15 %.

8 Zusammensetzung des AOX

Die Untersuchungen hinsichtlich der Zusammensetzung des AOX wurden anhand von Realproben - Grundwasserproben der Probenahmestelle GW 8 im Lingener Untersuchungsgebiet - durchgeführt. Diese im Rahmen der Begleitforschungen zum ökologisch orientierten Rückbau des Naturraumes Schillingmanngraben/Brögberner Teiche (vergl. 3.2) eingerichtete Probenahmestelle weist kontinuierlich AOX-Messwerte um 100 µg/L auf (***4***).

8.1 Der analytische Trennungsgang zur AOX-Differenzierung

Es gibt kein Analyseverfahren, welches organische Halogenverbindungen aufgrund der R-X-Bindung detektiert, ohne das Molekül zu zerstören. Ebensowenig ist es möglich, die Probenanreicherung auf Verbindungen mit halogenorganischen Bindungen zu beschränken. Eine Identifizierung des AOX ist, wie in Kapitel 5.3 erläutert wurde, letztlich nur zu erreichen, wenn jeder Einzelstoff mit einer C-X-Bindung einzeln identifiziert und quantifiziert wird. Der technische Aufwand dafür ist enorm. Für die Identifikation des AOX in den Grundwasserproben wurde deshalb der Weg der Gruppenidentifizierung gewählt.

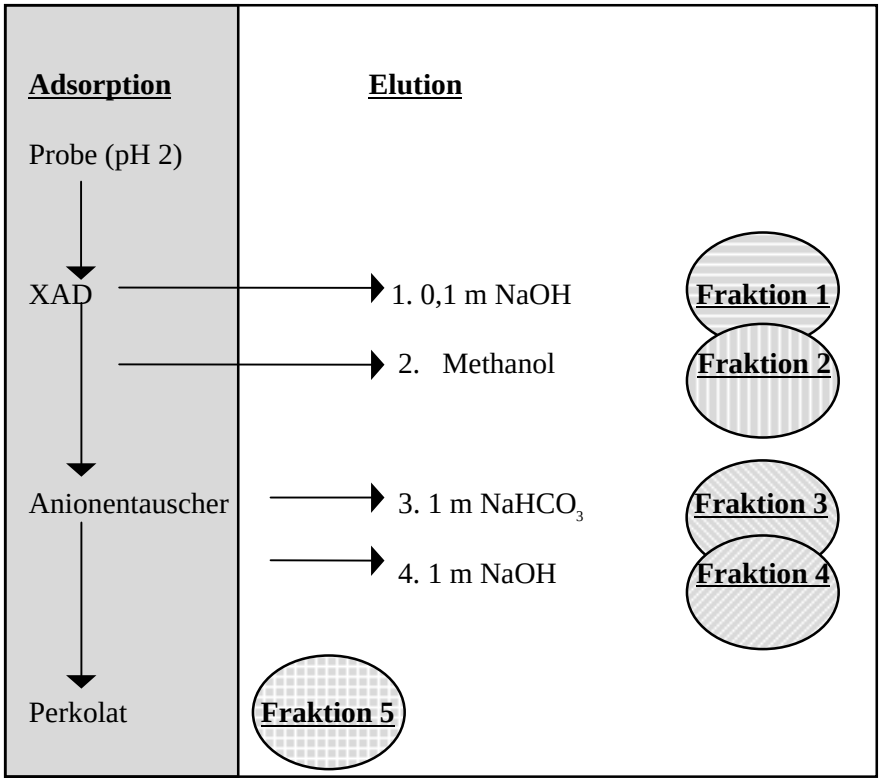
Ein operationell definiertes Trennverfahren ermöglicht die Zuordnung der AOX-Komponenten zu bestimmten Fraktionen mit gemeinsamen Eigenschaften - es ist gleichermaßen ein analytischer Trennungsgang der organischen Spurenanalytik. Die operationelle Fraktionierung wurde einerseits auf Basis von Säure-Base-Verhalten und Polarität der den AOX-verursachenden Verbindungen, und andererseits auf Basis der Molekülgrößenunterschiede vorgenommen.

8.1.1 Präparative Fraktionierung des AOX

Wie die Vorversuche ergeben hatten, lassen sich Anionentauscher und XAD-Harze gut zur gezielten Adsorption des AOX in Umweltwasserproben nutzen. Neben der guten Desorptionseigenschaften dieser Festphasenmatrices sprechen die großen Probenvolumina, die damit bearbeitet werden können, für diese Harze.

Der Trennungsgang basiert auf der schrittweisen Adsorption der Probe zunächst an Amberlite XAD-8 und nachgeschaltet an den Anionentauscher Duolite A-7. Das Fraktionierungsschema wird in Abbildung 5 gezeigt.

Abbildung 5: Schema der AOX-Fraktionierung



Im ersten Schritt wird die mit Salpetersäure konservierte Probe drucklos über eine mit dem Adsorberharz XAD-8 beschickte Säule gegeben. Das Perkolat dieser ersten Adsorption wird im zweiten Schritt ebenfalls drucklos über eine zweite mit dem Anionentauscher Duolite A7 gefüllte Säule gegeben. Substanzen, die weder an XAD noch an den Anionentauscher adsorbieren, verbleiben im Perkolat. Von den Sorbentien werden die adsorbierten Verbindungen in jeweils zwei Schritten desorbiert: vom XAD wird nacheinander mit 0,1 molarer Natronlauge und mit Methanol eluiert, vom Anionentauscher zunächst mit einmolarer Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nachfolgend mit einmolarer Natronlauge.

8.1.2 Beschreibung der operationell definierten Fraktionen

Die einzelnen Fraktionen werden entsprechend ihres Verhaltens gegenüber unterschiedlicher Matrices benannt. An dieser Stelle werden die Begriffe hydrophil und hydrophob zur Charakterisierung der Fraktionen eingeführt. Diese Begriffe werden stets in Anführungszeichen geschrieben, da es sich um relative Eigenschaften handelt. Im Hinblick auf die vorgenommenen Unterscheidungen sind die einen Verbindungen eher hydrophil, weil sie nicht an XAD adsorbieren, und sind die anderen Verbindungen eher hydrophob, da sie unter den gegebenen Bedingungen an XAD adsorbieren.

⇒ Verbindungen, die an die XAD-Harze adsorbieren, werden zur Unterscheidung *„hydrophobe" Verbindungen* genannt.

– AOX-Komponenten, die vom XAD-Harz mit Natronlauge eluieren, *werden „hydrophobe" Säuren* genannt.

– Die Gruppe der vom XAD-Harz mit Methanol eluierten AOX-Komponenten sind die *„hydrophoben" Neutralen.*

⇒ *„Hydrophile Säuren"* sind die Verbindungen, die an XAD nicht adsorbieren, dagegen vom Anionentauscher aber zurückgehalten werden.

– Verbindungen, die vom Anionentauscher mit schwacher Säure eluieren, werden *„hydrophile starke Säuren"* genannt.

– Verbindungen, die vom Anionentauscher mit Natronlauge eluieren, werden *„hydrophile schwache Säuren"* genannt.

⇒ Verbindungen, die auch vom Anionentauscher nicht adsorbiert werden, werden zur Gruppe der *„hydrophilen" Basen und Amphoteren* gerechnet.

In Tabelle 21 ist die Charakteristik der AOX-Verbindungsgruppen entsprechend der Fraktionierung nach Abbildung 5 angegeben, beispielhafte Substanzen beziehungsweise Substanzgruppen für die einzelnen Fraktionen sind in Tabelle 22 aufgezählt.

Tabelle 21: präparative Fraktionierung des AOX

Fraktion	Adsorption	Desorption	Charakteristik
1	XAD-8	0,1 m NaOH	„hydrophobe“ Säuren
2	XAD-8	Methanol	„hydrophobe“ Neutrale, Basen und Amphotere
3	Duolite A-7	1 m $NaHCO_3$	„hydrophile“ starke Säuren
4	Duolite A-7	1 m NaOH	„hydrophile“ schwache Säuren
5	Perkolat	nicht extrahierbar	„hydrophile“ Basen und Amphotere

Tabelle 22: Beispielsubstanzen für die Fraktionen der Wasserinhaltsstoffe

Fraktion	Charakteristik der Fraktion	Beispielsubstanzen
1	„hydrophobe“ Anionen	Huminstoffe, Fettsäuren
2	„hydrophobe“ Neutrale, Amphotere und Basen	Huminstoffe, Proteine, Polysaccharide
3	„hydrophile“ starke Anionen	Carbonsäuren
4	„hydrophile“ schwache Anionen	Phenole
5	„hydrophile“ Amphotere, Neutrale und Basen	Aminosäuren, Amine, Heterocyclen, Alkohole

8.1.3 Anwendung des AOX-Trennungsganges

Zur Adsorption wurden 10 L des mit Salpetersäure konservierten Grundwassers mit einem Fluss von 15 Bettvolumina pro Stunde drucklos über die XAD-Säule gegeben. Das Filtrat der XAD-Adsorption wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 9 Bettvolumina pro Stunde drucklos über die Säule gegeben.

Die Desorption erfolgte unter den bei den Vorversuchen beschriebenen Bedingungen. Die Elution des XAD-Harzes erfolgte nacheinander jeweils in zwei Schritten mit zunächst 120 mL 0,1 molarer Natronlauge (pH 13) und 60 mL Methanol (Riedel, Pestanal-Qualität) bei einer Fließgeschwindigkeit von 3 Bettvol./h. Die Elution des Anionentauschers erfolgte in zwei Schritten zunächst mit 400 mL einmolarer Natriumhydrogencarbonatlösung (pH 8) und nachfolgend mit 400 mL einmolarer Natronlauge (pH 14).

Zur AOX-Bestimmung wurde die Methanolfraktion am Rotationsverdampfer eingeengt und ein Teil der eingeengten Methanolfraktion mit destilliertem Wasser verdünnt und angesäuert. Die basischen Eluate wurden für die AOX-Bestimmung angesäuert.

Die Fraktionierung lieferte für unterschiedliche Probenahmedaten variierende AOX-Verteilungen. Die Spannbreite der AOX-Verteilung innerhalb der Fraktionen ist in Tabelle 23 angegeben.

Tabelle 23: AOX-Verteilung nach der Fraktionierung

Adsorption	AOX-Anteil	Fraktion	AOX-Anteil
Amberlite XAD-8	31-53 %	1. „hydrophobe“ Anionen	16-31 %
		2. „hydrophobe“ Neutrale, Basen, Amphotere	15-23 %
Duolite A-7	30-55%	3. „hydrophile“ starke Säuren	15-24 %
		4. „hydrophile“ schwache Säuren	15-31 %
nicht adsorbiert	10-24 %	5. „hydrophile“ Basen, Amphotere	10-24 %

Die Spannbreiten der AOX-Anteile je Fraktion variierten stark. Diese Variationen beschränken sich bei genauerer Hinsicht auf eine Verschiebung zwischen den Fraktionen „hydrophobe“ und „hydrophile“ Säuren. Es gibt zwei mögliche Erklärungen dafür. Zum einen mögen Trennprobleme eine Rolle spielen: wenn die Adsorption der „hydrophoben“ Anionen an XAD nicht vollständig durchgeführt wird, adsorbieren diese, wie die Vorversuche zeigten, an den Anionentauscher und finden sich in der Fraktion der „hydrophilen“ Säuren wieder. Zum anderen kann die Ursache für die breiten Fraktionsvariationen in der Probe liegen: in den Grundwasserproben unterschiedlicher Probenahmedaten mögen unterschiedlich hohe Anteile „hydrophiler“ und „hydrophober“ Säuren enthalten sein.

8.2 Bestimmung der Molekülgrößen des AOX

Eine Trennung der AOX-Komponenten nach Molekülgröße liefert Aufschluss über denjenigen Anteil der AOX-Komponenten, die als Einzelsubstanzen isoliert vorliegen. Die Molmasse von Pestiziden, PCB und anderen umweltrelevanten organischen Halogenverbindungen beträgt im allgemeinen weniger als 500 g/mol. Makromoleküle, in die halogenorganische Verbindungen eingebaut sind, oder an die organische Halogenverbindungen adsorbiert sind, haben dagegen weit

aus höhere Molmassen. Insbesondere an Huminstoffkomplexe gebundene AOX-Komponenten haben Molmassen von 1000 g/mol und mehr.

Die gängigste Methode zur Trennung eines Substanzgemisches aufgrund der Grösse der Moleküle ist die Gelfiltration oder Gelpermeationschromatographie (GPC). Die Gelfiltration arbeitet nach dem Prinzip des Molekülausschlusses. Moleküle, deren Volumen oberhalb des gelspezifischen Ausschlussvolumens liegt, eluieren mit der Lösemittelfront. Kleinere Moleküle diffundieren in das Gel hinein, legen infolgedessen eine längere Elutionsstrecke zurück, und werden somit zurückgehalten (***155)***. Die GPC wird auch zum Ausschluss von Huminstoffen im Rahmen der Aufbereitung belasteter Bodenproben in der PCB-Analytik eingesetzt (***156***). Es gibt Gele und Verfahren für eine Gelfiltration im wässrigen Milieu, und es werden Verfahrensweisen in organischer Matrix angewendet.

8.2.1 Auswahl der Trennbedingungen

Die GPC unterscheidet nach Molekülgröße und wird durch adsorptive Wechselwirkungen mit der Gelmatrix beeinflusst. Ein Problem bei der Gelfiltration stellen die Adsorptionseffekte dar. Jede Verbindung unterliegt spezifischen Adsorptionseffekten, so dass es unmöglich ist, die Adsorptionseffekte für alle funktionellen Gruppen zu unterbinden. Die Wechselwirkungen der Huminstoffe mit der Gelmatrix können durch das Schaffen eines basischen Milieus minimiert werden (***157 / 158 / 159***). Bei der Verwendung von destilliertem Wasser als Eluent wird die beste Trennung eines Gemisches in Einzelkomponenten erzielt, jedoch treten dann insbesondere für Huminstoffe und andere aromatische Verbindungen starke Wechselwirkungen mit der Gelmatrix auf. Eine Elektrolyt-Zugabe verringert diese Adsorptionseffekte (***160***). Die Gelfiltration wurde daher über Sephadex G 25 bei pH 12 mit 0,025 molarem Natriumsulfat in 0,025 molarer Natronlauge als Laufmittel vollzogen.

Um die organische Matrix an der richtigen Stelle zu trennen, ist eine definierte, bekannte Substanz nötig, der die Grenze zwischen einzelnen Molekülen und aggregierten Substanzen sowie Makromolekülen anzeigt, und welche von Größe, Molgewicht und Struktur her einen Schnittpunkt zwischen isolierten und makromolekularen Verbindungen darstellen kann. Die Wahl fiel auf Adenosintriphosphat (ATP) mit einer Molmasse von 551 g/mol als Filtrationsstandard. Aufgrund der Vielzahl von funktionellen Gruppen (Aminogruppe, Hydroxyfunktionen, π-Elektronensystem und anionisch) und aufgrund seiner Größe ist ATP eine Verbindung, die ein breites Spektrum von

Wasserinhaltsstoffen repräsentiert. Als zweiter Filtrationsstandard wurde 2,4 Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), welches als niedermolekulare Verbindung starke anionische Wechselwirkungen eingeht, eingesetzt.

Die Fraktionierung wurde photometrisch bei Wellenlängen von 254 nm (Huminstoffe, ATP) und 230 nm (2,4-D) verfolgt. Moleküle, die mit ATP oder schneller eluieren, finden sich in der makromolekularen Gruppe, Moleküle mit einer erhöhten Elutionszeit finden sich in der Fraktion der isolierten Verbindungen. Die Retentionszeiten für die unterschiedlichen Standardsubstanzen sind in Tabelle 24 wiedergegeben.

Tabelle 24: Retentionszeiten der Gelfiltration

Standardsubstanz	Molmasse	Konzentration	Retentionszeit	Detektions-Wellenlänge
Humussäure		100 mg/L	16 min	254 nm
ATP	551 g/mol	100 mg/L	18 min	254 nm
2,4-D	221 g/mol	100 mg/L	26 min	230 nm

Die Laufzeit von ATP unterscheidet sich nur relativ gering von der der Humussäure. Dagegen ist die Retentionszeit von 2,4-D deutlich länger. So wird mit einem Fraktionsschritt der Gelfiltration bei 18 min die erzielte Fraktionierung in einzelne Verbindungen einerseits und aggregierte Verbindungen beziehungsweise Makromoleküle andererseits vollzogen.

8.2.2 Durchführung der Gelfiltration

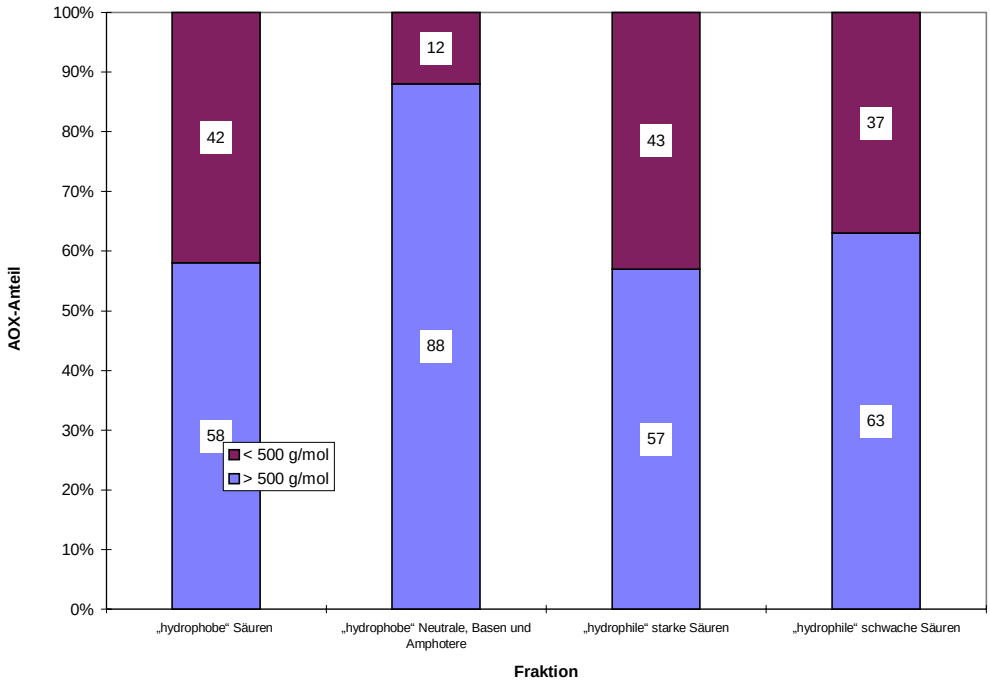
Die einzelnen Fraktionen aus der Adsorption entsprechend Kapitel 8.1 wurden auf jeweils 10 mL am Rotationsverdampfer schonend eingeengt, auf pH 12 eingestellt und über die Gelsäule gegeben. Nach der Gelfiltration wurden die Fraktionen mit bidestilliertem Wasser verdünnt und auf pH 2 eingestellt, es folgte die AOX-Bestimmung. Die Ergebnisse der Trennung sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25: Molekülgrößenverteilung des AOX

Fraktion	Charakteristik	> 500 g/mol (%)	< 500 g/mol (%)	Wiederfindung (%)
1	„hydrophobe“ Säuren	58	42	97
2	„hydrophobe“ Neutrale, Basen und Amphotere	88	12	87
3	„hydrophile“ starke Säuren	57	43	79
4	„hydrophile“ schwache Säuren	63	37	95
5	„hydrophile“ Basen und Amphotere	keine Differenzierung nach Molekülgröße möglich		

Eine Fraktionierung des Perkolats im Hinblick auf die Verteilung des AOX nach Molekülgrößen ist aufgrund der Tatsache, dass sich die betreffenden Verbindungen nicht extrahieren lassen, nicht möglich gewesen. Die Ergebnisse sind in Diagramm 7 nochmals verdeutlicht.

Diagramm 7: Molekülgrößenverteilung des AOX innerhalb der Fraktionen



Das Ergebnis zeigt: in allen Fraktionen überwiegen die „großen“ Moleküle. Isolierte Verbindungen machen den geringeren Anteil des AOX aus. Je nach Fraktion sind die Molekülgrößen des AOX unterschiedlich verteilt: Die Fraktionen 1 („hydrophobe“ Säuren), 3 („hydrophile“ starke Säuren) und 4 („hydrophile“ schwache Säuren) weisen für etwa 60 % des AOX Verbindungen

aus, die schneller eluieren als ATP. Damit werden 60 % des AOX den „großen“ beziehungsweise matrixgebundenen Verbindungen zugerechnet. In der Fraktion 2 („hydrophobe“ Neutrale und Basen) besteht mit 88 % der weitaus überwiegende Teil des AOX aus „großen“ Molekülen.

8.3 Gesamtfraktionierung des AOX im Grundwasser

Die Ergebnisse der Fraktionierung einer Grundwasserprobe vom Juni 1996 nach Azidität und Polarität, kombiniert mit der nachfolgend durchgeführten Gelfiltration, führten zur Gesamtaufschlüsselung des AOX. In Tabelle 26 ist die Verteilung des AOX auf die neun verschiedenen Fraktionen angegeben.

Tabelle 26: „Große“ und „kleine“ AOX-Komponenten im Grundwasser

Fraktion	Charakteristik	Molekül	Anteil am Gesamt-AOX
1 a	„hydrophobe“ Säuren	„groß“	18 %
2 a	„hydrophobe“ Neutrale, Basen und Amphotere	„groß“	20 %
3 a	„hydrophile“ starke Säuren	„groß“	9 %
4 a	„hydrophile“ schwache Säuren	„groß“	10 %
Summe			57 %
1 b	„hydrophobe“ Säuren	„klein“	13 %
2 b	„hydrophobe“ Neutrale, Basen und Amphotere	„klein“	3 %
3 b	„hydrophile“ starke Säuren	„klein“	6 %
4 b	„hydrophile“ schwache Säuren	„klein“	6 %
Summe			28 %
5	„hydrophile“ Basen und Amphotere	alle	15 %

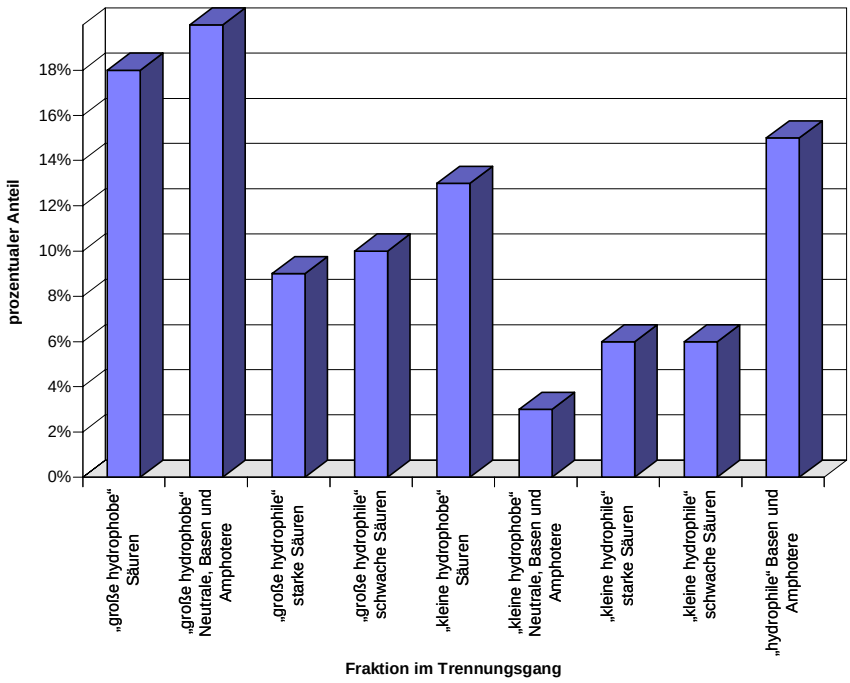
Insgesamt 28 % des AOX liegen in Form isolierter Verbindungen vor, und 57 % des AOX liegen in der Fraktion der „großen“ Verbindungen, der aggregierten oder Makromoleküle vor. 15 % der AOX-Komponenten lassen sich aufgrund der analytischen Randbedingungen nicht zuordnen. Ein überwiegender Teil der halogenorganischen Substanzen ist demzufolge entweder komplex gebunden oder liegt als Makromolekül vor.

Die Fraktionen 1, 3 und 4 beinhalten anionische Komponenten des AOX. Diese machen zusammengenommen 62 % des AOX aus. Der AOX des untersuchten Grundwasser besteht also überwiegend aus anionischen größeren Molekülen, Komplexen und Aggregaten.

Der geringste Anteil des AOX wird in der Fraktion 2b gefunden: lediglich 3 % des Gesamt-AOX finden sich in der Fraktion „hydrophobe“ Neutrale, Basen und Amphotere „kleiner“ ATP. Dieses sind diejenigen Verbindungen, welche aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften mittels herkömmlicher Probenaufbereitung und üblicher Nachweismethoden noch am ehesten nachgewiesen werden können. 88 % der halogenorganischen Verbindungen der Fraktion „hydrophobe“ Neutrale, Basen und Amphotere bestehen aus „großen“ Molekülen und entziehen sich dem analytischen Einzelstoffnachweis.

Die jeweiligen Anteile des AOX an den Fraktionen des Trennungsganges sind in Diagramm 8 noch einmal verdeutlicht.

Diagramm 8: Die Verteilung des AOX auf die Fraktionen des Trennungsganges



9 Herkunft und Verbleib des AOX

Gegenstand der im folgenden beschriebenen Forschungsergebnisse ist zum einen der luftbürtige Eintrag von AOX-Komponenten mit dem Niederschlag. Zum anderen wurde überprüft, in welchem Ausmaß der AOX im Grundwasser durch bodenbürtig fixierte Organohalogenverbindungen verursacht wird. Zur Feststellung der Dynamik AOX-verursachender Substanzen im Boden-Wasser-Gefüge wurde mittels Elutions- und Adsorptionsversuchen der Übergang zwischen Wasser und verschiedenen Böden untersucht.

9.1 AOX im Niederschlag

Die Untersuchungen des Niederschlages wurden an Niederschlägen der näheren Umgebung des in Kapitel 3.2 beschriebenen Untersuchungsgebiets im Niedersächsischen Emsland (***4***) durchgeführt. Die Niederschlagssammler wurden vorwiegend in landwirtschaftlich genutztem Gebiet aufgestellt, zwei der Niederschlagssammler standen im Stadtgebiet, einer auf dem Gelände der Lingener Kläranlage. Die Standorte der Niederschlagssammler repräsentieren einen Querschnitt der Flächennutzung im Niedersächsischen Emsland.

Die Beprobung des Niederschlags erfolgte in Anlehnung an die VDI-Norm 2119 zur Messung partikelförmiger Niederschläge (***161 / 162***). Als Niederschlagssammler dienten Braunglasflaschen mit aufgesetztem Glastrichter mit einem Durchmesser von 14,5 cm, montiert auf Ständern von 1,5 m Höhe. Die Niederschlagssammler wurden an geeigneten Standorten aufgestellt und in vierwöchigem Rhythmus beprobt. Die Gesamtimmission an AOX wurde als Bulk-Deposition gesammelt. Nach Erfassen der Probenahmebedingungen und Feststellen der jeweiligen Niederschlagsmengen wurden die Niederschlagsproben unter Zusatz von Salpetersäure in Braunglasflaschen gefüllt und bis zur Analyse luftdicht bei 4°C gelagert.

Die Ergebnisse der AOX-Messungen im Niederschlag von Dezember 1992 bis September 1994 sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: AOX-Ergebnisse der Niederschlagsmessungen

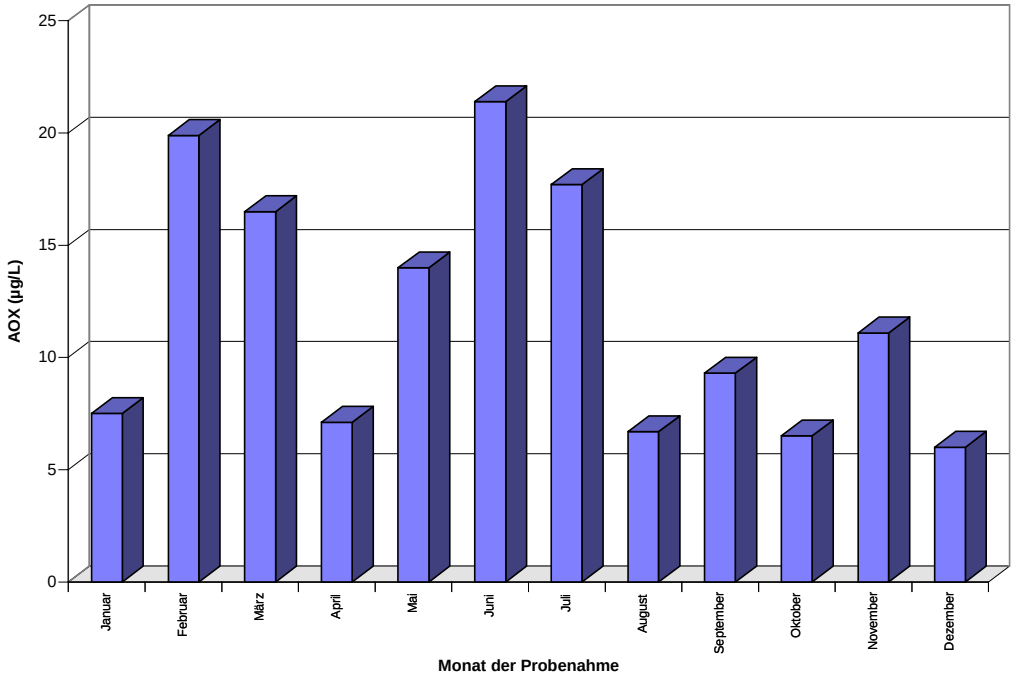
Monat	Probenzahl	positive Befunde (%)	Mittelwert (µg/L)	Höchstwert (µg/L)
14.01.1993	10	20	17	24
04.02.1993	5	40	23	26
04.03.1993	10	90	21	33
05.04.1993	10	50	22	31
04.05.1993	8	13	15	15
01.06.1993	7	71	16	28
29.06.1993	7	100	22	35
27.07.1993	10	70	23	40
24.08.1993	10	10	11	11
21.09.1993	9	56	14	17
26.10.1993	10	40	21	50
30.11.1993	3	67	12	12
01.02.1994	3	0	0	0
07.03.1994	2	100	21	24
24.03.1994	2	50	12	12
19.04.1994	2	100	29	31
23.06.1994	3	33	27	27
19.07.1994	3	100	44	52
16.08.1994	3	100	35	53
13.09.1994	3	67	11	12
alle Proben	128	52	18	53

In 52 % der Proben wurde ein AOX-Gehalt oberhalb der Nachweisgrenze von 10 µg/L gemessen. Der durchschnittliche AOX-Messwert dieser Proben lag bei 18 µg/L. Die höchsten im Niederschlag festgestellten AOX-Messwerte betrugen 40 µg/L (Juli 1993), 50 µg/L (Oktober 1993), 52 µg/L (Juli 1994) und 53 µg/L (August 1994). Entsprechend der Güteklassen-Einteilung der LAWA (Tabelle 1) für den AOX-Gehalt von Oberflächenwasserproben müssen diese hohen Messwerte im Niederschlag als deutlich belastet eingestuft werden.

Zur Bewertung der Dynamik des AOX im Jahresverlauf wurden die Mittelwerte aus den im Jahr 1993 ermittelten Messwerten herangezogen. Niederschlagsproben, deren AOX-Messwert unterhalb der Nachweisgrenze von 10 µg/L liegt, wurden mit jeweils 5 µg/L in die Mittelwertberech-

nung einbezogen. Der so ermittelte Niederschlags-AOX im Jahresverlauf ist in Diagramm 9 grafisch in Form von Balken dargestellt.

Diagramm 9: Jahresverlauf des AOX im Niederschlag



In den Monaten Februar und März, den Monaten Mai bis Juli und im November gesammelte Niederschläge wiesen durchschnittliche AOX-Befunde oberhalb der Nachweisgrenze von 10 µg/L auf. In den Monaten Januar und April, den Monaten sowie August bis Oktober sowie im Dezember lag der durchschnittlich im Niederschlag gemessene AOX darunter. Demnach besteht eine jahreszeitliche Abhängigkeit des AOX-Gehalts im Niederschlag: während der Wachstumsperiode sind die AOX-Gehalte höher als im Winterhalbjahr.

Herausfallend ist allerdings die Probe vom April 1993, in der die AOX-Messwerte im Niederschlag in allen Proben auffallend niedrig waren. Dieses Phänomen hat seine Ursache entweder in einem geringen AOX-Gehalt im Niederschlag, oder in probenahmetechnischen Problemen infolge starker Veralgung der Probenahmegefäße.

9.2 AOX-Immissionen

Der mit dem Niederschlag eingetragene AOX pro Hektar und Jahr ist definiert als die AOX-Immission. Diese ist die wichtigste Vergleichsgröße für die Betrachtung der Herkunft des AOX innerhalb der Umweltmedien.

Grundlage für die Berechnung der AOX-Immissionen ist die Annahme, dass Niederschlagswasser und AOX-Komponenten während des Beprobungszeitraum in gleichem Maße verdunsten. Durch diese Annahme wird das dynamische Gleichgewicht zwischen Deposition und Evaporation von organischen Spurenstoffen zwischen Oberflächen und der Atmosphäre berücksichtigt.

Die AOX-Immission ergibt sich aus der Multiplikation der AOX-Messwerte mit den vor Ort registrierten Niederschlägen und wird in g/ha angegeben. AOX-Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze von 10 µg/L wurden bei der Berechnung mit einem Durchschnittswert von 5 µg/L berücksichtigt. Berücksichtigt wurden die Messungen von Dezember 1992 bis November 1993. Vereinzelt nicht aufgenommene Niederschlagshöhen wurden durch die entsprechenden Angaben der Wetterstation Lingen (***163 / 164***) ergänzt. Die Durchschnittswerte der AOX-Immissionen sind zusammen mit den Durchschnittswerten der AOX-Messungen und der Niederschlagshöhen einander in Tabelle 28 gegenüber gestellt.

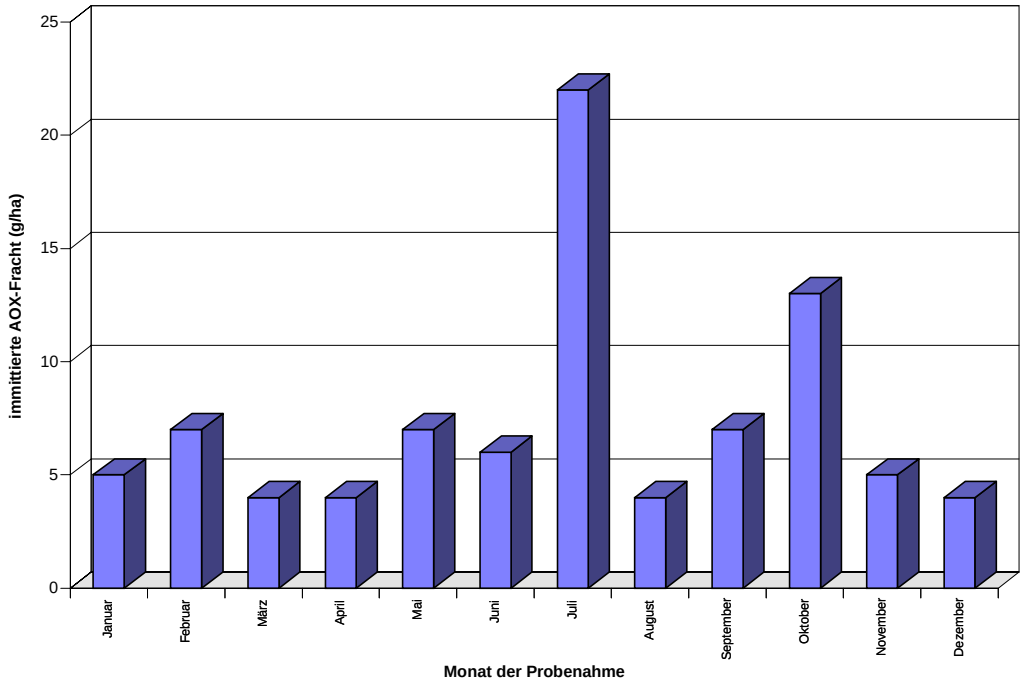
Tabelle 28: AOX-Konzentration und -Immission

Monat der Probenahme	AOX (µg/L)	Niederschlag (mm)	AOX (g/ha)
Januar	8	68	5
Februar	20	33	7
März	17	27	4
April	7	49	4
Mai	14	53	7
Juni	21	37	6
Juli	18	126	22
August	7	65	4
September	9	75	7
Oktober	7	191	13
November	11	41	5
Dezember	7	45	3
Summe/Mittelwert	12	810	87

Die AOX-Immissionen sind abhängig von der Menge des gefallenen Niederschlags und dem AOX-Gehalt. Mit dem Jahresniederschlag von 866 mm wurden von Dezember 1992 bis November 1993 insgesamt 87 g/ha AOX in die Fläche immittiert. Die in der letzten Spalte notierten monatlichen AOX-Immissionen variierten zwischen 3 und 22 g/ha.

Auffällig sind die hohen AOX-Immissionen vom Juli mit 22 g/ha und September mit 14 g/ha. Im Jahr 1994 zusätzlich erhobene Daten bestätigten speziell die im Monat Juli aufgetretenen enorm hohen AOX-Immissionen. In Diagramm 10 sind die AOX-Immissionen im Jahresverlauf dargestellt.

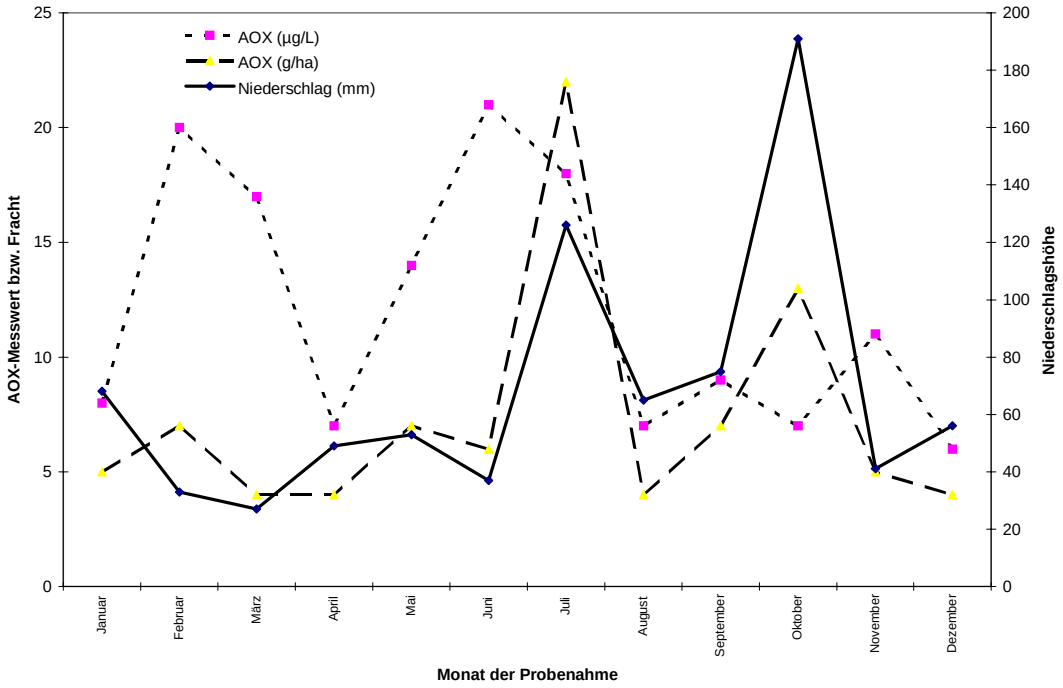
Diagramm 10: AOX-Immissionen im Jahresverlauf



Mit Ausnahme der Monate Juli und Oktober betrug der AOX-Eintrag monatlich nicht mehr als 7 g/ha. Die sehr auffälligen Spitzen von 22 bzw. 13 g/ha im Juli und Oktober weichen deutlich von der relativen Höhe der AOX-Messwerte in diesen Monaten ab.

Der Jahresverlauf der AOX-Immission unterscheidet sich deutlich vom Jahresverlauf der AOX-Konzentrationen im Niederschlag. Zusammen mit dem Verlauf der Niederschläge sind die AOX-Daten in Diagramm 11 aufgetragen.

Diagramm 11: Vergleich der Jahresgänge des AOX und der Niederschlagshöhe



Es zeigt sich, dass die Bestimmung des AOX im Niederschlag und die Bestimmung der AOX-Fracht zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Deutlich unterscheidet sich der Jahresverlauf der AOX-Frachten von dem der AOX-Gehalte im Niederschlag. Während die AOX-Messwerte in Niederschlagsproben vom Frühjahr und Sommer am höchsten sind, liegen die Spitzenwerte der AOX-Frachten aufgrund der Niederschlagsverteilung im Sommer und im Herbst. Im Gegensatz zum AOX-Gehalt im Niederschlag zeigt die AOX-Fracht keine Abhängigkeit von der Vegetationsperiode, sondern eine Abhängigkeit von großen Niederschlagsmengen.

9.3 Bestimmung des AOX und des EOX aus Bodenproben

Die halogenorganischen Verbindungen lassen sich als EOX mit organischem Lösemittel eluierbare organisch Halogenverbindungen oder als AOX bestimmen. Letzterer ist entweder durch die Verbrennung vorbehandelter Bodenproben bestimmbar oder aus einem wässrigen Eluat. Die grundlegende Unterscheidung zwischen dem EOX und dem AOX liegt in der Polarität des Elutionsmittels. Die auf der Extraktion mit unpolaren Lösemitteln basierende EOX-Bestimmung erfasst in

erster Linie unpolare Verbindungen, wohingegen die dem AOX zugrunde liegende wässrige Elution mehr polare und ionische Verbindungen zu extrahieren vermag.

9.3.1 EOX-Messwerte im Boden

Die EOX-Bestimmung erfolgte nach DIN 38309 Teil H 8. Die Bodenproben werden mit Petrolether am Überkopfschüttler extrahiert, die Extrakte werden im Sauerstoffstrom am Saugbrenner (Wickbold-Apparatur) verbrannt. Die mit den Verbrennungsgasen entstandenen Halogenwasserstoffsäuren werden in einer Vorlage aus Natronlauge gesammelt. Nach Abdampfen der Natronlauge lässt sich das organisch gebundene Halogen wie bei der AOX-Bestimmung per coulometrischer Titration bestimmen. Die Ergebnisse der EOX-Bestimmungen verschiedener Bodenproben aus dem Lingener Untersuchungsgebiet sind in Tabelle 29 wiedergegeben.

Tabelle 29: EOX-Messwerte im Boden

Probennahmeort	Beschreibung	Trockengewicht (%)	EOX (mg/kg TS)
Ackerboden	schwarz	86,70	nn
Ackerboden, <30 cm	braun	88,90	0,51
Bruchwald	braun, humos	67,00	nn
Bruchwald, <30 cm	gelb, sandig	94,30	0,37
Baumbestand	braun	94,30	nn
Baumbestand, <30 cm	gelbbraun	92,50	nn

In zwei Dritteln der untersuchten Bodenproben konnte kein organisch gebundenes Halogen nachgewiesen werden. Der Prüfwert entsprechend der „Niederländischen Liste“ (*27*) ab dessen Erreichen nähere Untersuchungen des Bodens für notwendig erachtet werden, liegt für den EOX bei 8 mg/kg TS. Der EOX-Referenzwert für unbelastete Böden beträgt 0,1 mg/kg TS. Die Messergebnisse des EOX im Boden liegen mit maximal 0,5 mg/kg TS in zwei Fällen oberhalb des Referenzwertes, in jedem Fall aber weit unterhalb des Prüfwertes, sie stellen sich im Hinblick auf den EOX also als unbelastet bis sehr geringfügig belastet dar.

9.3.2 AOX-Messwerte im Boden-Eluat

Der AOX des Bodens wurde nach der Elution von jeweils 100 g Bodenprobe mit 1 L Wasser aus dem nach Zentrifugation überstehenden Wasser bestimmt und auf das Trockengewicht (TS) der jeweiligen Böden umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 wiedergegeben.

Tabelle 30: AOX im Bodeneluat

Boden	AOX-Gehalt im Eluat (µg/L)	Trockengewicht (mg/kg)	AOX im Boden (mg/kg TS)
Ackerboden	68	88,0	0,77
Baumbestand	50	93,0	0,54
Bruchwald	13	80,5	0,16

In allen Eluaten wurde AOX nachgewiesen, die AOX-Gehalte der Bodeneluate betrugen bis zu 68 µg/L AOX. Umgerechnet auf das Trockengewicht , weist landwirtschaftlich intensiv genutzter Ackerboden einen eluierbaren AOX von 0,8 mg/kg TS auf. Dagegen wurden aus Waldboden weniger als 0,5 mg/kg TS AOX, im Bruchwald nur wenig mehr als 0,1 mg/kg TS AOX eluiert.

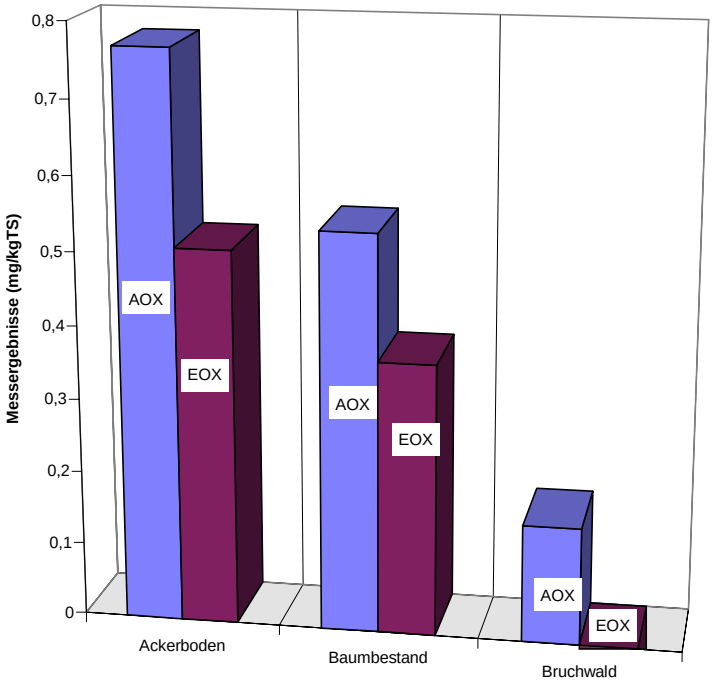
Die AOX-Messwerte der Eluate eben dieser Böden sind aber mit 50 µg/L für Baumbestand und 86 µg/L für Ackerboden so hoch, dass die Eluate, würden ihnen die Güteklassen der Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für Oberflächengewässer zugrunde gelegt, als Güteklasse III (erhöht belastet) eingestuft werden müssten (***28***).

9.3.3 Vergleich zwischen EOX und AOX

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den AOX- und EOX- Bestimmungen der Böden macht den Einfluss der grundlegend unterschiedlichen Elutionsmittel, einerseits Wasser und andererseits Petrolether, auf die Analysenergebnisse deutlich.

In Diagramm 12 sind die Maximalwerte der Ergebnisse beider Bestimmungsverfahren einander gegenüber gestellt.

Diagramm 12: AOX- und EOX-Messwerte im Vergleich



Der AOX der Bodeneluate ist in allen Fällen höher als der EOX der betreffenden Böden. Offenbar extrahiert das polare Lösemittel Wasser mehr Organohalogenverbindungen aus den Böden als der unpolare Petrolether. Dementsprechend ist ein größerer Anteil der im Böden vorhandenen AOX-verursachenden Verbindungen eher polarer als unpolarer Natur. Die AOX- und die EOX- Messwerte der verschiedenen Böden weisen eine übereinstimmende Tendenz auf: die EOX-Messwerte liegen jeweils um ein Drittel bis ein Viertel unterhalb der AOX-Messwerte.

Im bewirtschafteten Ackerboden ist der Gehalt organisch gebundenen Halogens jeweils am höchsten, unabhängig vom angewendeten Summenmessverfahren. Obwohl die Böden aus dem Baumbestand und dem Bruchwald deutlich humoser waren, wurde dort weniger bis kein EOX und nur weniger AOX nachgewiesen. Auf dem untersuchten Ackerboden besteht eine regelmäßige Zufuhr von AOX in Form halogenhaltiger Herbizide, weshalb der Ackerboden im Vergleich zu anderen Böden auch tatsächlich mehr AOX-verursachende Substanzen enthalten kann.

9.4 AOX-Verbleib im Boden-Wasser-Gefüge

Der Verbleib des AOX innerhalb des Boden-Wassergefüges ist, wie eingangs erläutert wurde, von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Einige Versuche zur Dynamik des AOX innerhalb der Kompartimente Boden und Wasser zeigen den Verbleib des AOX auf.

9.4.1 Eliminierung des AOX

Die Eliminationswirkung von AOX durch Boden wurde näher untersucht: In einem Versuchsaufbau, welcher der Realität im Boden-Wasser-Gefüge möglichst nahe kommt, wurde die Abnahme des AOX im Wasser bei der Durchströmung von Bodenmatrices überprüft. Als Böden wurden zum einen Torf ausgewählt, welcher in den Elutionsversuchen den AOX in belastetem Grundwasser reduzierte, sowie sandiger Boden aus dem Lingener Untersuchungsgebiet.

Ausgangspunkt für die Anlage der Versuche in Reaktoren war die Überlegung, sich auf die Medien zu beschränken, zu denen die belasteten Wässer in direktem Austausch stehen, das sind die Wasserprobe selbst und der Boden aus dem Untersuchungsgebiet. Bei genügend langer Verweilzeit im Reaktor sollte eine Reduzierung des AOX-Gehalts im Wasser durch Adsorption an Bodenpartikel und/oder durch Strippen mit Luft erfolgen. Eine Mineralisierung der halogenorganischen Substanzen wird generell als möglich, jedoch unwahrscheinlich erachtet.

Glasreaktoren von 1000 mL Inhalt wurden mit 140 mL auf 2 mm gesiebtem Boden aus dem Lingener Untersuchungsgebiet beschickt und mit Grundwasser, ebenfalls aus dem Lingener Untersuchungsgebiet, aufgefüllt. In der Referenz wurde der Reaktor mit 140 mL auf 5 mm gesiebtem Torf beschickt und mit Grundwasser aus dem Lingener Untersuchungsgebiet aufgefüllt. Zur Kontrolle wurde eine weitere Probe bei Raumtemperatur unter Luftabschluss gelagert. Eine Belüftung der Reaktoren wurde durch Laborluft, die durch bidestilliertes Wasser geleitet und mittels einer Fritte fein verteilt wurde, gewährleistet. Die Abluft aus den Reaktoren wurde durch eine Vorlage von Isooctan geleitet, damit flüchtige Substanzen nicht aus dem System verloren gehen konnten. Der AOX des Grundwassers betrug bei Versuchsbeginn 107 µg/L. Die Böden wurden bei Raumtemperatur vier Wochen in der Versuchsapparatur belassen. Die Tabelle 31 zeigt in der letzten Zeile die Ergebnisse nach vierwöchigem Versuchslauf.

Tabelle 31: AOX-Elimination

	Reaktor 1	Reaktor 2	Kontrolle
AOX-Gehalt bei Versuchsbeginn	131 µg/L	131 µg/L	131 µg/L
eingesetzter Boden	Sandboden, 154 g	Weißtorf, 87 g	keiner
AOX-Gehalt bei Versuchsabschluss	80 µg/L	89 µg/L	107 µg/L
Abnahme des AOX-Gehalts	38 %	32 %	18 %

Es zeigte sich, dass unter den vorgegebenen Bedingungen in beiden Reaktoren eine Reduktion des AOX-Gehalts im Wasser um cirka ein Drittel stattfand. Die Abnahme des AOX-Gehalts im mit Sandboden beschickten Reaktor war größer als in dem Reaktor, der mit Torf befüllt war. Doch auch die Kontrolle zeigte nach Versuchsabschluss einen um etwa ein Fünftel reduzierten AOX-Gehalt. Gegenüber dieser Kontrolle betrug die Eliminierung des AOX im Wasser 25 % im Falle des Lingener Sandbodens, und 17 % im Falle des Torfs.

9.4.2 Sorptionsverhalten des AOX im Boden-Wasser-Gefüge

Der Übergang von den AOX verursachenden Substanzen vom Boden in Wasser wurde anhand von Elutionsexperimenten untersucht. Im nachfolgenden Versuch sollte geklärt werden, in welcher Größenordnung die eingesetzten Böden AOX an die zur Elution verwendeten Wässer abgeben oder daraus aufnehmen. Dazu wurden Bodenproben mit Leitungswasser, mit Mineralwasser beziehungsweise mit Grundwasser aus dem Lingener Untersuchungsgebiet (90 µg/L AOX) am Überkopfschüttler zwei Stunden lang geschüttelt. Drei verschiedene Modellböden wurden hinsichtlich ihrer Abgabe von AOX an unterschiedliche Wässer untersucht. Als Modellböden wurden Torf mit einem hohen Gehalt an Huminstoffen, Frischkompost mit einem hohen Gehalt gesantorganischer Matrix sowie Sand mit einem geringen Gehalt organischer Matrix ausgewählt.

Jeweils 20 g Bodenprobe wurden mit 500 mL Wasser mit einem pH von 6,5 im Überkopfschüttler 2 Stunden lang geschüttelt. Die wässrige Phase wurde abfiltriert und für die AOX-Bestimmung vorbereitet. Direkt nach dem Ausschütteln sowie nach weiteren 5 Tagen wurden AOX-Bestimmungen durchgeführt. Die Elutionen der Böden mit Leitungswasser und Mineralwasser

sowie mit Grundwasser aus dem Lingener Untersuchungsgebiet führten zu den in Tabelle 32 aufgezeichneten Ergebnissen.

Tabelle 32: AOX-Gehalte der wässrigen Bodeneluate

	Weißtorf	Weißtorf	Kompost	Kompost	Sandboden	Sandboden
Versuchsdauer	1 Tag	5 Tage	1 Tag	5 Tage	1 Tag	5 Tage
Leitungswasser	28 µg/L	n.b.	40 µg/L	n.b.	25 µg/L	n.b.
Mineralwasser	111 µg/L	92 µg/L	171 µg/L	80 µg/L	79 µg/L	75 µg/L
Grundwasser	88 µg/L	63 µg/L	111 µg/L	104 µg/L	104 µg/L	n.b.

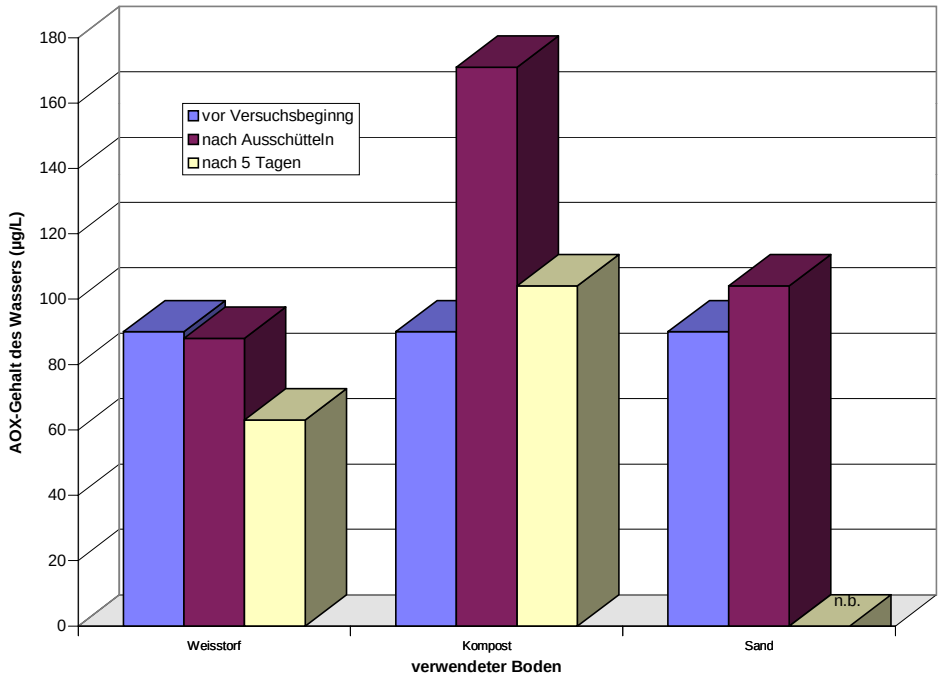
Jeder der untersuchten Böden gab AOX-verursachende Verbindungen in das Extraktionsmittel Wasser ab: nach der Elution mit Leitungswasser wurde in den Wasserproben ein AOX von 25-40 µg/L festgestellt. Die Elutionswirkung von kohlensäurehaltigem Mineralwasser ist deutlich höher, als die von Leitungswasser. Mineralwasser erreicht bei Torf und Kompost die vierfache Elutionswirkung gegenüber Leitungswasser, bei Sand die dreifache Wirkung. Dieser Sachverhalt ist auf die Kohlensäure zurückzuführen, die den pH-Wert des Wassers erniedrigt und durch die Bildung von Gasblasen eine zusätzliche aufschließende Wirkung hat.

Nach fünf Tagen war ein Rückgang der AOX-Gehalte in den Eluaten zu verzeichnen. Es hat also im Laufe der Zeit eine Readsorption der anfänglich in Lösung gebrachten Organohalogenverbindungen stattgefunden.

Die analog vollzogene Elution derselben Böden mit Grundwasser aus dem Lingener Untersuchungsgebiet, welches einen pH von 6,5 sowie einen AOX von 90 µg/L aufwies, führte zu interessanten Ergebnissen. Nach Ausschütteln der Böden mit Grundwasser mit einem AOX-Gehalt von 90 µg/L enthielten die Filtrate nur unwesentlich mehr AOX als vor der Elution. AOX-haltiges Wasser hat im Vergleich zu AOX-freiem Leitungswasser weniger AOX aus den Böden eluiert. Im Falle des Torfes hat der AOX-Gehalt des Wasser nach der Bodenextraktion sogar abgenommen. Nach 5 Tagen kam es wieder zu einer Reduzierung des AOX in den Eluaten: offenbar ist auch hier vorübergehend in Lösung gebrachter AOX readsorbiert worden.

Die AOX-Messwerte der Elutionen mit Grundwasser aus Lingen sind in Diagramm 13 dargestellt.

Diagramm 13: Bodenausschüttelungen mit AOX-haltigem Grundwasser



Es wird deutlich, dass der AOX-Gehalt im Wasser ständigen Veränderungen unterworfen ist. Adsorptions- und Lösungsvorgänge im Boden-Wasser-Gefüge haben starken Einfluss auf die Höhe des AOX. Die verschiedenen Böden geben zunächst AOX an das Wasser ab, dessen AOX-Gehalt nimmt jedoch nach einiger Zeit auch wieder ab. Auch bei belastetem Grundwasser findet wie bei den Versuchen mit Leitungs- und mit Mineralwasser also im Laufe der Zeit eine Read-sorption des AOX statt.

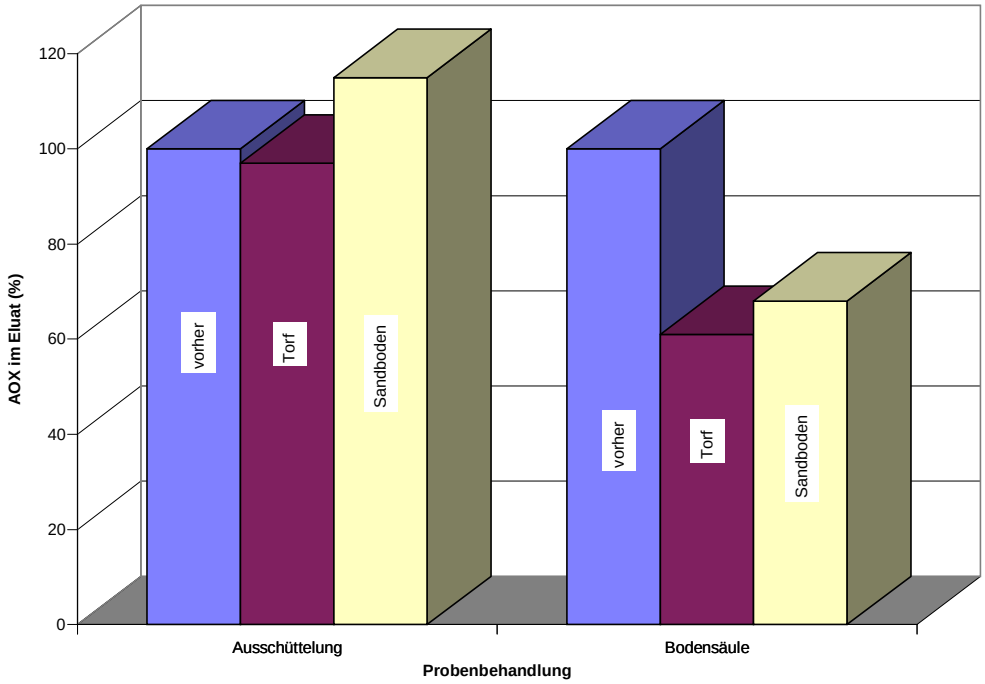
9.4.3 Vergleich zwischen den Bodensäulen und den Ausschüttelungen

Der AOX im Boden wies je nach Durchführungsweise der Elution und Art des Elutionsmittels unterschiedliche Messwerte auf. Die Elution desselben Bodens mit AOX-belastetem Grundwasser führte gar zu einer Aufnahme von AOX durch den Boden.

In Diagramm 14 sind die Ergebnisse beider Versuchsreihen einander gegenüber gestellt. Die erste Säule stellt mit jeweils 100 % den AOX im Wasser bei Versuchsbeginn dar. Daneben sind die

relative Ab- oder Zunahme des AOX im Wasser während der Versuche mit Torf sowie Sandboden abgebildet.

Diagramm 14: Vergleich zwischen Ausschüttelung und Bodeninkubation



Kurzzeitiges Ausschütteln der Böden mit AOX-belastetem Grundwasser führte bei Torf zu einer geringfügigen Aufnahme von AOX durch den Boden, bei Sand dagegen zu einem Übergang von AOX aus dem Boden in das Wasser. Bei der einmonatigen Inkubation fand sowohl bei Torf als auch insbesondere bei Sandboden eine Abnahme des AOX im Grundwasser statt.

Die Böden sind entsprechend in der Lage, AOX-Belastungen im Wasser zu reduzieren. Diese Reduzierung des AOX steigt im Laufe der Zeit an, wie die vermehrte Reduzierung des AOX bei der vierwöchigen Inkubation in der Bodensäule gegenüber kurzfristigem Ausschütteln zeigt.

10 Bewertung und Diskussion der Ergebnisse

In den vorangegangenen Kapiteln sind die unterschiedlichen Bemühungen theoretischer wie praktischer Art, Antworten auf die Fragen zur Zusammensetzung, zur Herkunft sowie zum Verbleib des AOX in der Umwelt zu geben, vorgestellt worden. Die Ergebnisse werden im folgenden vor dem Hintergrund der Literaturrecherchen sowie der Monitoring-Ergebnisse diskutiert.

Die Auswertung der im Rahmen der Monitoring-Programme erhobenen AOX-Daten in Verbindung mit den von staatlicher Seite erlassenen Gesetzen und Verordnungen zeigt, dass der AOX-Messwert durchaus ein Anzeiger für anthropogen verursachte Belastungen der Umwelt mit halogenorganischen Verbindungen ist. Mit Inkrafttreten der wichtigsten Bestimmungen zur Emissionsminderung halogenorganischer Stoffe Anfang der Neunziger Jahre ergab sich eine Reduzierung des AOX in Oberflächengewässern und zeitverzögert ebenfalls im Grundwasser. Ein Vergleich der Daten aus Kapitel 3.3 mit den in Kapitel 4.6 aufgeführten gesetzlichen Maßnahmen beweist dies.

Die Auswertungen der Daten der AOX-Messungen im Lockergesteinsgebiet ergaben für Grundwassers um durchschnittlich 10 µg/L höhere Messwerte als für Oberflächengewässer. Die AOX-Messwerte im Grundwasser betragen im Durchschnitt knapp das Dreifache der AOX-Messwerte im Niederschlagswasser.

Normalerweise kommt es während der Bodenpassage von Sickerwasser zu einer Reduzierung des Schadstoffgehaltes. Für die Trinkwasserbereitung aus Rohwasser wird diese Reduzierung von Schadstoffen im Wasser durch den Boden großtechnisch im Rahmen der Uferfiltration ausgenutzt.

Im Falle des AOX im Grundwasser ist dies umgekehrt. Es müssen daher andere Faktoren hineinspielen, die für die hohen AOX-Konzentrationen ursächlich sind. Einige Forschergruppen ziehen daraus den Schluss, dass die hohen AOX-Konzentrationen im Grundwasser durch geogene und biogene Faktoren bedingt werden (Kapitel 5.1).

Im Kontrast dazu können auch direkte AOX-Immissionen in die Böden durch Pestizideinträge eine Rolle für die hohen AOX-Gehalten im Grundwasser spielen. In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass der flächendeckende Eintrag von AOX durch die Landwirtschaft im Zuge des Pestizideinsatzes und der Klärschlammdüngung jährlich bei mehreren Hundert Gramm AOX pro Hektar liegt. Eine Akkumulation dieser absichtlich in die Böden eingetragenen und daraufhin in das Grundwasser gelangenden AOX-verursachenden Verbindungen und deren Um- und Abbauprodukte ist wahr

scheinlich. Vermutlich spielen mikroklimatische Faktoren im Boden eine wichtige Rolle im Hinblick auf den Verbleib von Organohalogenverbindungen innerhalb des Boden-Wasser-Gefüges. Die Rolle dieser Faktoren ist bisher unzureichend erforscht worden.

Der niederschlagsseitig eingetragene jährliche AOX beläuft sich entsprechend den in Kapitel 9.2 vorgestellten Messungen für 1993 auf 87 g/ha. Einzelmessungen ergaben zeitweise AOX-Gehalte von über 50 µg/L im Niederschlag. Diese müßten als erhöhte Belastung eingestuft werden, würde man die für Oberflächengewässer entwickelten Qualitätskriterien der LAWA zur Bewertung heranziehen (Tabelle 1).

Aus den Auswertungen der AOX-Messungen im Jahresverlauf (Kapitel 9.1) ist eine jahreszeitliche Abhängigkeit des AOX im Niederschlag erkennbar: im Sommer ist der Niederschlags-AOX höher als im Winter. Aufgrund der unregelmäßigen Verteilung des Jahresniederschlages sind die größeren AOX-Immissionen dagegen auf die Monate Juli und Oktober beschränkt (Kapitel 9.2).

Die jahreszeitliche Abhängigkeit des AOX im Niederschlag weist auf im Frühjahr und im Sommer emittierte Halogenorganika hin. Atmosphärische organische Halogenverbindungen werden durch den Niederschlag gelöst oder mitgerissen und daraufhin im Niederschlag als AOX detektiert. Sowohl Pestizide als auch andere Organohalogenverbindungen, insbesondere Lösemittel sowie halogenhaltige Photooxidationsprodukte werden vermehrt in den Sommermonaten im Niederschlag nachgewiesen.

Für das verstärkte Vorkommen dieser Substanzen im Niederschlag während der Sommermonate werden zwei Ursachenfelder in Betracht gezogen. Zum ersten werden innerhalb der sonnenintensiven Sommermonate aufgrund höherer Temperaturen mehr halogenhaltige Verbindungen emittiert, und es kommt in den Sommermonaten in der Luft zu verstärkter Photooxidation unter Beteiligung von Halogenen. Zum zweiten werden halogenhaltige Pestizide innerhalb der Wachstumsperiode ausgebracht, diese befinden sich nach Verdunstung in bodennahen Luftschichten und immittieren mit dem Niederschlag als nasse Deposition.

Es konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen nicht geklärt werden, ob der AOX im Niederschlag aus lokaler Umgebung resultiert, oder ob die AOX-Immissionen aufgrund regionaler und überregionaler Transportprozesse von Organohalogenverbindungen zustande gekommen sind.

Auch der jährliche Eintrag von AOX durch Niederschlag und Landwirtschaft findet Eingang in das Boden-Wassergefüge. Die halogenorganischen Pestizidwirkstoffe werden adsorbiert beziehungs

weise mit dem Sickerwasser in das Grundwasser verlagert und unterliegen chemischen wie biologischen Umwandlungsprozessen und Metabolisierungen. Bei ständiger Sorption und Desorption ist eine Akkumulation der Organohalogenverbindungen sowohl für den Boden als auch für das Grundwasser zu erwarten.

Im langjährigen Mittel gehen durchschnittlich 175 mm Jahresniederschlag in die Grundwasserneubildung ein (1750m³/ha) (***165***). Mit dem Sickerwasser gelangt der AOX aus trockener und nasser Deposition in das Boden-Wasser-Gefüge. In Elutionsversuchen wurde gezeigt, dass das Sickerwasser während der Bodenpassage AOX-Komponenten aus dem Boden aufnimmt. Da ein Abbau sowie eine Fixierung der halogenorganischen Verbindungen an den festen Bodenbestandteilen nur zu einem Teil erfolgt, reichert sich AOX im Grundwasser an und wird langsam in tiefere Schichten verlagert.

Je nach Bedingungen geht AOX aus dem Wasser in Boden über, oder findet eine Aufnahme von AOX-Verbindungen aus dem Boden durch das Wasser statt. Entweder der Boden oder das Sickerwasser stellt die jeweilige Quelle oder die Senke im skizzierten Gleichgewichtsprozess dar. Dieses konnte in den in Kapitel 9.4 beschriebenen verschiedenen Versuchsführungen zum Verhalten des AOX im Boden-Wasser-Gefüge gezeigt werden. Der Prozess ist in Abbildung symbolisch dargestellt.

Abbildung 6: Übergang von AOX innerhalb des Boden-Wassergefüges

Im linken Bild ist der Übergang des AOX aus der Bodenfixierung in das Grundwasser dargestellt, im Laborversuch entsprechend der Übergang in den wässrigen Eluenten. Im rechten Bild ist der umgekehrt verlaufende Prozess der Bindung von wasserbürtigem AOX an den Boden dargestellt. Es resultiert eine Eliminierung des AOX im Wasser.

Das Lingener Grundwasser, welches zum Teil AOX-Messwerte um 100 µg/L aufweist, muss als erhöht bis hoch belastet eingestuft werden.

Die aus dem Lingener Untersuchungsgebiet entnommenen Bodenproben weisen entsprechend Kapitel 9.2 eluierbare AOX-Gehalte von 0,77 mg/kgTS auf, der EOX-Messwert beträgt 0,7 mg/kg TS. Der Referenzwert für EOX beträgt in der Niederländischen Liste 0,1 mg/kgTS und wird durch einen Teil der untersuchten Bodenproben überschritten. Der Orientierungswert für nähere Untersuchungen hinsichtlich einer eventuell notwendigen Sanierung beträgt 8 mg/kgTS und wird nicht erreicht. Die untersuchten Böden weisen also eine leichte Anreicherung halogenorganischer Stoffe gegenüber unbelasteten Referenzböden vor.

Die in Kapitel 9.3 beschriebene Extraktion von landwirtschaftlich nicht genutztem Torfboden lieferte AOX-Messwerte von 28 µg/L im Eluat: auch der Torf weist eine Hintergrundbelastung an AOX auf. Unklar ist, ob diese Hintergrundbelastung geogen oder biogen vorliegt, oder ob sie durch Immissionen halogenorganischer Verbindungen zustande gekommen ist. Hier tut sich eine Diskrepanz zwischen dem EOX im Boden und dem AOX im Wasser auf: den deutlichen Befunden von AOX im Eluat stehen sehr geringe EOX-Messwerte gegenüber.

Die Versuche haben gezeigt, dass beträchtliche Anteile der im Boden vorhanden Halogenorganika durch Wasser mobilisiert werden können. Als gering belastet bewertete EOX-Messwerte im Boden stehen AOX-Messwerten im Eluat wie im Sickerwasser gegenüber, die als deutlich belastet eingestuft werden. Es ist daher zu überdenken, den AOX im Grundwasser und den EOX im Boden gemeinsam neu zu bewerten. Sowohl der EOX als auch der AOX sind wichtige Instrumente der Umweltchemie zur Erkennung von Störungen des Ökosystems. Ausschlaggebend für die Bewertung der Qualität muss immer der eluierbare Anteil der Organohalogenverbindungen sein.

Erste Aufschlüsse über die Zusammensetzung des AOX wurden aus Vorversuchen gewonnen (Kapitel 7.1). Das untersuchte Grundwasser besteht zu 98 % aus Verbindungen, die eine Membranfiltration passieren, nur 2 % des AOX liegen schwebstoffgebunden, bakteriell bzw. kolloid gebunden, in einer Größe von mehr als 0,45 µm vor. Der Anteil leichtflüchtiger Verbindungen am AOX ist ebenfalls gering, denn 93 % des AOX erwiesen sich als nicht ausblasbarer NPAOX. Außerdem wurde eine deutliche pH-Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens der den AOX verursachenden Substanzen an die Aktivkohle festgestellt: im Basischen adsorbieren 40 % weniger organisch gebundene Halogene als im Sauren.

Die Erforschung der Zusammensetzung des AOX setzt eine Anreicherung der halogenorganischen Verbindungen aus dem Wasser voraus. Eine Adsorption aller AOX-Substanzen mittels herkömmlicher Fertig-Festphasen auf Basis von Oktadecan-modifizierten Kieselgelen sowie auf Basis von Styroldivinylbenzol gelang entsprechend Kapitel 7.2 zu maximal 36 % und ist damit für eine AOX-Anreicherung völlig unzureichend.

XAD-Adsorberharze sind für die Adsorption des AOX besser geeignet als modifizierte Kieselgele und Styroldivinylbenzole. Doch auch mit XAD lassen sich nur bis zu 57 % des AOX aus den Proben adsorbieren (Kapitel 7.2). Eine Adsorption des AOX auf unpolarer Basis ist deshalb für eine Isolierung nicht ausreichend. Eine Adsorption am Anionentauscher dagegen erfasst einen Großteil des AOX. Die Anionentauscher erreichen gemäß Kapitel 7.3 eine Adsorption von 74 und 88 % und sind für die gezielte Adsorption des AOX geeignet. Die Desorption des AOX von XAD-Harz und Anionentauscher liegt mit Raten von 88 % bis 107 % im erwünschten Bereich (Kapitel 7.4).

Die AOX-Adsorptionsraten sind mit Ergebnissen anderer Forscher zur DOC-Adsorption vergleichbar. An XAD-2 adsorbieren laut Frimmel je nach Gewässer 10 - 70 % des gelösten organischen Matrix (DOC), bei Sickerwasser sind dies 45 % (***148***).

Der hohe Anteil anionischer Verbindungen im AOX steht auch mit einem hohen Anteil anionischer Verbindungen in der gesamten organischen Matrix im Einklang: Bis zu 90 % des DOC sind anionischer Natur (***112***). Hiervon können bis zu 80 % als Huminstoffe bestimmt werden (***118***). Malcolm gibt für Grundwasser einen Anteil anionischer Verbindungen an der gesamtorganischen Matrix von 66 % an (***112***).

Zur Identifizierung des AOX in Gruppen wurde an dieser Stelle eine eigens für die Anreicherung des AOX aus Grundwasserproben entwickelte operationelle Fraktionierung, ein analytischer Trennungsgang, entwickelt. Eine mehrstufige Adsorption und die gezielte Desorption der Adsorbate dienen als Grundlage für die Definition der Fraktionen und der Beschreibung der mutmaßlichen Zusammensetzung jeder einzelnen Fraktion. Mittels Gelpermeationschromatographie wurde der AOX im Anschluss daran hinsichtlich der Molekülgrößen sortiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Vorgehensweise zur AOX-Fraktionierung ähnelt einigen in der Huminstoffanalytik angewendenten Verfahren zur DOC-Fraktionierung. So schlägt David vor, die Proben zunächst über einen Kationentauscher, danach über XAD-8 und zuletzt über einen

Anionentauscher zu geben. Die Desorption erfolgt dann nacheinander mit Salzsäure, Methanol und Natronlauge (***166***). Ähnlich sieht die Fraktionierung nach Leenheer mit XAD-8, nachfolgendem Kationentauscher und Duolite A-7 als abschließendem Anionentauscher aus (***167***).

Die Zusammensetzung des AOX im untersuchten Grundwasser, wie sie sich infolge des Trennungsganges nach der operationellen Fraktionierung in Kapitel 8.1 ergibt, ist zwecks Vergleich gemeinsam mit den von Malcolm (***112***) und von Zech (***168***) erhaltenen DOC-Fraktionen, die sie durch Adsorption von Grundwasser an XAD-8 erhielten, in Tabelle 33 angegeben.

Tabelle 33: Operationelle Fraktionierung des DOC und des AOX

	Fokuhl AOX (%)	Malcolm DOC (%)	Zech DOC (%)
„hydrophobe“ Säuren	16-31	14	25-50
„hydrophobe“ Neutrale	15-23	4	2-8
„hydrophile“ Säuren	30-55	50	40-55
„hydrophile“ Neutrale und Basen	10-24	32	5-15

Die Zusammensetzung der organischen und der anorganischen Inhaltsstoffe der untersuchten Grundwässer ist sicher unterschiedlich. Auch differierten die zu Hilfe genommenen operationellen Trennverfahren hinsichtlich der pH-Werte sowie weiterer Randbedingungen wie die Fließgeschwindigkeit und Säulengröße. Dennoch sind die Parallelen in der Zusammensetzung des AOX und des DOC der untersuchten Wässer offenbar. Die AOX-Substanzen im Grundwasser verhalten sich hinsichtlich der Säure-Base-Affinität und der Polarität ähnlich der gesamten organischen Matrix. Einen hohen Anteil des AOX wie des DOC machen anionische Verbindungen aus. Die „hydrophoben“ und die „hydrophilen“ Säuren zusammengenommen stellen, je nach Versuchsführung, einen AOX-Anteil von 46 - 86 %.

Zusammengenommen werden 62 % des AOX durch anionische Verbindungen verursacht. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen der Vorversuche sowie mit Untersuchungen von Busch: mit anderen Untersuchungsmethoden fand er in demselben Grundwasser einem Anionenanteil von 60 % (***133***).

Ziel war es, den Anteil isoliert vorliegender, also „kleiner“ halogenorganischer Moleküle am AOX jeder einzelnen Fraktion zu ermessen. Hierbei stehen die Definitionen „klein“ und „groß“ für die in der Gelpermeation gemachten Unterscheidung zwischen Molekülen, die schneller als ATP eluieren („große“ Moleküle und Molekülaggregate) und Molekülen, die später als ATP eluieren („kleine“ Moleküle, isolierte Verbindungen).

Der AOX im Grundwasser besteht zu einem Großteil aus Molekülen mit hoher Molmasse. Dieser Molmassenaufteilung des AOX entsprechend Kapitel 8.2 werden in Tabelle 34 die Ergebnisse von Fuchs (***139 / 140***) sowie Oleksy-Frenzel, Wischnack und Jekel (***138***) gegenüber gestellt.

Tabelle 34: Molekülgrößenverteilung des AOX

	untersuchte Wasser	Molekülgrößen des AOX
Fokuhl	Grundwasser	28 % des AOX < 551 g/mol
Fuchs	Abwasser	Hauptteil niedermolekular
Oleksy-Frenzel et. al.	Ablauf Berliner Kläranlagen	70-80 % des AOX < 1000 g/mol

Substanzen, die im Grundwasser den AOX verursachen, unterscheiden sich im Hinblick auf die Molekülgröße deutlich von den anthropogen bzw. industriell offensichtlich beeinflussten Abwässern. Ein Anteil von nur 28 % des AOX im Grundwasser wurde als „kleine“ Verbindungen (Fraktion < ATP) ausgemacht. Im Abwasser besteht der AOX dagegen zum größten Teil aus niedermolekularen Verbindungen, wie Fuchs mittels der Gelchromatographie ermittelte. Auch Oleksy-Frenzel et. al. fanden mittels Ultrafiltation 70-80 % der AOX-Substanzen des Ablaufs von Kläranlagen in der Fraktion < 1000 g/mol.

Aus der Verteilung des AOX auf die Fraktionen des Trennungsganges ergibt sich die Erklärung für die schlechte Wiederfindung von AOX-Komponenten in Einzelstoffuntersuchungen: ein beträchtlicher Anteil von AOX-Komponenten ist matrixgebunden, wird durch Makromoleküle wie Huminstoffe adsorbiert oder eingebaut, ist in jedem Fall maskiert.

Eine auf Chromatographie beruhende Einzelstoffanalytik vermag nur isolierte Verbindungen zu detektieren, und unter diesen auch nur diejenigen Substanzen, nach denen gesucht wird. Eine Maskierung von Einzelstoffen durch die organische Matrix konnte Diering bestätigen: die Wieder-

findungsraten von 2,4-DP, 2,4-D und 2,4 Dichlorphenol aus huminstoffreichem Wasser reduzierten sich bei gaschromatographischem Einzelstoffnachweis um 28 % gegenüber der AOX-Messung (***122***).

Die Ursache dafür, dass ein Großteil des AOX im Grundwasser sorbiert an die natürliche organische Matrix vorliegt, liegt in der Zeitspanne, die halogenorganische Verbindungen im Sickerwasser verbringen, bevor sie in das Grundwasser gelangen. Die AOX-Bestandteile im Grundwasser haben viel Zeit, an die Wasserinhaltsstoffe zu adsorbieren oder in Huminstoffe inkorporiert zu werden. Dieser Zeitfaktor erschwert die Analytik von Grundwasser gegenüber der Abwasseranalytik enorm.

Zusammengefasst unterstreichen die durch unterschiedliche Methoden erzielten Ergebnisse dieser Arbeit die Notwendigkeit einer disziplinübergreifenden Herangehensweise an Umweltprobleme. Die Vorteile einer ganzheitlichen Betrachtung spezifischer Umweltprobleme liegen im exemplarischen Erkenntnisgewinn, aus dem Handlungsweisen für ähnlich gelagerte Problematiken abgeleitet werden können.

Der AOX-Messwert ist ein hervorragender Parameter zur Umweltvorsorge, da dieser mit dem Nachweis der weitgehend naturfremden C-X-Bindung anthropogen beeinflusste Einträge von Fremdstoffen in die Umwelt anzeigt. Aufgrund der leichten Analysierbarkeit steht der AOX stellvertretend für weitere Klassen organischer Verbindungen wie organische Nitroverbindungen, Hormon- und Pheromon-ähnliche Substanzen, die ebenfalls infolge industrieller Produktion und Verwendung durch den Menschen in die Gewässer gelangen, deren Nachweis aber ungleich schwieriger ist.

Die Reaktion auf AOX-Befunde in der Umwelt muss deshalb lauten: weitestgehende Reduzierung der Emission halogenorganischer Verbindungen im Rahmen eines vorsorgenden und zukunftsfähigen Umweltverständnisses. Entsprechende Bemühungen dürfen nicht bei Erreichen einer definierten Zielkonzentration stehen bleiben.

11 Zusammenfassung

Der AOX ist ein sehr facettenreicher Umweltparameter. Wenngleich die AOX-Bestimmung umfassend eingesetzt wird, sind Herkunft und Zusammensetzung der den Summenparameter bedingenden Organohalogenverbindungen zumeist unbekannt. Aus diesem Grund wird die Relevanz der einfachen, schnellen und kostengünstigen AOX-Bestimmung im Hinblick auf Umweltwasserproben in der wissenschaftlichen Öffentlichkeit stark diskutiert. Es war Ziel dieser Arbeit zu zeigen, welche Erkenntnisse bezüglich des AOX in Umweltproben allein auf Basis der AOX-Methode möglich sind.

Zunächst wurden zwei umfangreiche Monitoring-Programme hinsichtlich des AOX ausgewertet und in einen Zusammenhang mit möglichen Emissionsquellen, insbesondere dem landwirtschaftlichen Pestizideinsatz, gebracht, sowie die Entwicklung des AOX mit der Einführung von gesetzlichen Bestimmungen verglichen. Deutlich ist der Zusammenhang zwischen gesetzlichen Auflagen zur Minderung der Emission halogenorganischer Verbindungen und einer nachfolgenden AOX-Reduzierung in Umweltwasserproben zu sehen.

Die Herkunft des AOX wurde mittels Immissionsmessungen beleuchtet. 1993 betrug die im Jahresverlauf gemessene niederschlagsseitige AOX-Immission 87 g/ha.

Ungleich höher bemessen sich die errechneten AOX-Immissionen, die aus der Landwirtschaft infolge dem Einsatz von Klärschlamm und Pestiziden resultieren. Bei Klärschlammdüngung in Verbindung mit Herbizideinsatz im Maisanbau werden bis zu 700 g AOX pro Jahr auf einen Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche ausgebracht.

Ausgehend von Grundwasserproben in landwirtschaftlich genutztem Gebiet nahe der im niedersächsischen Emsland gelegenen Stadt Lingen, welche kontinuierlich AOX-Messwerte von über 100 µg/L aufweisen, wurden umfangreiche Untersuchungen zur Herkunft, zur Zusammensetzung sowie zum Verbleib des AOX angestellt.

Die Zusammensetzung wurde ausschließlich auf Basis von AOX-Messungen von operationell definierten Trennungen der organischen Matrix erforscht. Es konnte gezeigt werden, dass ein Großteil von 62 % des AOX anionischer Art ist. Wie mit der Gelpermeationschromatographie gezeigt werden konnte, besteht mit 28 % nur ein geringer Anteil des AOX aus „kleinen“, isoliert vorliegenden Molekülen, dagegen aber 57 % aus „großen“, aggregierten und makromolekular

vorliegenden Verbindungen. Der Anteil unpolarer, isoliert vorliegender Moleküle am Gesamt-AOX beträgt lediglich 3 %. Letzteres sind die Verbindungen, die der Einzelstoffanalytik leicht zugänglich sind. Die Ursache für die Diskrepanz zwischen der Einzelstoffmessung von Organohalogenverbindungen und der AOX-Messung in Grundwasserproben konnte damit prinzipiell geklärt werden.

Rückschlüsse über den Verbleib des AOX wurden durch Laborexperimente erzielt. Es wurde deutlich, dass je nach Randbedingungen zwischen Boden und Wasser eine Sorption oder Desorption des AOX stattfindet. Damit besteht die Möglichkeit der Geoakkumulation in Boden und Grundwasser.

Die Auswertung verschiedener umfangreicher Monitoring-Programme zum AOX wie auch die mehrjährige Messung des AOX im Niederschlag zeigen, dass der AOX als Umweltparameter nicht an Bedeutung verloren hat, sondern dass dessen Verfolgung über einen mehrjährigen Zeitraum ein wichtiger Indikator für die Qualität von Ökosystemen ist: anthropogene Einflüsse können so mit geringem Messaufwand erkannt werden.

Die AOX-Bestimmung fungiert, richtig interpretiert und unter Zuhilfenahme weiterer Faktoren wie der historischen Analyse, bodenkundlicher Daten, der Berücksichtigung langjähriger Entwicklungen und Eintragswege und von operationellen Trennmethoden, als ein wichtiges Instrument der Umweltchemie: Sämtliche in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse stützen sich allein auf die Messung des AOX. Diese Ergebnisse hätten mit Hilfe der Einzelstoffanalytik nicht erzielt werden können.

Literaturverzeichnis

1 BRUNKEN-WINKLER, Heike, BUSCH, Peter, SCHULLER, Dieter: E *& E-Vorhaben „Ökologisch orientierter Rückbau des Naturraumes Schillingmanngraben/Brögberner Teiche.* Forschungsbericht. Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg 1993.

2 BRUNKEN-WINKLER, Heike: *Umweltverträglichkeitsstudie zum Ökologisch orientierten Rückbau des Naturraumes Schillingmanngraben/Brögberner Teiche*. ARSU/NWP (Hrsg.), Oldenburg 1993.

3 STRAßER, Helmut: *Ressourcenmanagement im ländlichen Raum.* Arbeitsgruppe für regionale Struktur- und Umweltforschung (ARSU) GmbH (Hrsg.): Positionen, Heft 1, S. 27-40, Oldenburg 1991

4 FOKUHL, Inga, und SCHULLER, Dieter: *Identifizierung und Eliminierung von Substanzen, die in Gewässern den AOX-Meßwert verursachen.* Forschungsbericht. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg 1994.

5 FOKUHL, Inga, OBERSTE, Thomas und SCHULLER, Dieter: *AOX-Summenmeßwert und dessen Entsprechung in ausgewählten Stoffgruppen, insbesondere halogenierten Alkoholen und Carbonsäuren*. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Forschungsbericht. Universität Oldenburg 1997.

6 KÜHN, Wolfgang: Organische Chlorverbindungen in Wässern - Analytik und Herkunft. *Aktuelle Probleme der Wasserchemie und Wasseraufbereitung*, Heft 20, Karlsruhe 1982.

7 SONTHEIMER, Heinrich: Forschung im Wasserfach - Aufgaben und Ergebnisse. Das *Gas- und Wasserfach* GWF Nr. 113, Heft 11, S. 513-519, 1972.

8 KÜHN, Wolfgang und SONTHEIMER, Heinrich: Einige Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohlen. *Vom Wasser* Nr. 41, S. 65-79, 1973.

9 SCHNITZLER, Martin, LÉVAY, Georg, KÜHN, Wolfgang, und SONTHEIMER, Heinrich: Zur summarischen Erfassung organischer Halogen- und Schwefelverbindungen in Wässern. *Vom Wasser*, 61, S. 263-276, 1983.

10 STACHEL, Burkhard, LAHL, Uwe, SCHRÖER, Wolfram, und ZESCHMAR, Barbara: AOX-Summenbestimmung und Einzelstoffnachweis. *Vom Wasser* 63, S. 24-34, 1984.

11 Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der Normenausschuß Wasserwesen im Deutschen Institut für Normung e.V.: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische, chemisce, biologische und bakteriologische Verfahren.* 41. Lieferung, Wiley-VCH Weinheim, 1998.

12 Normenausschuß Wasserwesen (NAW) in DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN 38409, Teil 14 „Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) (H14). Beuth Verlag Berlin, Köln 1985.

13 HOFFMANN, H. J.: Erfahrungen mit dem DIN-AOX-Verfahren. In: *10. Aachener Seminar* in Roetgen-Aachen vom 17.-18.4.1986.

14 Abwasserabgabengesetz: Gesetz über Abgaben für das Einleiten vom Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz AbwAG) vom 3. Nov. 1994 (BGBl. I S. 3370)

15 BERENDES, Konrad: *Das Abwasserabgabengesetz*, 3. Auflage, S. 53, C. H. Beck Verlag München 1995.

16 HEIDEMEIER, Joachim, KRAUSE, Susann, MEHLHORN, Bernd, WUNDERLICH, Dietmar: Der Summenparameter AOX - ein wichtiger Baustein zur Emissionsreduzierung im Gewässerbereich, in: *Umwelt 95/96, Jahrbuch für Umwelttechnik und ökologische Modernisierung*, 1995, S. 134-148.

17 Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 14. April 1992. BGBl. I S. 1410, 1501.

18 Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 12. Dezember 1990. BGBl. I, S. 2613.

19 ROßKAMP, Elke: Biologische Relevanz der Trihalogenmethane und leichtflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe. in: AURAND, Karl, HÄSSELBARTH, U., LANGE-ASSCHENFELDT, H. und STEUER, W. (Hrsg.): *Die Trinkwasserverordnung*, 3. Auflage, S. 285-297, E. Schmidt Verlag 1991.

20 DANIEL, Bernd, GIHR, Regine, GRAMATTE, Arno, RIPPEN, Gerd und WIESERT, Peter: *Altlastenanalytik: Parameterliste zur branchenspezifischen Auswahl von Analysenparametern für Standorte*. Ecomed Fachverlag Landsberg/Lech 1990.

21 HUBER, S. A., HUBER, W. und FRIMMEL, F. H.: Summarische Parameter für organische Verbindungen. In: DVGW DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E. V. (Hrsg.): *Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Bd. 5. Wasserchemie für Ingenieure*, S. 47-68. Oldenbourg Verlag, München 1993.

22 Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR), Rheinbericht 1978.

23 KALTHOFF, H.: *Aachener Werkstattgespräche*, Nr. 100, S. 185-205, Aachen 1987.

24 Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (Hrsg.): Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN). *Grundwasserbericht 1991/92*. Hildesheim 1992.

25 Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Weser (ARGE Weser): *Gütebericht* 1993.

26 SCHULTE-WÜLWER-LEIDIG, Anne: Zielvorgaben der IKSR für den Rhein. *Wasser und Boden* 3, S. 15-19, 1994.

27 HÖLTING, Bernward: *Hydrogeologie*, S. 359, Enke-Verlag Stuttgart 1992.

28 BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: *Umweltpolitik - Wasserwirtschaft in Deutschland.* S. 134-139, Bonn 1998.

29 HARDMAN, David, MCELDOWNEY, Sharron, WAITE, Stephen: *Umweltverschmutzung*, Kapitel 1. Springer Verlag, Berlin 1996, S. 4-6.

30 HENSCHLER, Dietrich: *Toxikologie chlororganischer Verbindungen*, S. 55. VCH Weinheim 1994.

31 EISENBRAND, G. und METZLER, M: *Toxikologie für Chemiker*, S. 188-197. Thieme-Verlag Stuttgart 1994.

32 ZEHNDER, A.J.B. und SCHRAA, G.: Biologischer Abbau xenobiotischer Verbindungen bei niedrigen Konentrationen und das Problem der Restkonzentration. In: *gwf Wasser Abwasser* 129, S. 369-373, 1988.

33 BOETHLING, R. S. und ALEXANDER, M: Effect of Concentration of Organic Chemicals on their Biodegradation by Natural Microbial Communities. In: *Applied and Environmental Microbiology* 37, S. 1211-1216, 1979.

34 OBST, U.: Wirkung von Schadstoffen auf Mikroorganismen. In: *Vom Wasser* 73, S. 137-147, 1989.

35 HILL, I. R.: Microbial Transformations of Pesticides. In: HILL, I. R. und WRIGHT, S. J. L. (Hrsg.): *Pesticide Microbiology*. Academic Press, London 1978.

36 HARDMAN, David, MCELDOWNEY, Sharron, WAITE, Stephen: *Umweltverschmutzung*, S. 110-123. Springer Verlag Berlin, 1996.

37 DIETER, Herrmann H.: Umwelthygienische Bewertung von halogen-organischen Verbindungen (HOV). In: *Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene*, Nr. 82, S. 23-36. Gustav-Fischer-Verlag, Stuttgart 1990.

38 Wasserhaushaltsgesetz (WHG), Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts in der Fassung der Bekanntmachung vom 23.09.1986, in: *Beck-Texte Umweltrecht*, 7. Auflage, dtv 1992.

39 Chemikaliengesetz (ChemG), Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen, in der Fassung der Bekanntmachung vom 14.03.1990, in: *Beck Texte Umweltrecht*, 7. Auflage, dtv 1992.

40 MAYER, Peter, HIRSCH, Roman, REIFFERSCHEID, Georg, und HABERER, Klaus: Entwicklung eines gemeinsamen Probenaufbereitungsverfahrens für die nachfolgende Bestimmung von organischen Wasserinhaltsstoffen und der Gentoxizität von gechlorten Wässern. In: *Vom Wasser*, 86, S. 305-320, 1996.

41 BUSCH, Reinhard: *Renaturierung des Lingener Mühlenbachs - Nährstoffberechnungen*. Projektbericht. Universität Oldenburg, 1992.

42 SCHULLER, Dieter, FOKUHL, Inga und WERNER, Norbert: *Identifizierung und Eliminierung von Substanzen, die in Gewässern den AOX-Meßwert verursachen*. Forschungsbericht (Zwischenbericht). Oldenburg 1993.

43 DEUTSCH, Elmar (DOW Deutschland Inc.): Die Zukunft der Chlorchemie aus der Sicht der chemischen Industrie. In: IG Chemie Papier Keramik, Vorstandsbereich Bildung-Umweltschutz (Hrsg.): *Auf dem Weg zu einer umweltverträglichen Industriegesellschaft. Workshop III, Chlorchemie*. Hannover 1993.

44 TÜGEL, Hanne: Chlorchemie. In: *Geo* Nr. 10, S. 152-170, 1996.

45 NOLTE, Rainer F. und JOAS, Reinhard: *Handbuch Chlorchemie I - Gesamtstoffffluß und Bilanz. Umweltbundesamt* (Hrsg.) Texte, Berlin 1992.

46 WENDLAND, Frank, BAUM, Christel, BILSTEIN, Jürgen, FOKUHL, Inga, GÖRIG, Holger, HAHN, Caspar-Friedrich, HERMSMEYER, Dirk, SCHMIED, Frank, STICKFORT, Lucretia, VOGT, Helmut und WEINGARTEN, Peter: Nitrat in Boden, Wasser und Luft, in: *Anthropogene Umweltveränderungen*, S. 23-44, 4. Sommerkurs Bonn-Jülich, Berichte der Arbeitsgruppen. KFA Jülich 1994.

47 SCHMIDT, K. und ZULLEI-SEIBERT, N.: Auftreten von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in Gewässern. In: *DVGW-Schriftenreihe Wasser* Nr. 65. Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn 1989.

48 SCHMITZ, M.: Erkenntnisse zur Gewässerbelastung durch Pflanzenschutzmittel bei den Wasserwerken in der Bundesrepublik Deutschland. In: MILDE, G. und MÜLLER-WEGENER, U. (Hrsg.): *Pflanzenschutzmittel und Grundwasser*. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 79, S. 443-456. Gustav Fischer Verlag Stuttgart 1989.

49 KLUGE, Thomas und SCHRAMM, Engelbert in: GREENPEACE e. V. (Hrsg.): *Greenpeace Studie Wasser*. Hamburg 1990.

50 BRANDT, Michael und GRUNEWALD, Klaus: Trinkwasser ist gefährdet. In: *Weserkurier* 11.04.1998.

51 MÜLLER-WEGENER, U. und MILDE, G.: Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel im Grundwasser. In: AURAND, K. und HÄSSELBARTH (Hrsg.): *Die Trinkwasserverordnung*. E. Schmidt Verlag 1991.

52 MILDE, G. und MÜLLER-WEGENER, U.: *Pflanzenschutzmittel und Grundwasser*. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 79, Gustav Fischer Verlag Stuttgart 1989.

53 MÜLLER-WEGENER, U., AHLSDORF, B., EHRIG, Chr. und SCHMIDT, R.: Pflanzenschutzmittel im Grundwasser - *Ermittlung von Richtgrößen für die Bewertung der Grundwasserbelastung in landwirtschaftlichen Anbaugebieten Norddeutschlands*. Forschungsbericht Wasser 102 02 320 (Umweltbundesamt), 1991.

54 WEIL, Heike und HABERER, Klaus: Verhalten von Pflanzenschutzmitteln bei der Untergrundpassage. In: *Vom Wasser*, 78, S. 273-280, 1992.

55 HEITEFUSS, Rudolf (Hrsg.): *Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln in aquatischen Ökosystemen*. Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), VCH Weinheim 1992.

56 FISCHER, Peter, BACH, Martin, SPITELLER, Michael und FREDE, Hans-Georg: Pflanzenschutzmittel in Fließgewässern Teil 3: Anteil diffuser und punktueller Einträge in einem kleinen Vorfluter. In: *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen* 40, S. 168-173, 1996.

57 ALBERTI, J. und BACHHAUSEN, P., Herkunftsbezogene organische Einzel- und Gruppenparameter im Klärschlamm, Möglichkeiten der Analytik und Überwachung, in: BÖHNKE, B. (Hrsg.), 13. Aachener Werkstattgespräche, *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* Nr. 114, S. 158-185, Aachen 1990.

58 LISP, Norbert und RASP, Helmut: Landwirtschaftliche Klärschlammkompostierung und Kompostverwertung, in: LESCHBER, Reimar und LOLL, Ulrich (Hrsg.), *ATV-Handbuch Klärschlamm*, S. 551-553, 4. Auflage, Ernst & Sohn, VCH Berlin 1996.

59 LESCHBER, Reimar und THORMANN, August, Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm und Klärschlammkompost, in: LESCHBER, Reimar und LOLL, Ulrich (Hrsg.), *ATV-Handbuch Klärschlamm*, S. 497-557, 4. Auflage, Ernst & Sohn, VCH Berlin 1996.

60 Amt für Wasserwirtschaft des Landkreis Emsland, Herr BRINKER , *persönliche Mitteilung*

61 Kläranlage Lingen, Herr GOLDSCHWER, *persönliche Mitteilung*

62 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: *Umweltpolitik. Wasserwirtschaft in Deutschland*. Bundesumweltministerium, Bonn 1998, S. 157-158.

63 Raiffeisengenossenschaft Lingen, *persönliche Mitteilung* 1992.

64 Raiffeisen Central-Genossenschaft Nordwest eG: *Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Produktverzeichnis* 1992.

65 Industrieverband Agrar e. V. (IVA): *Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln: physikalisch-chemische und toxikologische Daten*. 2. Auflage, BLV-Verlagsgesellschaft München, Wien, Zürich, 1990.

66 Meyers Lexikonredaktion (Hrsg.): *Wie funktioniert das? Wetter und Klima*. Meyers Lexikonverlag, 1989, S. 220-221.

67 MÜLLER-WEGENER, Ulrich, KLEINE, W., EHRIG, C, SCHMIDT, R. und KASCHANIAN, B: Pflanzenschutzmitteleinträge in Boden und Gewässer im Einzugsgebiet der Talsperre Haltern, in: Wasser & Boden 9, S. 688-692, 1993.

68 TRAUB-EBERHARD, Ute, KLEIN, Werner, KÖRDEL, Werner und WINKLER, Reinhard: Belastung von Oberflächengewässern durch Pflanzenschutzmittel im Drainagewasser, in: *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 7 (3) 168-173, 1995.

69 KÖPP, Herbert und GANZELMEIER, Heinz: Abtrift von Pflanzenschutzmitteln in Gewässer - Grundlagen der Risikoabschätzung bei der Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren, in: DFG (Hrsg.): *Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln in aquatischen Ökosystemen,* S. 61-66. VCH Weinheim 1992.

70 HURLE, Karl: Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer durch ihre Anwendung in der Landwirtschaft, in DFG (Hrsg.): *Beurteilung von Pflanzenschutzmitteln in aquatischen Ökosystemen,* S. 35-50. VCH Weinheim 1992.

71 SEEL, Peter, KNEPPER, Thomas P., GABRIEL, Stanislava, WEBER, Anke und HABERER, Klaus: Einträge von Pflanzenschutzmitteln in ein Fließgewässer - Versuch einer Bilanzierung, *Vom Wasser*, 83, S. 357-372, 1994.

72 NEURURER, Hans und WOMASTEK, Robert, Über das Auftreten von Pflanzenschutzmitteln in der Luft. *Bodenkultur* 42, S. 57-70, 1991.

73 GUHL, Ulli: Umweltgefahren durch die Verdunstung von Pestiziden. In: *Ökologische Briefe* 45, S. 15-18, 1989.

74 SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H:-P., BRÜMMER, G. HARTGE, K.-H. und SCHWERTMANN, U.: Scheffer/Schachtschabel: *Lehrbuch der Bodenkunde*. 13. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart 1992, S. 355.

75 NASH, R. G: Dissipation from Soil. In: GROVER, R. (Hrsg.): *Environmental Chemistry of Herbicides 1*. CRC Press, Baton Rouge, 1988, S. 131-169.

76 FREDE, Hans-Georg: Wasserbewegung in verschiedenen Böden. In: DVWK (Hrsg.): 15. Fortbildungslehrgang Hydrologie: *Abflußbildung und Wasserbewegung in der ungesättigten Bodenzone*. 1983.

77 Umweltbundesamt: *Halogenorganische Verbindungen in Wässern (HOV-Studie*). Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh, Forschungsbericht Wasserwirtschaft, 10204323. Berlin 1987.

78 GEIßLER, Andreas und SCHÖLER, Heinz Friedrich: Eintrag von Pestiziden und Nitrophenolen mit dem Niederschlag im Rhein/Sieg-Gebiet. In: *Vom Wasser* 80, S. 357-350, 1993.

79 HERTERICH, R.: Atrazin - Atmosphärischer Eintrag und Immissionskonzentrationen. In: *UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 3 (4), S. 195-200, 1991.

80 SELENKA, Fidelis, Vorkommen von PCB. in: DFG-MITTEILUNG XIII DER SENATSKOMMISSION ZUR PRÜFUNG VON RÜCKSTÄNDEN IN LEBENSMITTELN: *Polychlorierte Biphenyle: Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie*. VCH Weinheim 1988.

81 FILIBECK, Jürgen, RAFFIUS, Barbara, SCHLEYER, Ruprecht und HAMMER, Jürgen: Trichloressigsäure (TCA) im Regenwasser - Ergebnisse und Vergleich zweier analytischer Verfahren. *Vom Wasser*, 84, S. 181-195, 1995.

82 Umweltbundesamt (Hrsg.): *Jahresbericht 1994*, Berlin 1995, S. 168.

83 SCHLEYER, R..: Beeinflussung der Grundwasserqualität durch luftgetragene Schadstoffeinträge. In: *Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene*, Nr. 90, Gustav Fischer Verlag Stuttgart 1993.

84 OEHME, M. und MANO, S.: The Long-Range Transport of Organic Pollutants to the Arctic. In: *Originalarbeiten*, 141-416, 1984.

85 FWT: Pflanzenschutzmittel auch im ewigen Eis. In: *Frankfurter Rundschau*. S. 13, 06.10.1990.

86 JUUT, S., NOROKORPI, Y. und RUUSKANEN, J.: Trichloroacetic Acid (TCA) in Pine Needles caused by Atmospheric Emissions of Kraft Pulp Mills. In: *Chemosphere*, Vol 30, Nr. 3, S. 439-448, 1995.

87 DYK, L.P. van: Hormone Herbicides in the Atmosphere of Natal. In: Frehse, H., Kesseler-Schmitz, E. und Conway, S.: *Seventh International Congress of Pesticide Chemisitry*, *Book of Abstracts*, Vol III, S. 35, 1990.

88 HJR: Pestizidverseuchter Regen. In: *Züricher Tages-Anzeiger*, 09.06.1987.

89 OBERWALDER, Ch., GIEßL, H., IRION, L., KIRCHHOFF, J. und HURLE, K.: Pflanzenschutzmittel im Niederschlagswasser. In: *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd*. 43 (9), S. 185-191, 1991.

90 TRAUTNER, F., HUBER, K. und NIESSNER, R: Appearance anc Concentration Ranges of Atrazine in Spring Time Cloud and Rainwater from the Vosges (France). In: *Journal of Aerosol Science*, 23 (1), S. 999-1002, 1992.

91 Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft BBA: Pflanzenschutzmittel im Regenwasser Südostniedersachsens. Untersuchungen der Biologischen Bundesanstalt führen zu höheren Anforderungen. *Pressemitteilung* 19.12.1991.

92 LAWA-Arbeitskreis Grundwassergüte: PSM im Regenwasser. *Protokoll der Sitzung* vom 06./07.02.1990.

93 SCHÖSSNER, Horst und KOCH, Andreas: Pestizide im Regen. In: *Forum Städte-Hygiene* 42, S. 109-113, 1991.

94 SCHARF, J., WIESIOLLEK, R. und BÄCHMANN, K: Pesticides in the Atmosphere. In: *Fresenius' Journal der Analytischen Chemie* 342, S. 813-816, 1992.

95 SIEBERS, J., GOTTSCHILD, D. und NOLTING, H.-G.: Untersuchungen ausgewählter Pflanzenschutzmittel und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe in Niederschläge Südostniedersachsens - Erste Ergenisse aus den Jahren 1990/91. In: *Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes* 43, S. 191-200, 1991.

96 NKUSI, Gérard, SCHÖLER, Heinz-Friedrich und MÜLLER, German, Überblick zum Vorkommen biogener halogenorganischer Verbindungen (BHOV). In: MATSCHULLAT und MÜLLER (Hrsg.), *Geowissenschaften und Umwelt.* Springer Verlag, Berlin 1994, S. 151-158.

97 STRAUB, J., MERKEL, B., BAUMANN, T., NIEßNER, R. und UDLUFT, P.: Probenahme von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) aus der gesättigten und ungesättigten Zone. In: *Vom Wasser* 75, S:215-228, 1990.

98 HOFFMANN, H. J. und RÖHL, R. : Das DIN -AOX-Verfahren. *LaborPraxis*, April 1985 (S.330-335)

99 STRAUSS, Georg: Stand der Forschungen zur Chlorbilanz, in: STEGER, Ulrich (Hrsg.): *Chemie und Umwelt: Das Beispiel der chlorchemischen Verbindungen*, E. Schmidt Verlag, Berlin 1991, S. 209-217.

100 NAUMANN, Klaus: Chlorchemie der Natur. In: *Chemie in unserer Zeit*, 27. Jahrgang, Nr. 1, S. 33-41, 1993.

101 NAUMANN, Klaus: Natürlich vorkommende Organohalogene, in: *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* 42, Nr. 4, S. 390-392, 1994.

102 ANONYMUS: Chlorchemie - europäisch. In: *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* 43 Nr. 3, 1995, S. 360-361.

103 FENICAL, William: Natural Products Chemistry in the Marine Environment. In: *Science* 215, 923-928, 1982.

104 HOEKTRA, Eddo J. und DE LEER, Ed W. B.: AOX Levels in the River Thine: Fifty Percent of Natural Origin?! In: *Water Science and Technology* Vol 29, Nr. 3, S. 133-136, 1994.

105 ASPLUND, Gunilla und GRIMVALL, Anders. In: *Enviromental Science and Technology*, Vol. 25, No. 8, S. 1347-1350. 1991.

106 NKUSI, Gérard, SCHÖLER, Heinz-Friedrich und MÜLLER, German: *Überblick zum Vorkommen biogener halogenorganischer Verbindungen (BHOV*). In: MATSCHULLAT und MÜLLER (Hrsg.): *Geowissenschaften und Umwelt.* Springer Verlag, 1994, S. 151-158.

107 NKUSI, Gerard u. MÜLLER, German: Natürliche organische Halogenverbindungen in der Umwelt. In: *GIT Labor-Fachzeitschrift* 6/94, S. 647-649, 1994.

108 MÜLLER, German und SCHMITZ, Wilfried: Halogenorganische Verbindungen in aquatischen Sedimenten: anthropogen und biogen, in: *Chemiker-Zeitung*, Nr. 12, S. 415-417, 1985.

109 HUFFMAN, E. W. D. und STUBER, H. A.: Analytical Methodology for Elemental Analysis of Humic Substances. In: AIKEN, George R., MCKNIGHT, Diane M., WERSHAW, Robert L und MACCARTHY, Patrick: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*, S. 433-456. John Wiley & Sons, New York 1985.

110 SCHÖLER, Heinz Friedrich und HAIBER, Georg: Bildung und Verbleib natürlicher halogenorganischer Verbindungen in Wasser, Böden und Sediment. In. MATSCHULLAT, Jörg, TOBSCHALL, Heinz Jürgen und VOIGT, Hans-Jürgen: *Geochemie und Umwelt*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1997, S. 151-159.

111 VAN LOON, W.: *Isolation and Quantitative Pyrolysis-Mass Spectrometry of Dissolved Chlorolignosulphonic Acids*. Dissertation, Universität von Amsterdam, 1992.

112 MCKNIGHT, D. M. et. al: How Do Organic Acids Interact with Solutes, Surfaces, and Organisms? Group Report. In: PERDUE, E. M. und GJESSING, E. T. (Hrsg.): *Organic Acides in Aquatic Ecosystems*. Report of the Dahlem Workshop on Organic Acids in Aquatic Ecosystems Berlin 1989, S. 223-243. John Wiley & Sons. Chichester New York 1990

113 MALCOLM, Ronald L.: Factors to bei Considered in the Isolation and Characterization of Aquatic Humic Substances, in: ALLARD, B., BORÉN, H., GRIMVALL, A. (Hrsg.): *Lecture Notes in Earth Sciences, Nr. 33, Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, S. 9-36. Springer Berlin, Heidelberg, 1991.

114 SHUMAN, M. S. et. al: How Are Acid-base Properties of „DOC" Measured and Modeled and How Do They Affect Aquatic Ecosystems? Group Report. In: PERDUE, E. M. und GJESSING, E. T. (Hrsg.): *Organic Acides in Aquatic Ecosystems*. Report of the Dahlem Workshop on Organic Acids in Aquatic Ecosystems Berlin 1989. John Wiley & Sons, Chichester New York, 1990, S. 141-149.

115 ABBT-BRAUN, Gudrun: Praktische Aspekte von Huminstoffen. In: DVGW DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E. V. (Hrsg.): *Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Bd. 5. Wasserchemie für Ingenieure*, S. 73-95. Oldenbourg Verlag, München 1993.

116 ABBT-BRAUN, G. SCHMIEDEL, U. und FRIMMEL, F. H:: Elementaranalytische Untersuchungen isolierter Fulvinsäuren unterschiedlichen Ursprungs. In: *Vom Wasser* 75, S. 59-73, 1990.

117 ZIECHMANN, Wolfgang,und MÜLLER-WEGENER, Ulrich: *Bodenchemie*, Wissenschaftsverlag Mannheim 1990.

118 KRAMER, J. R., BRASSARD, P., COLLINS, P., CLAIR, T.A. und TAKATS, P.: Variability of Organic Acids in Watersheds. In: *Organic Acides in Aquatic Ecosystems*. Report of the Dahlem Workshop on Organic Acids in Aquatic Ecosystems Berlin 1989, S. 127-139. John Wiley & Sons. Chichester New York 1990.

119 STEVENSON, F. J.: Geochemistry of Soil Humc Substances. In: AIKEN, George R., MCKNIGHT, Diane M., WERSHAW, Robert L und MACCARTHY, Patrick: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*, S. 13-53. John Wiley & Sons, New York 1985.

120 ZECH, Wolfgang, GUGGENBERGER, Georg, HAUMAIER, Ludwig und KÖGEL-KNABNER, Ingrid: Strukturaufklärung und Funktion wasserlöslicher organischer Bodensubstanzen. In. FRIMMEL, Fritz H. und ABBT-BRAUN, Gudrun: *Refraktäre organische Säuren in Gewässern*, S. 47-70. VCH Weinheim, 1993.

121 BUSCH, Peter: *Untersuchungen des Summenparameters AOX anhand von Einzelstoffanalytik*. Dissertation. Oldenburg 1997.

122 DIERING, Christina: *Einfluß von Huminstoffen auf die analytische Erfassung von chlorierten Phenoxycarbonsäuren und möglichen Metaboliten*. Diplomarbeit. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 1997.

123 THIER, H.-P., und FREHSE, H: *Rückstandanalytik von Pflanzenschutzmitteln*, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1986.

124 DFG: *Dünnschichtchromatographie in der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten*. VCH Weinheim 1987.

125 GARDYAN, Christine und THIER, Hans-Peter: HPTLC zur Befundsicherung bei der Rückstandsanalyse von Pflanzenschutzmitteln. In: *Zeitschrift für Lebnesmitteluntersuchung und - Forschung 194*, S. 344-350, 1992.

126 SPECHT, Wolfgang und TILLKES, Monika, Gas-chromatographische Bestimmujng von Rückstnänden an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und MIni-Kieselgel-Säulen-Chromatographie, In: *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 322, S. 448-455, 1985.

127 TILLMANNS, Ulrich, Schadstoffanalytik im Spurenbereich mit GC/MS, In: *UTA* 2, S. 97-101, 1992.

128 WIESIOLLEK, Reinhard und BÄCHMANN, Kurt: Differenzierung statt Summierung. Die elektrolytische Leitfähigkeitsdetektion in der HPLC zur spezifischen Bestimmung organischer Chlorverbindungen. In: *GIT Labor-Fachzeitschrift* 5, S. 486-492. 1998.

129 MÜHLHAUSEN, D., und MLYTZ, H.: Bestimmung halogenierter Kohlenwasserstoffe (AOX und Einzelstoffe) in Gewässern. In: *Schriftenreihe des Vereins für Wasser-Boden- und Lufthygiene*, S. 121-131. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1990.

130 KELLER, Martin: AOX-Belastung von Oberflächengewässern im Jahr 1987. In: *Vom Wasser*, 72, S. 199-210, 1989.

131 KÜHN, Wolfgang: Bedeutung der Haloforme bei der Trinkwasseraufbereitung. In: Karl AURAND (Hrsg.): *Organische Verunreinigungen in der Umwelt*. E. Schmidt Verlag, Berlin 1978, S. 147-149.

132 Niedersächsisches Landesamt für Ökologie. *Meßdaten Oberflächenwasser 1988*, schriftliche Mitteilung.

133 BUSCH, Peter: *Untersuchungen des Summenparameters AOX anhand von Einzelstoffanalytik*. Dissertation. Oldenburg 1997.

134 FÖRST, Claudia, STIEGLITZ, Ludwig, ROTH, Werner, und KUHNMÜNCH, Silvia: Determination of Volatile Organic Pollutants in Leachate form Different Landfills, *Vom Wasser*, 72, S. 295-305, 1989.

135 HAGENDORF, U. und J. ROHDE, *Ermittlung der Abwasserfrachten an adsorbierbaren organischen Haolgenverbindungen (AOX) verschiedener Branchen (WHG*), UBA-Forschungsbericht 102 04 352, 1990.

136 EHRLER, P., J. JANITZA, S. KOSCIELSKI und A. KRAULER, *Die Ermittlung der Quellen von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (AOX) in Abwässern der Textilindustire und Maßnahmen zu ihrer Vermeidung*, UBA-Texte 33, 1993.

137 JEKEL, Martin, NOLTE, Christine und OLEKSY-FRENZEL, Jolanta: Zur Belastung des häuslichen Abwassers mit nichtflüchtigen organischen Halogenverbindungen (NPAOX), *Vom Wasser*, 77, S. 303-313, 1991.

138 OLEKSY-FRENZEL, Jolanta, WISCHNACK, Sabine und JEKEL, Martin, Bestimmung der organischen Gruppenparameter AOCl, AOBr und AOI in Kommunalabwasser, *Vom Wasser*, 85, S. 59-67, 1995.

139 FUCHS, Friedrich: Gelchromatographische Trennung von organischen Waserinhaltsstoffen, Teil I: Durchführung der Messungen. *Vom Wasser* 64, S. 129-144, 1985.

140 FUCHS, Friedrich, Gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen, Teil II: Ergebnisse der Trennungen bei Oberflächenwaässern und Abwässern, *Vom Wasser*, 65, S. 93-105, 1985.

141 DIERSCHKE, Martina, STEINMETZ, Heidrun und JACOBITZ, Karlheinz: Herkunft und Verbleib von organischen Schadstoffen (AOX) in kommunalen Abwasserreinigungsanalgen. In: *AWT Abwassertechnik* Heft 1 S. 40, 1994.

142 HAGENDORF, U.: Organische Halogenverbindungen (AOX) aus diffusen Quellen im Haushalt (Papier, Geschirrspül- und Waschmaschinen. In: *Korrespondenz Abwsser* 12, 1776 ff, 1992.

143 ATV-Arbeitsgruppe „AOX und Gewässerbeschaffenheit“ im ATV-Fachausschuss „Grundsätze der Abwasserreinigung hinsichtlich der Einleitung in Gewässer und deren Nutzung“. Bortlisz, Braun, Gegenmantel, Kornatzki, Weisbrodt, Wieting, Zimmer. *Korrespondenz Abwasser* 9, 40. Jahrgang, 1503-1510 (1993).

144 MERZ, W. und NEU, H.-J.: Anwendung der flüssig/flüssig Extraktion zur Anreicherung von organischen Spurenstoffen aus Wasser. In: Vom Wasser 65, S. 278-284, 1985.

145 STACHEL, Burkhard, LAHL, Uwe, SCHRÖER, Wolfram und ZESCHMAR, Barbara: AOX-Summenbestimmung und Einzelstoffnachweis. In: *Vom Wasser*, 63, S. 23-34, 1984.

146 LUITJENS, M. und STOCK, W.: AOX in stark salzhaltigen Wässern. In: *Korrespondenz Abwasser* 9, S. 1356-1361, 1992.

147 STRENGER, Stefan, ALBERTI, Jörg und STOCK, Hans-Dieter: Bestimmung eines Gruppenparameters für organische Halogenverbindungen in Wasserproben mit hohen Salzgehalten unter Verwendung von XAD-4-Harz. In: *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 23, Nr. 4, S. 157-165, 1995.

148 FRIMMEL, Fritz H.: Isolierung mit Hilfe von XAD-Harzen. In: FRIMMEL, Fritz H., und ABBT-BRAUN, Gudrun (Hrsg.): *Refraktäre organische Säuren in Gewässern*. DFG, VCH Weinheim 1993, S. 13-16.

149 AIKEN, George R.: Isolation an Concentration Techniqhes fpr Aquatic Humic Substances. In: AIKEN, George R., MCKNIGHT, Diane M. und WERSHAW, Robert L. (Hrsg.*): Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterisation.* John Wiley & Sons, New York 1985, S. 363-386.

150 AIKEN, George R.: A Critical Evaluation of the Use of Macroporous Resins for the Isolation of Aquatic Humic Substances. In: FRIMMEL, Fritz H. und CHRISTMAN, Russell F. (Hrsg.): *Humic Substances and their Role in the Environment*. Wiley, Chichester 1988, S. 15-30.

151 ANONYM: *Technical Bulletin Fluid Process Chemicals*. XAD-2.

152 ANONYM: *Technical Bulletin Fluid Process Chemicals*. XAD-4.

153 JUNK, G. A., RICHARD, J. J., GRIESER, M. D., WITIAK, D., WITIAK, J. L., ARGUELLO, M. D., VICK, R., SVEC, H. J., RITZ, J. S. und CALDER, G. V.: Use of Macroreticular Resins in the Analysis of Water for Trace Organic Contaminants. In: *Journal of Chromatography*, 99, S. 745-762, 1972.

154 KÖLLE, Walter: Huminstoffe - Erfolge und offene Fragen der Wasserversorgungspraxis. In: FRIMMEL, Fritz H., und ABBT-BRAUN, Gudrun (Hrsg.): *Refraktäre organische Säuren in Gewässern*, S. 107-118. DFG. VCH Weinheim, 1993.

155 DETERMANN: Gelchromatographie, 1968.

156 DEERTZ, Detlef: *Aufarbeitung von Bodeneluaten in der Rückstandsanalytik mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie*. Diplomarbeit. Oldenburg, 1993.

157 FUCHS, Friedrich: Gelchromatographische Trennung von organsichen Wasserinhaltsstoffen, Teil III: Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Gelmatrix, Probnesubstanz und Elutionsmittel. In. *Vom Wasser* 66, 1985.

158 HEJZLAR, Josef: Effect of Inorganic Salts and Adsorption in Sepahdex-GEl Chromatography of Aquatic organic Substances. In. *Water Research* 21, Nr. 11, S. 1311-1318, 1987.

159 LINDQVIST, Ingvar: Adsorption Effects in Gel Filtration of Humic Acid. In: *Acta Chemica Scandica* 21, Nr. 9, S. 2564-2566, 1967.

160 HALL, Ken. J. and LEE, G. J.: Molecular Size and Spectral Characterization of Organic Matter in a Meromictic Lake. In: *Water Research* 8, S. 239-252, 1972.

161 VDI 2119, *Messung partikelförmiger Niederschläge, Blatt 1: Übersicht*. VDI-Verlag Düsseldorf 1972.

162 VDI 2119, *Messung partikelförmiger Niederschläge, Blatt 2: Messung partikelförmigen Niederschlags mit dem Bergerhoff-Gerät.* VDI-Verlag Düsseldorf 1972.

163 Deutscher Wetterdienst. *Monatlicher Witterungsbericht für Bremen und das westliche Niedersachsen*, Jahrgang 40, 1992.

164 Deutscher Wetterdienst. *Monatlicher Witterungsbericht für Bremen und das westliche Niedersachsen*, Jahrgang 41, 1993.

165 WENDLAND, Frank: *Nitrat im Grundwasser der „alten" Bundesländer*. Forschungszentrum Jülich: Berichte aus der Ökologischen Forschung, Band 8. Jülich 1992.

166 DAVID, M. B., VANCE, G. F., RISSING, J. M. und STEVENSON, F. J.: Organic Carbon Fraktions in Extracts of O and B Horizons from a New England Spodosol: Effects of Acid Treatment. In: *Journal of Environmental Quality* 18, S. 212-217, 1989.

167 LEENHEER, Jerry A.: Comprehensive Approach to Praparative Isolation and Fraktionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters. In: *Environmental Science & Technology*, S. 578-587, 1981.

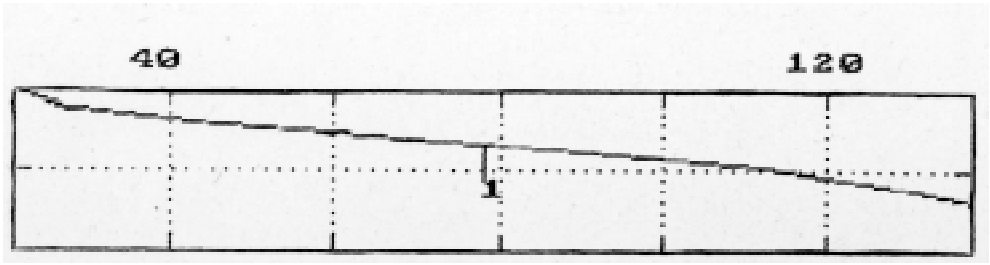
168 ZECH, Wolfgang, GUGGENBERGER, Georg, HAUMAIER, Ludwig und KÖGEL-KNABNER, Ingrid: Strukturaufklärung und Funktion wasserlöslicher organischer Bodensubstanzen. In. FRIMMEL, Fritz H. und ABBT-BRAUN, Gudrun: *Refraktäre organische Säuren in Gewässern.* VCH Weinheim 1993, S. 47-70.

Anhang I: beispielhaftes Messprotokoll der AOX-Bestimmung

Titration zur Endpunktbestimmung

```
‘fr
Datum 97-01-15     Zeit 09:31           1
U (init)        21  mV   MET U           1
EP1          0.341 ml                 78 mV
Stopp     EP erreicht


‘cu
Datum 97-01-15     Zeit 09:31           1
Start V      0.000 mL    MET U          1
0.5 ml/div          dU=20.0 mV/div
```



Legende

U(init)	Potential bei Titrationsbeginn
EP1	Verbrauch an Titrierlösung
MET U	eingegebenes Messprogramm
(ohne)	Potential bei Titrationsende
Start V	Verbrauch an Titrierlösung vor Beginn
0,5 ml/div	Titermenge je Zugabe
dU=20,0 mV/div	Integrationsraum zur Endpunktbestimmung

AOX-Bestimmung

```
RDatum 96-02-26    Zeit 13:21      18
U (init)        75  mV   SET U               5
Einmass        100 g     id 1                4
EP1          1.141 ml                    78 mV
RS1            0.0
RS2           1.05
RS3           0.00
RS4           8.54
RS5            8.5
RS6          0.085 ppm
RS7             85
RS8          36.92
```

Legende

U(init)	Potential bei Titrationsbeginn
SET U	Messprogramm
Einmaß	Probenvolumen bei Adsorption
id 1	Probennummer
ohne	Potential bei Endpunkt der Titration
EP1	Verbrauch an Titrierlösung
RS2	Faktor der Titrierlösung
RS3	AOX-Blindwert
RS4	Gesamtchlorid in µg
RS5	Gesamtchlorid-Blindwert in µg
RS6	AOX-Messwert in mg/L
RS7	AOX-Messwert in µg/L
RS8	Titrierzeit in min

Anhang II: AOX-Messergebnisse der Adsorptions- und Desorptionsversuche

Tabelle 1: AOX-Adsorptionsraten für 1 L Probe an 1 g Adsorptionsmittel

Adsorptionsmittel	AOX vorher µg/L	AOX nachher µg/L	Adsorptionsrate %	Mittelwert %	Standardabweichung %
XAD-2	75	54	28	29	4,5
	66	47	29		
	66	50	24		
	82	53	35		
XAD-4	102	85	17	21	7,4
	102	82	20		
	102	86	16		
	90	68	24		
	90	75	17		
	91	57	37		
	91	75	18		
XAD-8	74	48	35	31	4,7
	74	50	32		
	74	48	35		
	74	55	26		
	74	51	31		
	74	47	36		
	74	56	24		
Duolite A-7	42	10	79	74	11,4
	79	14	82		
	79	31	61		

Tabelle 2: AOX-Adsorptionsraten für 1 L Probe an 3 g Adsorptionsmittel

Adsorptionsmittel	AOX vorher µg/L	AOX nachher µg/L	Adsorptionsrate %	Mittelwert %	Standardabweichung %
XAD-2	98	46	47	52	7,1
	98	56	57		
XAD-4	98	61	62	57	1,4
	98	50	51		
XAD-8	98	52	53	55	2,9
	98	56	57		

Tabelle 3: AOX-Desorptionsraten von XAD, hier: NaOH

	AOX adsorbiert	NaOH-Fraktion	Anteil am Adsorbat	Mittelwert	Standardabw.
	µg/L	µg/L	%	%	%
XAD-2	52	44	85		
	56	33	59	72	18,4
XAD-4	50	40	80		
	61	26	43	62	26,2
XAD-8	46	36	78		
	56	32	57	68	14,8
Duolite A-7	52	51	98		
	39	30	77	88	14,8

Tabelle 4: AOX-Desorptionsraten von XAD, hier: Gesamtdesorption

Adsorptionsmittel	AOX adsorbiert	AOX desorbiert	Gesamtdesorption	Wiederfindung	Standard-abweichung
	µg/L	µg/L	%	%	%
XAD-2	52	57	110		
	56	48	86	98	17
XAD-4	50	58	116		
	61	36	59	87,5	40,3
XAD-8	46	55	119		
	56	50	89	104	21,2

Tabelle 5: AOX-Fraktionierung, Adsorption an Duolite A-7

Adsorption an Duolite A-7		Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
AOX der Probe	µg/L	51	54
Probenmenge	L	8,25	2,2
AOX-Input	µg	420	119
AOX im Perkolat	µg/L	10	24
AOX-Output	µg	83	53
AOX-Output	%	20	44
AOX-Adsorbat	µg	337	66
AOX-Adsorbat	%	48	66

Tabelle 6: AOX-Fraktionierung, Desorption von XAD-8

Desorption von XAD-8		Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
AOX-Adsorbat	µg	220	143
	%	31	53
NaOH-Eluat	µg	126	90
	%	57	63
Methanol-Eluat	µg	112	69
	%	51	48
Gesamt-Eluat	µg	238	159
	%	108	111

Tabelle 7: AOX-Fraktionierung, Desorption von Duolite A-7

Desorption von Duolite A-7		Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
AOX-Adsorbat	µg	337	66
	%	80	66
NaHCO3-Eluat	µg/L	138	23
	%	41	35
NaOH-Eluat	µg/L	176	23
	%	52	35
Gesamt-Eluat	µg/L	314	46
	%	93	70

Tabelle 8: AOX-Fraktionierung

	Versuchsreihe			Versuchsreihe	
	1 (%)	2 (%)		1 (%)	2 (%)
Adsorption an XAD-8	31	53	Desorption mit NaOH	16	30
			Desorption mit Methanol	15	23
Adsorption an A-7	55	30	Desorption mit NaHCO3	24	15
			Desorption mit NaOH	31	15
Perkolat	10	24	nicht extrahierbar	10	24
Summe	96	108	Summe	96	108

Tabelle 9: AOX-Messergebnisse und Wiederfindung nach Gelfiltration

Fraktion	< 500 g/mol	> 500 g/mol	Wiederfindung (%)
1	76	56	97
2	8	59	87
3	43	32	79
4	160	94	95

P

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich,
dass ich diese Arbeit selbständig angefertigt
und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel
verwendet habe.

Bremen, den 07.Dezember 1998

.....

(Inga Fokuhl)

LEBENSLAUF

Name:	Inga Ellen Fokuhl
Geburtsdatum:	24.01.1965 in Jever
Familienstand:	ledig
1971-1977	Grundschule und Orientierungsstufe Jever
1977-1984	Mariengymnasium Jever Abschluss: Abitur
1984-1985	Chemiestudium an der Christian August Universität Kiel
1985-1992	Chemiestudium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Abschluss: Diplom
seit 1993	Promotionsstudium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
1992-1997	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
1997	Praktikantin bei Kraft Jacobs Suchard Manufacturing GmbH & Co KG, Abt. Safety-Security-Environment in Bremen
1997	Fortbildung Projektmanagement bei STN Atlas Elektronik in Bremen
1998	Fortbildung Fachkraft für Arbeitssicherheit bei der Handelskammer zu Bremen
seit 1998	freiberufliche Tätigkeit