

# **Huminstoffkontinuen – eine unbestimmbare Matrix**

**ein Anlaß zur Prüfung und Bewertung der nach Bundesbodenschutzverordnung  
rechtsverbindlichen Extraktionsverfahren für die chemische Analyse organischer  
Schadstoffe in Böden**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky  
Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation.

von Herrn Walter Harms

geboren am 22. Mai 1950 in Bohlswarfe, Gemeinde Schortens

Gutachter: Prof. Dr. Dieter Schuller

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerd Liebezeit

Tag der Disputation: 15. Februar 2005

.

Zum Gedenken meiner Eltern gewidmet,

die mir eine wohlbehütete und wunderbar glückliche Kindheit und Jugend schenkten. Auf ihrem Bauernhof haben meine Eltern mich von frühester Kindheit an auf das unübertreffliche Wesen der Natur aufmerksam gemacht und gelehrt, allen Lebewesen in all ihren Eigenarten achtend eine große Ehrfurcht entgegen zu bringen. Auf wunderbare Weise haben meine Eltern ihre Begeisterung für die Natur und auch den absoluten Respekt vor der unumstößlichen naturgegebenen Ordnung an mich weitergegeben und so in mir die Neugier auf die Naturwissenschaften erweckt.



### **Dank**

Herrn Prof. Dr. Dieter Schuller danke ich für seine stets fördernde Betreuung und die Übernahme des ersten Gutachtens. Neben seiner großen Toleranz und seinem Wohlwollen für unabhängige Arbeit war er darüber hinaus mit seinen fruchtbaren und zielführenden Diskussionen und seiner unermüdlich kritischen Korrektur der vorliegenden Arbeit für mich eine unersetzliche Hilfe.

Herrn Prof. Dr. Gerd Liebezeit danke ich für seine weiterführenden wertvollen Anregungen und für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Frau Prof. Dr. Luise Giani danke ich dafür, daß sie sich die große Mühe gemacht hat, den bodenkundlichen Anteil der Arbeit eines Chemikers kritisch zu lesen und mir zusätzlich wertvolle Hinweise zu geben.

Herrn Prof. Ph D. Nordulf W. G. Debye, Towson University, Maryland, USA danke ich für die Korrektur des ‚abstracts‘.

Herrn Dipl.-Chem. Detlef Deertz danke ich für die Ausführung des rechnergestützten Layouts und der graphischen Gestaltung dieser Arbeit.



# **Huminstoffkontinuen – eine unbestimmbare Matrix**

**ein Anlaß zur Prüfung und Bewertung der nach Bundesbodenschutzverordnung  
rechtsverbindlichen Extraktionsverfahren für die chemische Analyse organischer  
Schadstoffe in Böden**

Inhalt:

<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>2</b>
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>3</b>
<b>2 THEORIE DER HUMINSTOFFE .....</b>	<b>9</b>
2.1 Terminologie Humus – Huminstoff .....	9
2.2 Vorkommen der Huminstoffe .....	10
2.3 Bildung der Bodenhuminstoffe – Huminstoffsynthese – Humifizierung .....	11
2.3.1 Allgemein.....	11
2.3.2 Chemisch - biotische Huminstoffsynthese – Vier-Phasen-Modell nach Ziechmann.....	12
2.3.3 Die permanente Präsenz der Radikale und das Phänomen der Gleichzeitigkeit der Huminstoffreaktionen .....	13
2.3.4 Bodenhuminstoffe – eine Funktion von lebenden Systemen.....	14
<b>2.4 Tonmineral - Huminstoff - Systeme .....</b>	<b>18</b>
<b>2.5 Die molekulare Struktur der Huminstoffe.....</b>	<b>22</b>
2.5.1 Entstehung einer ungeordneten Molekularstruktur.....	22
2.5.2 Huminstoffe – Polymere oder makromolekulare Stoffe? .....	22

2.5.3	Der kolloidale Zustand von Huminstoffen und die Unmöglichkeit der exakten Bestimmung ihrer molaren Massen .....	23
2.5.4	Die Individualität der Huminstoffe.....	26
2.5.5	Strukturmodelle .....	27
2.5.6	Funktionelle Gruppen der Huminstoffe und ihre variable Accessibilität....	29
<b>2.6</b>	<b>Bodenuminstoffe und ihre Bindungsdynamik.....</b>	<b>31</b>
<b>2.7</b>	<b>Offene und permanent kohärentdynamische heterogene Huminstoffkontinuen und ihre Wechselwirkungen mit bodenfremden organischen Stoffen.....</b>	<b>37</b>
2.7.1	Adsorption zwischen Huminstoffkontinuen und bodenfremden organischen Stoffen.....	38
2.7.2	Chemische Bindungen der Huminstoffkontinuen mit bodenfremden organischen Stoffen .....	40
2.7.3	Die offene und permanente Bindungsdynamik der heterogenen Huminstoffkontinuen mit bodenfremden organischen Stoffen unter verschiedenen Bedingungen .....	42
2.7.4	Quantitative Bestimmung bodenfremder organischer Stoffe in huminstoffhaltigen Böden und das Problem der ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ .....	49
<b>3</b>	<b>PRÜFUNG UND BEWERTUNG DER RECHTSVERBINDLICHEN EXTRAKTIONSVERFAHREN (BBODSCHV) FÜR ORGANISCHE SCHADSTOFFE IN BÖDEN.....</b>	<b>52</b>
3.1	Individuelle Matrixvariabilität der Böden versus Einheitsnorm .....	52
3.2	Extraktionseffizienz im Zielkonflikt zwischen Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen .....	54
3.3	Interne Standards, Wiederfindungsraten und zertifizierte Referenzproben als sichere Mittel zur Fehlerkontrolle bei Bestimmungen organischer Schadstoffe in Böden? .....	57
3.4	Ergebnis der Prüfung der rechtsverbindlichen Extraktionsverfahren (BBodSchV) für organische Schadstoffe in Böden und Bewertung..	65

<b>4</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>69</b>
<b>4.1</b>	<b>Vorschläge zur Lösung der im Zielkonflikt zwischen Vergleichbarkeit und Richtigkeit stehenden rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren (BBodSchV) für organische Schadstoffe in Böden und weitere Vorschläge .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2</b>	<b>Folgen bei der Anwendung der nach den rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren (BBodSchV) erhaltenen fehlerhaften Analysenergebnisse.....</b>	<b>71</b>
<b>4.3</b>	<b>Schlußwort.....</b>	<b>76</b>
<b>5</b>	<b>ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>GLOSSAR.....</b>	<b>79</b>
<b>7</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>88</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>95</b>
<b>9.1</b>	<b>Auszüge aus Anhang 1 und Anhang 2 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV).....</b>	<b>95</b>
<b>9.2</b>	<b>Auszüge aus dem Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG).....</b>	<b>98</b>
<b>9.3</b>	<b>In dieser Arbeit zitierte Normen und Vorschriften.....</b>	<b>99</b>
<b>10</b>	<b>PUBLIKATIONEN UND VORTRÄGE .....</b>	<b>101</b>
<b>11</b>	<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>102</b>
<b>12</b>	<b>ERKLÄRUNG .....</b>	<b>103</b>



## Zusammenfassung

Über die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) werden die Analysenverfahren (einschließlich der Extraktionsverfahren) für die Bestimmung organischer Schadstoffe in Böden verbindlich vorgeschrieben. Die in Böden allgegenwärtigen Huminstoffe verursachen durch ihre ungewöhnliche und äußerst komplizierte Chemie bei der Extraktion organischer Schadstoffe ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ in unbestimmbarer Höhe, die als systematische Fehler dem Ziel der analytischen Chemie, Analyseergebnisse hoher Richtigkeit zu liefern, grundsätzlich entgegenstehen. Das ist ein hinreichender Grund, die nach BBodSchV rechtsverbindlichen Extraktionsverfahren für organische Schadstoffe in Böden sehr genau zu prüfen. Allein dem Verständnis für die komplizierten physiko-chemischen Zusammenhänge zwischen Huminstoffen und organischen Schadstoffen und deren Extrahierbarkeit dienend wird die Theorie der Huminstoffe diesbezüglich begrenzt aufgearbeitet. Die dabei formulierten ‚offenen und permanent kohärentdynamischen heterogenen Huminstoff-Kontinuen‘ können die in huminstoffhaltigen Böden grundsätzlich verbleibenden ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ organischer Schadstoffe erklären. Das erforschte Problem von ‚nichtextrahierbaren Rückständen‘ bei der Rückstandsanalytik von Pestiziden in Böden wird im Analogieschluß auf organische Schadstoffe in huminstoffhaltigen Böden übertragen. Die Prüfung einzelner Beispiele aus den rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren (BBodSchV) hat ergeben, daß die prinzipiell vorkommende unvollständige und unbestimmbare Extraktionseffizienz dort entweder überhaupt nicht benannt wird oder als Ursache für Zielkonflikte zwischen geforderter Vergleichbarkeit und Richtigkeit von Analyseergebnissen zwar erwähnt, aber wegen der zur Priorität gesetzten Vergleichbarkeit endgültig vernachlässigt wird. Wegen dieser Nichtbeachtung der prinzipiell unbestimmbaren Extraktionseffizienz erfüllen die nach BBodSchV verbindlichen Bestimmungsverfahren für organische Schadstoffe in Böden nicht die Zielsetzung der analytischen Chemie, Analyseergebnisse mit hoher Richtigkeit zu liefern. Da die Extraktionseffizienz von den individuellen Huminstoffgegebenheiten der einzelnen Böden abhängt, ist ein allgemeiner Vergleich mit einer Bewertung der verschiedenen Extraktionsverfahren und eine Empfehlung eines besonders geeigneten Verfahrens nicht sinnvoll. Es wird zur Verbesserung vorgeschlagen, Zielkonflikte zwischen Vergleichbarkeit und Richtigkeit von Analyseergebnissen nicht wie bei den rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren einseitig zu Gunsten der Vergleichbarkeit zu beseitigen, sondern sich beiden Zielen (Richtigkeit und Vergleichbarkeit) so weit wie möglich zu nähern. Über verschiedene Ansätze soll das Verfahren mit der maximalen Extraktionseffizienz ermittelt werden (maximal erreichbare Richtigkeit). Eine dazu gehörende lückenlose Dokumentation soll eine nachvollziehbare Vergleichbarkeit ermöglichen. Wegen der Nichtbeachtung der unvollständigen Extraktionseffizienz und der dadurch bedingten Minderbefunde können Böden Nutzungen zugewiesen werden, die aufgrund der tatsächlich vorliegenden Schadstoffgehalte nicht zulässig sind. Neben den chemisch-analytisch erfaßten können die nicht erfaßten Anteile organischer Schadstoffe wegen der permanenten Huminstoffdynamik zu einer späteren Zeit wieder freigesetzt werden. Das bedeutet aber, daß die Anwendung der rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren den Zielen des Bundes-Bodenschutzgesetzes (nachhaltige Sicherung der Bodenfunktionen und Abwehr

schädlicher Bodenveränderungen) nicht nachkommen kann. Es wird vorgeschlagen, sich der Forderung des Bodenschutzgesetzes einer nachhaltigen Sicherung der Bodenfunktionen zu nähern, indem für die Bewertung des Schadstoffpotentials organischer Stoffe in Böden auch die permanente Huminstoffdynamik und die möglichen zeitverzögerten Freisetzungen („chemical time bombs“) mit berücksichtigt werden.

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, sich der Realität schadstoffhaltiger Böden weiter zu nähern, als es mit den Vorschriften der BBodSchV zur Bestimmung organischer Schadstoffe möglich ist.

## **Abstract**

In Germany, the procedures for the analyses (including extraction) of organic pollutants in soils are governed by the instructions of the federal soil protection decree known as the Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). However, the completeness of extraction of organic pollutants is uncertain, because the extraordinary and complex chemistry of humic substances in soils causes non-extractable residues to remain in unknown quantities. The systematic error in these extractions is absolutely contrary to the accepted principle of analytical chemistry which demands maximum possible accuracy in analytical results. The detailed instructions of the BBodSchV are examined in this context. The theoretical discussion of humic substances is limited to their physical and chemical relationships with organic compounds and to their extractabilities. The definition ‘open and permanent coherent heterogeneous dynamic humic continuity’ can explain the presence of non-extractable residues found in unknown and variable quantities in humic soils. The well-known problem of non-extractable pesticide residues in humic soils is generalised to organic pollutants. A critical examination of the BBodSchV instructions for extraction of organic pollutants shows that these instructions, in order to maximize reproducibility, do not mention the presence of unknown non-extractable residues. Due to the failure to take not the non-extractable residues into account, the existing BBodSchV instructions produce systematic errors of unknown magnitudes in the results. The unfortunate conflict between accuracy and reproducibility is resolved unsatisfactorily in the BBodSchV instructions through a displacement of accuracy in favour of reproducibility. An acceptable resolution of the conflict is proposed which establishes the accuracy of the analytical results through both prior testing and the selection of appropriate extraction procedure based on maximum extraction efficiency, and which establishes the reproducibility through a complete and comprehensive set of instructions. A disregard of the non-extractable residues leads one to underestimate the extend of soil pollution. The permanent dynamics of humic continuities cause the release non-extractable residues over unknown periods of time (‘chemical time bombs’) through extended bioavailabilities. For this reason a permanent protection against the release of soil contaminations is impossible. It is important to involve the dynamics of humic continuities for a long-term assessment of soil pollution. In summary, chemical analyses of organic substances in humic soils currently involve systematic errors in the results. The proposed approach takes these systematic errors into consideration during the estimation of soil pollution levels and serves to minimize the magnitudes of these systematic errors.

# 1 Einleitung

Seit dem Einsetzen des Industriezeitalters werden Schadstoffe in Größenordnungen von einigen 100 000 Jahrestonnen umweltoffen angewandt, entweder gezielt beispielsweise als Pestizide oder als Abfallablagerungen oder ungewollt als normale Betriebsemissionen, bei Unfällen oder Leckagen. Das hat in vielen Fällen zu Schadstoffanreicherungen in Böden und damit zu schädlichen Bodenveränderungen geführt.

Erst 1998 wurde der Boden über das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) [1] zum Schutzgut angehoben.

*Zweck dieses Gesetzes ist es, nachhaltig die Funktionen des Bodens zu sichern oder wiederherzustellen. Hierzu sind schädliche Bodenveränderungen abzuwehren, der Boden und Altlasten sowie hierdurch verursachte Gewässerverunreinigungen zu sanieren und Vorsorge gegen nachteilige Einwirkungen auf den Boden zu treffen. (§ 1 Satz 1 und 2 BBodSchG) [1]*

*Schädliche Bodenveränderungen im Sinne dieses Gesetzes sind Beeinträchtigungen der Bodenfunktionen, die geeignet sind, Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit herbeizuführen. (§ 2 Abs. 3 BBodSchG) [1]*

*Verdachtsflächen im Sinne dieses Gesetzes sind Grundstücke, bei denen der Verdacht schädlicher Bodenveränderungen besteht. (§ 2 Abs. 4 BBodSchG) [1]*

Diese schädlichen Bodenveränderungen können besonders an Standorten der Industrie, des Bergbaus, des Verkehrs und der Abfallbehandlung, -verarbeitung und -lagerung vorliegen.

*Altlasten im Sinne dieses Gesetzes sind*

*1. stillgelegte Abfallbeseitigungsanlagen sowie sonstige Grundstücke, auf denen Abfälle behandelt, gelagert oder abgelagert worden sind (Altablagerungen), und*

*2. Grundstücke stillgelegter Anlagen und sonstige Grundstücke, auf denen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen worden ist, ausgenommen Anlagen, deren Stilllegung einer Genehmigung nach dem Atomgesetz bedarf, (Altstandorte), durch die schädliche Bodenveränderungen oder sonstige Gefahren für den einzelnen oder die Allgemeinheit hervorgerufen werden. (§ 2 Abs. 5 BBodSchG) [1]*

In der Bundesrepublik Deutschland sind insbesondere mit dem Rückbau der Schwerindustrie, des Bergbaus und der Textilindustrie zunehmend Verdachtsflächen entstanden, die zur Freigabe der Folgenutzungen auf schädliche Bodenveränderungen geprüft werden müssen.

Diese Verdachtsflächen gilt es zu erkunden und einzugrenzen. Nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz müssen Altlasten räumlich erkannt und klassifiziert werden, im

einfachsten Fall über Schadstoffgehalte, die größer sind als die Schadstoffgehalte der Böden in der Umgebung.

*1. Bodenwerte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten in der Regel davon auszugehen ist, daß die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht (Vorsorgewerte), § 8 Abs 2 Satz 1 Ziffer 1 BBodSchG [1]*

Eine weiter detaillierte Unterteilung der Schadstoffgehalte im Boden kann über eine hierarchisch geordnete Klassifikation der Schadstoffgehalte [4/5/6/7/8/] erfolgen.

Mit dieser Hilfe konnte erstmals eine 150000 m<sup>2</sup> große Industrialtlast in aufsteigende Belastungszonen gegliedert werden, die es ermöglichten, die Schadstoffsituation des gesamten Areals im Detail zu ordnen und zu bewerten. Auch war die hierarchische Klassifikation der Schadstoffgehalte im Boden hilfreich bei der Sanierung dieser 150000 m<sup>2</sup> großen Industrialtlast [9]. Die mit Hilfe des hierarchischen Systems nach Schadstoffgehalten klassifizierten Bereiche konnten gezielt ausgehoben und direkt nach Kontrollanalysen in Schadstoffgehalten klassifiziert den unterschiedlichen Sanierungsverfahren zugeführt werden. So konnte es einerseits vermieden werden, Bodenbereiche ohne Schadstoffanreicherungen unnötigerweise mit in die Sanierungspfade einzubeziehen, und andererseits konnte verhindert werden, die schadstoffhaltigen Bodenbereiche in die sanierungsfreien Zonen miteinzuschleusen.

Seit 1999 wird der Umgang mit schadstoffangereicherten Böden über Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte (BBodSchG) [1] und deren Kontrolle über rechtsverbindliche Bestimmungsverfahren (BBodSchV) [2/3] für die Spurenanalyse geregelt.

Die chemische Spurenanalyse von Bodenproben auf Schadstoffe steckt allerdings voller bekannter und unbekannter Fehlermöglichkeiten. Diese Fehlerquellen beginnen mit der Definition der Fragestellung zum Untersuchungsobjekt, Definition des Analysenziels, Planung der gesamten Vorgehensweise, gehen dann über Probennahme, Probenaufbewahrung, Probenvorbereitung, Extraktion des Analyten aus den Bodenproben, Aufarbeitung der Extraktionslösung für das Bestimmungsverfahren hin zu den eigentlichen analytischen Bestimmungsverfahren, der Fehleranalyse, der kritischen Bewertung und Plausibilitätsprüfung der Meßergebnisse und enden nach abschließender Prüfung auf Verwertbarkeit für die anfangs gestellte Fragestellung mit dem Analysenbericht samt Fehlerdiskussion (siehe Abb. 1).

Dazu ist das für die Spurenanalyse typische komplizierte Problem zu lösen, in einer großen Gesamtheit (Untersuchungsobjekt) Stoffe nachzuweisen, die in kleineren Einheiten als einige Millionstel von der Gesamtheit des Untersuchungsobjektes vorliegen. Aus der mehr als millionenfach größeren Masse des Untersuchungsobjektes müssen die Analyten erst einmal für das eigentliche Meßverfahren zugänglich gemacht werden – und zwar ohne unkontrollierte Verluste! Am Anfang steht die große Herausforderung, angenähert verlustfreie und kontrollierbare Trenn- und Isolationsoperationen durchzuführen, bevor überhaupt die eigentliche Messung durchgeführt werden kann. ‚Clean-up‘- Prozeduren sind mit der großen Schwierigkeit behaftet, Probenmatrix, die bei der analytischen Bestimmungsoperation Fehler verursachen kann, aus der Probe quantitativ zu entfernen – die Analyten im wortwörtlichen Sinne von der Matrix zu reinigen.

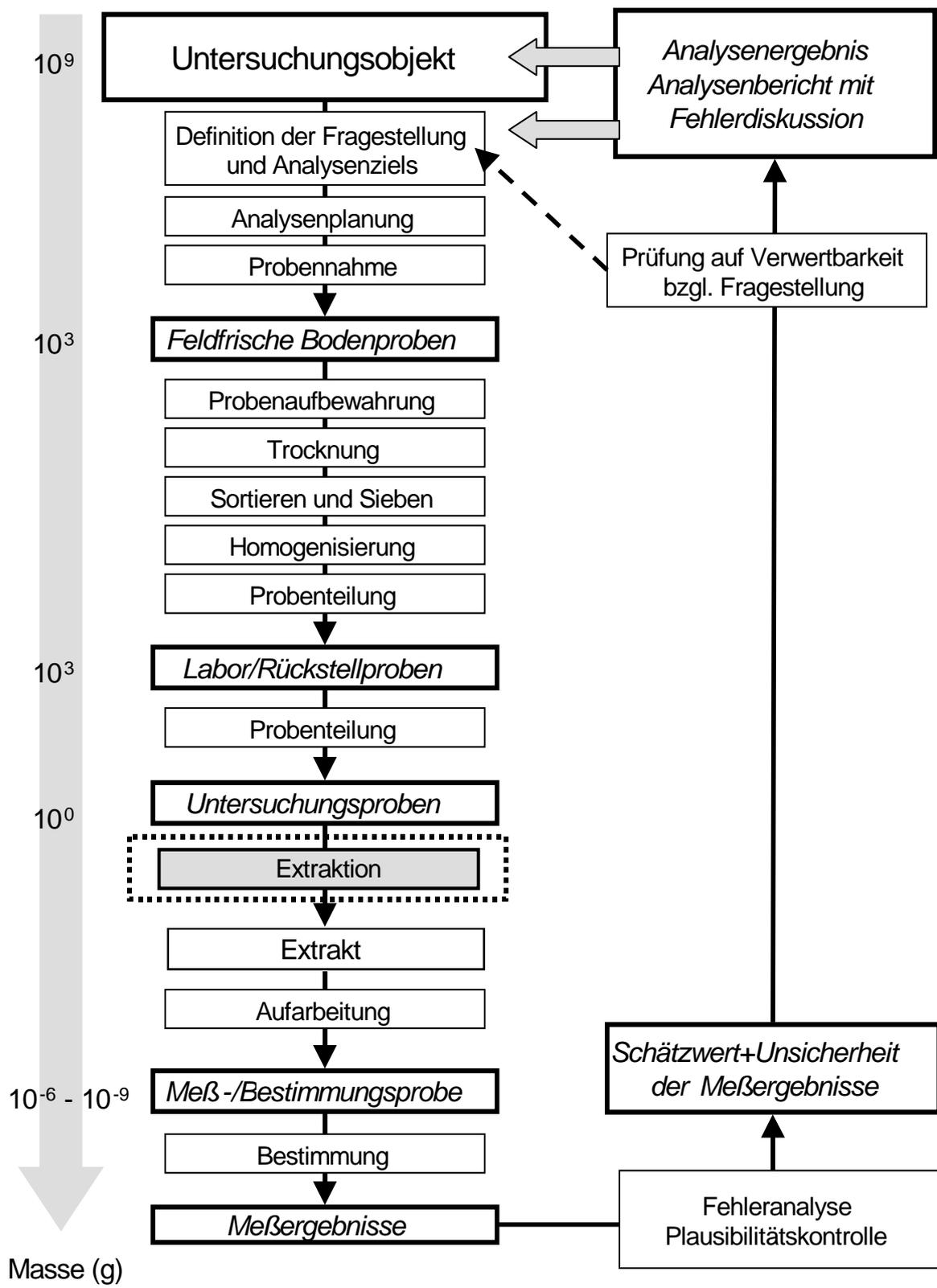


Abb. 1. Die chemische Bodenanalyse auf organische Schadstoffe als fehlerbehaftete Arbeits- und Informationskette (Punktierte Markierung: Gegenstand der vorliegenden Arbeit)

Bei allen Analysenoperationen muß der Analyt kontrollierbar quantitativ erfaßt und in die eigentliche Meßoperation überführt werden. Gelingt es nicht, über den gesamten Analysengang Analytverluste quantitativ zu kontrollieren (beispielsweise über Wiederfindungsraten), wird das Analysenergebnis bezüglich der gestellten Fragestellung zweifelhaft und sinnlos und darf nicht im Sinne des anlaßgebenden Auftrags angewandt werden.

Die BBodSchV [2] schreibt vor, daß die Bestimmung des Gehaltes an organischen Schadstoffen aus den Bodenextrakten erfolgen soll.

#### *Extraktion organischer Schadstoffe*

*Die Bestimmung des Gehaltes an organischen Schadstoffen zum Vergleich der Schadstoffaufnahme auf dem Wirkungspfad Boden - Mensch mit den Werten nach Anhang 2 Nummer 1.2 sowie hinsichtlich der Vorsorgewerte nach Anhang 2 Nummer 4.2 erfolgt aus den in Nummer 3.1.3, Tabelle 5 angegebenen Bodenextrakten. (Anhang 1 Ziffer 3.1.2 BBodSchV) [2]*

Aus den vorher genannten Gründen soll geprüft werden, ob über die vorgeschriebenen Extraktionsverfahren (BBodSchV) die zu bestimmenden organischen Schadstoffe von dem Bodenbestandteil der Huminstoffe kontrollierbar quantitativ getrennt werden können.

Dafür reichen noch so exzellente Kenntnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Analyten allein nicht aus, sondern darüber hinaus sind ebenso, und zwar im mindestens gleichen Maße, Kenntnisse auch über die Probenmatrix erforderlich, in der die Analyten nur spurenweise enthalten sind.

Eine den Anforderungen der chemischen Analyse genügende Beschreibung und Abgrenzung der Huminstoffe als Analytenmatrix erfordert deren exakte Definition. Die Definition der Huminstoffe ist in der Literatur nicht eindeutig und einheitlich und reicht von der ganz allgemein gefaßten Bezeichnung ‚organische Bodensubstanz‘ [10] bis zu den verschiedenen sehr detaillierten molekularen Strukturmodellen [11/19/43-49]. Einerseits kann aus der allgemein gehaltenen Bezeichnung ‚organische Bodensubstanz‘ nicht direkt auf die komplizierten molekularen Strukturen und Bindungsverhältnisse der Huminstoffe geschlossen werden, die besonders Fehler bei Trennoperationen wie die Extraktion organischer Schadstoffe verursachen [69/81/82/83]. Andererseits sind sehr detaillierte Molekülstrukturen, die aber nur unter bestimmten Analysebedingungen gefunden werden [11], zu speziell, so daß sie wenig hilfreich sind für eine den umfassenden Anforderungen der chemischen Analyse genügende Charakterisierung der Matrix Huminstoffe. Aus der Vielzahl der in der Literatur präsentierten Huminstoffmodelle und Molekülstrukturen werden nur die wenigen vorgestellt [11/19/48/49], die es ermöglichen, die ‚huminstofftypischen‘ chemischen und physikalischen Eigenschaften, besonders die außergewöhnliche permanente Dynamik des makromolekularen Reaktionspotentials, so zusammenzufassen, daß eine Charakteristik der Huminstoffmatrix erhalten wird, die für die Ansprüche der Analyse organischer Schadstoffe an die Matrixcharakteristik so hinreichend wie nötig und so übersichtlich wie möglich werden soll. Die für eine chemisch und physikalisch klare Matrixcharakteristik notwendigen eindeutigen Definitionen und Termini werden allein zu diesem Zweck in dieser Arbeit vorgeschlagen.

Der Vorschlag ‚offene und permanent kohärentdynamische heterogene Huminstoffkontinuen‘ soll die außergewöhnlichen Eigenschaften der Huminstoffe als Analysenmatrix für organische Schadstoffe charakterisieren.

Publikationen über physikalisch geschützte Fraktionen („trapped lipids“) [52] und sich ändernden Bindungsarten von Phenanthren zu Aminophenanthren [75] bestätigen die außergewöhnliche Huminstoffdynamik. An einigen ausgewählten Beispielexperimenten aus der Literatur wird nachgewiesen, daß die Extraktionseffizienz der organischen Pestizide aus Böden jeweils abhängig ist von dem vorliegenden individuellen Charakter der Huminstoffe [75/113], von der unterschiedlichen Molekülstruktur der Pestizide [76], von der Zeit [76], der Temperatur [78], der Lichteinstrahlung [76/77] und der Düngung des Bodens [78]. Diese unvollständige, inkonstante und unbestimmbare Extraktionseffizienz organischer Pestizide hat die Kommission der ‚International Union of Pure and Applied Chemistry‘ für Pestizidchemie 1986 veranlaßt, den Begriff ‚nichtextrahierbare Rückstände in Böden und Pflanzen‘ zu definieren:

*Non-extractable residues (sometimes referred to as 'bound' or 'non extracted' residues) in plants and soils are defined as chemical species originating from pesticides, used according to good agricultural practice, that are unextracted by methods which do not significantly change the chemical nature of these residues. These non-extractable residues are considered to exclude fragments recycled through metabolic pathways leading to natural products. [82]*

Diese experimentell erhaltenen inkonstanten Extraktionseffizienzen der Pestizide aus Böden lassen sich mit dem Begriff der ‚offenen und permanent kohärentdynamischen heterogenen Huminstoffkontinuen‘ erklären und allgemein auf organische Schadstoffe übertragen.

Die Prüfung der nach BBodSchV rechtsverbindlichen Extraktionsverfahren [2/3] für die chemisch analytische Bestimmung organischer Schadstoffe in Böden hat ergeben, daß die durch unvollständige und unbestimmbare Extraktionseffizienzen bedingten systematischen Fehler entweder nicht genannt werden oder für die geforderte formelle Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen vernachlässigt werden. Durch die Nichtbeachtung dieser Fehlerquellen ist die Richtigkeit der so erhaltenen Analyseergebnisse nicht mehr gegeben und genügt nicht den Ansprüchen der analytischen Chemie. Die für die rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren gesetzte hohe Priorität der Vergleichbarkeit zu Ungunsten der Richtigkeit ist ein Anspruch, der von Administration und Rechtssprechung an Analyseergebnisse gestellt wird und auch im Geleitwort zum Handbuch der Bodenuntersuchung besonders zum Ausdruck gebracht wird [3].

Diese einseitige Prioritätensetzung für die Bestimmungsverfahren (BBodSchV) ist ein typisches Beispiel für die Schwierigkeit einer fachübergreifenden Problemlösung und macht den Bedarf nach interdisziplinärer Ausbildung deutlich [89]. Wegen der unbestimmbaren systematischen Fehler kann das Analysenziel, die Bewertung und die schadstoffabhängige Nutzungszuweisung der Böden, verfehlt werden. Die heterogenen Huminstoffkontinuen können wegen ihrer permanenten Reaktionsdynamik gebundene Schadstoffe zeitverzögert wieder freisetzen [92/93/94]. Im Boden vorhandene Schadstoffe, die zeitverzögert wieder freigesetzt werden können, werden bezeichnenderweise als ‚chemical time-bombs‘ charakterisiert [94].

Das Thema dieser Arbeit greift

- aus der heterogenen Analysenmatrix Boden nur den Bestandteil der Huminstoffe (siehe Abb. 2),
- als Analyten nur die in Anhang 1 Tabelle 5 BBodSchV [2] genannten organischen Schadstoffe (siehe 9.1) und
- aus dem Analysengang nur die Extraktion (siehe Abb. 1) heraus.

## 2 Theorie der Huminstoffe

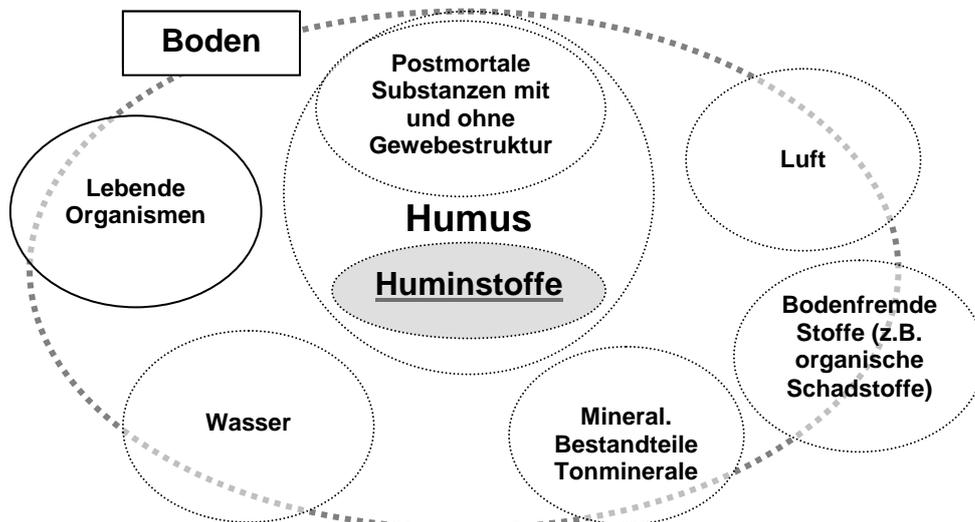
*If only we knew exactly what we cannot know about humic substances on principle, we could know more about them.*

W. Ziechmann [115]

### 2.1 Terminologie Humus – Huminstoff

In der Bodenkunde sind traditionell zwei Begriffe im Gebrauch: ‚Humus‘ und ‚Huminstoffe‘, die nicht streng auseinander gehalten werden [10]. Der Begriff ‚Humus‘ umfaßt eine zum Boden gehörende Stoffmischung aus allen nicht mehr lebenden organischen Stoffen [10] (postmortale Substanzen) wie die mit erkennbaren biogenen Gewebestrukturen (Gräser, Stroh, Laub- und Nadelbaumabwurf, Holzreste, Tierkadaver, Faeces usw.), dann Ausscheidungen wie Wurzelexsudate, Ausscheidungen von Organismen und biogene Substanzen ohne erkennbare Gewebestrukturen wie beispielweise Carbonsäuren, Ester und Aminosäuren und speziell Huminstoffe. Neuerdings werden auch anthropogen eingebrachte synthetische organische Stoffe wie beispielsweise organische Pestizide und andere Organika zum Humus gezählt [10]. Da der Begriff Humus als ein Gemisch aus Naturstoffen (‚nicht mehr lebende organische Stoffe‘) definiert wird, ist es inkonsequent und äußerst fragwürdig, Xenobiotika wie Pestizide dem Begriff Humus unterzuordnen.

Besonders die Thematik dieser Arbeit (Bestimmung organischer Schadstoffe in Böden) verlangt es, diese gesondert als bodenfremde Stoffe zu behandeln (siehe Abb. 2).



**Abb. 2. Der Boden und seine Bestandteile (graue Unterlegung: Gegenstand der vorliegenden Arbeit)**

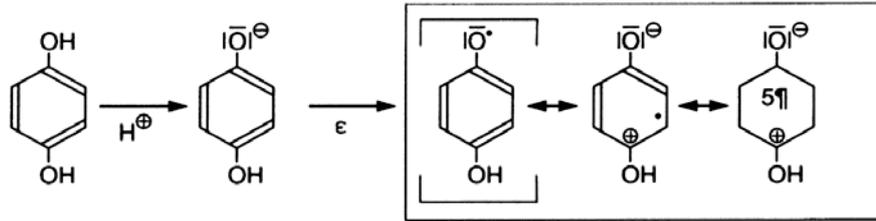
Eindeutige Kenntnisse über die spezifischen Stoffkonstanten sind für die chemische Analyse unentbehrlich. Sie ermöglichen die quantitative Trennung der reinen Stoffe aus einem Stoffgemisch und die Bestimmung der Stoffkonstanten selbst führt zur eindeutigen Identifikation der jeweiligen reinen Stoffe.

So sind Kenntnis und Bestimmung der Stoffkonstanten sowohl des Analyten als auch der Matrix unentbehrlich, damit diese chemisch voneinander unterscheidbar und trennbar werden und der Analyt bestimmbar wird.

Deshalb soll in dieser Arbeit erörtert werden, ob und welche Stoffkonstanten sich eindeutig für die Identifikation der Matrix Huminstoff bestimmen lassen, damit so die Trennung vom Analyten (organischer Schadstoff) möglich ist. Daneben kann auch festgestellt werden, ob ‚Huminstoff‘ überhaupt als eindeutiger Terminus haltbar ist (siehe Kapitel 2.5.3 und 2.6).

## **2.2 Vorkommen der Huminstoffe**

- **Fossile**, aber noch reaktivierbare Huminstoffe sind in der Braunkohle vorzufinden [11/12/13].
- **Sedimente**, limnische wie marine, können Huminstoffe enthalten [14/15/16/109/110].
- **im Wasser** sind Huminstoffe nur wenig löslich und auch nur im geringen Maße kolloidal verteilt [11/12]. Sie verursachen die typische Gelbbraunfärbung der Moorwässer, die nicht zu verwechseln ist mit den rötlichbraunen Ausflockungen, die entweder von reinen Aquo-Hydroxo-Oxo-Ferrat-Komplexen oder von deren komplizierten System mit Huminstoffen herrühren. Auch wenn sich nur wenig Huminstoff im Wasser kolloidal verteilt, so bereitet dieses Wenige sogleich bei der Filtration die für Kolloide typischen Schwierigkeiten. Auch bereiten Huminstoffe Probleme bei der Trinkwassergewinnung, weil sie Schadstoffe enthalten können und über die Trinkwasserchlorung zu chlorierten organischen Schadstoffen reagieren [111].
- **Bestimmte Tierarten** enthalten Huminstoffe. Beispielsweise werden im Darmtrakt der Regen- und Borstenwürmer Tonminerale mit Huminstoffen zu einer Humusform, dem ‚Regenwurmmull‘, aufgebaut [12].
- **Pflanzenarten** (Seegras, Phytoplankton) sollen Huminstoffe enthalten. Aus lebenden Pflanzen wurden Materialien extrahiert, deren Infrarot- und Ultraviolettpektren unter anderen auch Absorptionsbanden wie die Spektren zeigten, die von Huminstoffen erhalten wurden, die aus denselben Böden extrahiert wurden, auf denen die Pflanzen wuchsen [17/18/107/108]. Die über Spektrenvergleich zugeordneten gleichen Molekularstrukturen (z. B.  $\text{CH}_2^-$ , Carbonyl-, Amidstrukturen) erlauben nur die Information, daß diese Gruppen in den untersuchten Materialien enthalten sind, geben aber keine Informationen über deren strukturmolekulare Verknüpfungen und damit über die molekulare Identität der untersuchten Stoffe. Die in der Arbeit von Ghabbour [18] zusätzlich herangezogenen P-NMR-Spektren reichen nicht aus für den Nachweis der molekularen Identität von Stoffen verschiedener Herkunft. (Zur Frage der Huminstoffe in lebenden Organismen siehe 2.3.4 und zu ihrem ‚Nachweis‘ siehe 2.6)
- **Synthetisch** können über Hydrochinon als Startsubstanz Modellsubstanzen hergestellt werden, die als Huminstoffe angesehen werden können [109]. Abb. 3 zeigt eine von Ziechmann vorgeschlagene Startreaktion [12].



**Abb. 3. Startreaktion für synthetische Huminstoffe [12]**

- **Böden** werden als die primären Huminstoffträger gesehen. Der Anteil der Huminstoffe in Böden reicht beispielsweise von
    - verschwindend gering in Sanddünen über
    - relativ gering in ausgewaschenen Eluvial-Horizonten vornehmlich der Podsolböden zu
    - relativ groß in A<sub>H</sub>-Horizonten bis zu
    - überwiegend im Hochmoor und Torf.
- ⇒ Die Beschreibung der Huminstoffe und die Erörterung ihres außergewöhnlichen Einflusses bei der chemisch-analytischen Bestimmung bodenfremder organischer Schadstoffe in Böden wird auf die Bodenhuminstoffe begrenzt.

## 2.3 Bildung der Bodenhuminstoffe – Huminstoffsynthese – Humifizierung

### 2.3.1 Allgemein

Organische Ausscheidungen von Lebewesen und abgestorbene Lebewesen (postmortale Substanzen) werden je nach Bedingungen entweder

- wieder in den Aufbau der lebenden Organismen zurückgeführt (Katabolismus, Anabolismus) oder
- zu mineralischen Endprodukten abgebaut (Verwesung bis zur Mineralisierung) oder
- unter Sauerstoffausschluß umgesetzt (Faulung) oder
- zu Huminstoffen humifiziert.

Katabolismus, Anabolismus, Mineralisierung, Faulung und Humifizierung konkurrieren um die postmortalen Substanzen. Die postmortalen Substanzen sind für die Huminstoffsynthese im Boden eine Grundvoraussetzung. Destruenten und deren extrazelluläre Enzyme zerlegen diese postmortalen Substanzen partiell zu reaktionsfähigen Fragmenten, die bei der Huminstoffsynthese vielfältig einbezogen werden. Die im Boden ablaufenden Huminstoffsynthesen finden eine wichtige Ergänzung bei der Passage von Tonmineralen und zerkleinerten Pflanzenresten durch den Darmtrakt der Regen- und Borstenwürmer. Dort werden aus postmortalen Substanzen einerseits und Tonmineralen andererseits Tonmineral-Huminstoff-Systeme

(siehe 2.4) gebildet, in denen die Huminstoffe gegen Zersetzung und Abbau stabilisiert sind [12].

### **2.3.2 Chemisch - biotische Huminstoffsynthese – Vier-Phasen-Modell nach Ziechmann**

Ziechmann [11] beschreibt den Prozeß der Huminstoffsynthese zum besseren Verständnis phasenweise.

#### **Phase 1: Metabolische Phase**

Organismen wandeln über ihren Stoffwechsel postmortale Substanzen unter anderem auch in solche reaktiven Substanzen um, von denen dann die Huminstoffsynthese ausgehen kann (siehe unter 2.3.4). Diese Aufbereitung von postmortalen Substanzen durch die Organismen zu Ausgangsstoffen für die Huminstoffsynthese wird von Ziechmann als metabolische Phase bezeichnet.

#### **Phase 2: Radikalische Phase – Phase der einsetzenden Radikalbildung**

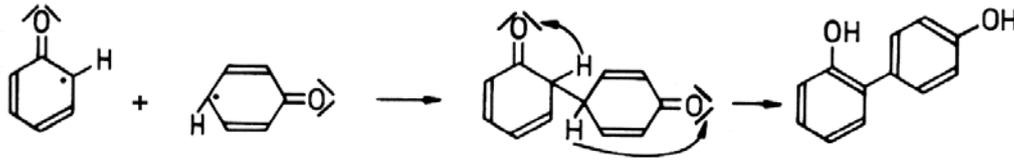
Der Terminus Phase bedeutet Abschnitt eines Gesamtvorgangs. Das heißt, innerhalb eines größeren Gesamtvorgangs wird der Abschnitt, der diese Phase charakterisiert, mit einem eindeutigen Anfangs- und Endpunkt begrenzt. Bei der Einteilung der Huminstoffbildung in vier Phasen, die Phase zwei als Radikalphase zu bezeichnen, führt zu der Annahme, daß nur in der zweiten Phase Radikale gebildet werden und zugegen sind, aber in den folgenden Phasen nicht mehr. Doch hierzu steht im krassen Widerspruch die über Elektronenspinresonanz-Messungen eindeutig nachgewiesene dauerhafte Gegenwart von Radikalen in Huminstoffen [21/22/23]. So wie bei der Synthese vieler makromolekularer Stoffe der Initialschritt über Radikalbildung erfolgt, so wird auch die Huminstoffsynthese größtenteils über Radikalbildung gestartet. Im Gegensatz zu vielen anderen über Radikalreaktionen gebildeten makromolekularen Stoffen, bei denen nach Rekombinationen, Kettenabbrüchen oder der gezielten Bildung der Endprodukte keine Radikale mehr existieren, behalten die Huminstoffe als außergewöhnliche Stoffeigenschaft einen dauerhaften Vorrat an Radikalen bei.

- ⇒ Dieser in Huminstoffen vorhandene dauerhafte Bestand an Radikalen („Radikalpool“) zeichnet die Huminstoffe als eine in ständiger Reaktionsbereitschaft stehende außergewöhnliche Stoffklasse aus.

Das stellen die Huminstoffe mit ihrem Reaktionsverhalten auch unter Beweis (siehe 2.6). Es wird vorgeschlagen, den Begriff Radikalphase zu ersetzen durch den Begriff

#### **Phase der einsetzenden Radikalbildung.**

Unter den durch die metabolische Phase vorgelegten, verschiedensten Naturstofffragmenten sind ganz besonders die Lignine und mehrwertigen Phenole für die einsetzende Radikalbildung geeignet. Sie sind elektrophil angreifbar, wie beispielsweise von den im Boden fast allgegenwärtig vorhandenen Fe-III-Ionen und können so leicht Radikale bilden [11].



**Abb. 4. Radikalische Startreaktionen im Boden [11]**

Lignin- und Polyphenolfragmente sind die Stoffe im Boden, welche die radikalisch verlaufende Huminstoffsynthese begünstigen.

### **Phase 3: Konformationsphase**

Die Radikale sind so reaktiv, daß sie auch reaktionsträge Naturstoffe mit in die Huminstoffsynthese einbeziehen.

- ⇒ Die reaktiven Radikale ermöglichen es erst, die im Boden vorliegenden reaktionsträgen Stoffe mit in die Huminstoffsynthese einzubeziehen.

Deshalb hat Ziechmann dafür den Begriff Konformationsphase eingeführt, d. h. die Phase des Anpassens und Angleichens von Nichthuminstoffen an bereits humifiziertes Material [11].

### **Phase 4: Abschließende Phase**

In der abschließenden Phase werden Huminstoffsysteme gebildet.

Das ‚Vier-Phasen-Modell‘ ist ein durch umfangreiche spezifische chemische Reaktionen, Modellsynthesen und Molekülaufklärung abgesichertes Modell [11], welches das komplizierte Phänomen Huminstoffe erklären und für wissenschaftliche wie andere Zwecke handhabbar und nutzbar machen soll und auch kann. So versteht Ziechmann das für die Erklärung der Huminstoffbildung vorgeschlagene Phasenmodell auch als Näherung [11].

Eine Näherung ist kein Modell in streng definierten Grenzen. So endet die jeweilige Phase nicht streng mit dem Beginn der nächsten Phase, sondern sie wird weiter fortlaufen und alle vier Phasen überlagern sich. Könnten die einzelnen Phasen nicht fortlaufen, so würde die Humifizierung mit dem Ende der Phase vier und dem Endprodukt Huminstoff abgeschlossen sein.

- ⇒ Die permanente Gegenwart von Radikalen in Huminstoffen läßt aber ein Reaktionsende der Humifizierung und ein Endprodukt Huminstoff nicht zu.

### **2.3.3 Die permanente Präsenz der Radikale und das Phänomen der Gleichzeitigkeit der Huminstoffreaktionen**

Das Phänomen der Gleichzeitigkeit aller an der Entstehung und Bildung von Bodenhuminstoffen beteiligten Reaktionen vermag auch die dauerhafte Präsenz der Radikale in den Bodenhuminstoffen zu erklären. Bei der Humifizierung endet die Phase zwei – die einsetzende Radikalbildung – eben nicht mit Beginn der Phase drei, sondern die Phase zwei existiert wie alle anderen Phasen dauerhaft weiter, und deshalb werden

ständig Radikale gebildet, welche die **permanente Präsenz der Radikale in den Bodenhuminstoffen** verursachen.

Dabei ist es nicht erfaßbar, wohin die Radikalreaktionen führen und welche der vielen unterschiedlichen im Boden vorhandenen Stoffe eingebaut werden.

- ⇒ Die Radikale öffnen den meisten Naturstoffen chemisch das Tor zum Eintritt in die Huminstoffsynthese.

Dabei als ‚Pfortner‘ nicht wählerisch binden die Radikale fast alle Naturstoffe in die Huminstoffsynthese mit ein und bewahren so einen Teil der hochstrukturierten Naturstoffe davor, zu einfachen CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O- Molekülen abgebaut, dem hochorganisierten Naturstoffkollektiv verloren zu gehen.

- ⇒ Die sonst durch die Mineralisierung endenden hochorganisierten Molekülstrukturen der lebenden Materie finden sich durch die Huminstoffsynthese – zwar strukturmolekular verändert – in den Molekülstrukturen der Huminstoffe wieder und werden dort für eine gewisse Zeit konserviert.

Wie für alle Stoffe so wird auch für Huminstoffe ihr Existenzbereich – ihr Zustand – durch die Zustandsgrößen Druck, Volumen, Temperatur, Energie und Stoffkonzentrationen bestimmt. Auch der pH-Wert ist nur eine Maßzahl für die Stoffkonzentration der [H]<sup>+</sup>-Ionen, und das Redoxniveau ist eine Maßzahl für die im Reaktionsmilieu befindlichen und das Redoxniveau beeinflussenden Stoffkonzentrationen. Ob und welche der vielen Reaktionswege eingeschlagen werden, hängt von den jeweils momentan örtlich, im heterogenen Boden, sogar oft in mikroskopischen Bereichen [24/25], unterschiedlich vorherrschenden Reaktionsbedingungen ab: UV-Strahlung, Temperatur, Wassergehalt, pH-Wert, Redoxpotential, Konzentration an molekularem Sauerstoff, an Wasserstoffperoxid, an postmortalen Substanzen und an oberflächenaktiven Stoffen (wie beispielsweise Tonminerale), welche die Reaktionen eventuell katalytisch in bestimmte Richtungen führen können.

Je nach örtlich vorherrschenden Bedingungen wird das umfangreiche, vielfältige lokale Kollektiv an postmortalen Substanzen im unterschiedlichen Maße für die Huminstoffsynthese erschlossen und ergibt ortsspezifische Huminstoffe. Auch können postmortale Substanzen, ohne an chemische Humifizierungsreaktionen beteiligt zu sein, von Huminstoffen physikalisch z. B. als ‚trapped lipids‘ [52] eingeschlossen werden. Als Modellsubstanzen eignen sich die bekannten Cyclodextrine. Sie werden z. B. beim Abbau von Stärke durch *Bacillus macerans* gebildet. Cyclodextrine haben innermolekulare durchgehende Kanäle, in denen sie hydrophobe Gastmoleküle wie Kohlenwasserstoffe in wechselnden Mengen bis zur Sättigung einschließen können [37]. Die Cyclodextrine wiederum können mit den eingekapselten Fremdmolekülen in die Huminstoffsynthese einbezogen werden.

### 2.3.4 Bodenhuminstoffe – eine Funktion von lebenden Systemen

Lebende Organismen erzeugen über enzymgesteuerte Metabolismen zielgerichtet die geordneten Molekülstrukturen ihrer hochorganisierten zweckgebundenen Stoffe wie beispielsweise Cellulose. Auch die Molekülstrukturen von Lignin, die nicht so regelmäßig

aufgebaut sind wie Cellulosestrukturen, enthalten als ordnende Struktur ständig wiederkehrende Phenylpropaneinheiten, die allerdings verschiedenartig und unregelmäßig miteinander verknüpft sind. Die Humifizierung dagegen verläuft über (meist radikalische) Reaktionen zu den ungeordneten Molekülstrukturen der Huminstoffe. Dieser typische Charakter der Huminstoffe einer ungeordneten Molekularstruktur kann in Organismen – solange sie leben – wegen ihrer eigenen zielgerichteten enzymatischen Metabolismen prinzipiell nicht vorkommen. Erst nach dem Ausscheiden eines lebenden Organismus aus den eigenen enzymatischen Metabolismen – sozusagen mit Eintritt seines eigenen Todes – können seine Bestandteile meist nach enzymatischer Zerlegung durch andere Organismen als Vorprodukte („precursor“) in die abiotische Humifizierung eintreten. Weil der enzymatische Metabolismus lebender Organismen aber über ganz andere Reaktionen zu ganz anderen Stoffen führt als die Humifizierung, können die in lebenden Pflanzen und Algen ‚nachgewiesenen Huminstoffe‘ [17/18/107/108/110] prinzipiell auch nicht vorkommen (siehe auch unter 2.6). Auch wurde im Verdauungstrakt der Regenwürmer ‚Regenwurmmull‘ als Losung zwar nachgewiesen [12] – nicht nachgewiesen wurde aber, ob der ‚Regenwurmmull‘ über enzymatische Reaktionswege von lebenden Organismen entstanden ist. Dieser Weg ist aber wegen des prinzipiellen Unterschieds zwischen der Chemie des Enzymmetabolismus und der Chemie der Humifizierung nicht möglich. Denkbar ist, daß enzymatisch erzeugte Metabolite als ‚precursor‘ abiotisch zu ‚Regenwurmmull‘ humifizieren. Falls Huminstoffe überhaupt in lebenden Organismen vorkommen sollten, so müßten sie abgestorbene Bestandteile der Organismen sein (siehe 2.2 ). Die Feststellung, daß Huminstoffe keine Bestandteile lebender Organismen sein können, stimmt auch mit dem für Huminstoffe übergeordneten Terminus von Humus überein, der als Stoffgemisch nicht mehr lebender organischer Substanzen (Naturstoffe) definiert ist [10/20] (siehe 2.1).

- ⇒ Lebende Organismen sind keine direkten Huminstoffproduzenten, sondern die Produzenten der notwendigen Ausgangsstoffe („precursor“) für die Synthese von Huminstoffen in Böden.
- ⇒ Der in der Biologie enzymatisch gesteuerte Metabolismus mit strukturmolekular definierten Metaboliten wird durch die Humifizierung mit der ganz anders gearteten Chemie der unspezifischen Radikalreaktionen in strukturmolekular ungeordnete Huminstoffe überführt. Die rein chemischen Radikalreaktionen führen weit ab von den enzymatisch gesteuerten Reaktionen lebender Organismen. Die postmortalen Stoffe werden über Radikalreaktionen derart verändert, daß sie sich als Huminstoffe in ihrer molekularen Struktur als ganze Einheit von der Einbeziehung in den regulären biologischen Stoffwechsel entfernt haben.

Chemische Reaktionen dagegen vermögen beispielsweise über die oxidative Spaltung der –C–C– Bindungen den Rückweg zum Abbau der Huminstoffe einzuleiten. Dafür müssen im Boden genügend hohe Konzentrationen an Oxidationsmitteln wie beispielsweise an molekularem Sauerstoff und an Peroxiden vorhanden sein.

Als einer der wenigen Spezialisten unter den Mikroorganismen kann der Weißfäulepilz über Peroxidase Wasserstoffperoxid produzieren, das extrazellulär die stabilen –C–C– Bindungen angreifen und spalten kann. Nach dem oxidativen Angriff durch den Weißfäulepilz verlieren die Huminstoffe ihre typischen Eigenschaften wie Braunfärbung und partielle Säurefällbarkeit und damit ihren Charakter als Huminstoffe. Weißfäulepilze existieren allerdings vorwiegend nur in den oberen Bodenhorizonten (hauptsächlich L- und O-Horizont) [20]. Sie bauen dort Huminstoffe ab. Mit dem gleichen enzymatischen Instrumentarium zerlegen sie aber auch Lignine zu Polyphenolen und liefern damit wiederum die notwendigen Ausgangsstoffe für die radikalisch verlaufende Huminstoffsynthese und bei Abwesenheit von Lignin können Pilze sogar aus nichtaromatischen C-Quellen Polyphenole synthetisieren [20]. Diese synthetisierten Polyphenole werden wiederum ebenso wie die über Abbau von Lignin gewonnenen Polyphenole mittels Polyphenoloxidase zu Chinonen oxidiert, die weiter zu Radikalen oxidiert Ausgangsstoffe für die Huminstoffsynthese liefern (siehe Abb. 4).

Auf der Bodenoberfläche und in den oberflächennahen Bodenschichten zerlegen diese Spezialisten (sämtliche Peroxidasen- und Polyphenoloxidasenproduzenten) die Huminstoffe langsam, aber immerhin mit einer Geschwindigkeit, die hinreicht, die von den Huminstoffen gebundenen Naturstoffe langfristig wieder in den biologischen Stoffkreis zurückzuführen [28]. So verschwinden die hochorganisierten Naturstoffe nicht wie bei der Inkohlung zur Steinkohle in einer geologischen Senke, sondern lagern im Huminstoffspeicher, aus dem sie im Laufe von Jahren bis Jahrtausenden [10] je nach Bedingungen und Bedarf (Makro-, Meso-, Mikrofauna, Pflanzen, Mykorrhiza) als Fragmente in den biologischen Stoffkreis zurückgeführt werden.

Es ist für lebende Systeme ökonomischer, ihre mit großem Energieaufwand und großer chemischer Raffinesse aufgebauten hochorganisierten Molekülstrukturen nach dem Tode der Individuen neben ihrer primär direkten Rückführung und Verwertung in den biochemischen Stoffwechsel anderer lebender Individuen (‚fressen und gefressen werden‘) auch noch – zwar in Fragmenten aber gegen den totalen oxidativen Abbau geschützt – in den Huminstoffen zu speichern, anstatt sie durch vollständige chemische Oxidation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entropisch zu verlieren. Die postmortalen Substanzen dürfen allerdings nicht so gut geschützt und chemisch soweit inert werden wie unter der vollständigen Inkohlung, so daß sie dann für die Biologie nicht mehr rückholbar sind. Bei nahezu vollständiger Abwesenheit angreifender Oxidationsmittel, wie in den unteren Bodenschichten, gibt es Huminstoffe, die ein Alter von bis zu etwa 6000 Jahre erreicht haben [10]. In den oxidationsfreien Schichten der Braunkohle überdauerten Huminstoffe einige Millionen Jahre und können danach auch reaktiviert werden [11].

An der Schnittfläche zwischen Lithosphäre, Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre sind die oberen Bodenschichten vortrefflich als Speicher geeignet, den hochorganisierten Molekülstrukturen – stabilisiert in Form von Huminstoffen – schon einigermaßen Schutz vor Verlusten durch oxidativen Angriff zu bieten und auch die Rückholbarkeit (erreichbar für Pflanzenwurzeln und andere Organismen) zu gewährleisten.

Anstatt Verstorbene einzuäschern, ist es unter dem Aspekt der Biologie viel sinnvoller, sie zu begraben, und zwar im A-Horizont, falls seuchenhygienische Bedingungen und die Pietät es zulassen. Für die Planung neuer Friedhöfe hat G. Keller empfohlen, ganz besonders die Bodeneigenschaften zu beachten [29]. Weiterhin soll der Boden fähig

sein, die Zersetzungsprodukte so zurückzuhalten, daß sie nicht in das Grundwasser gelangen können [30]. Bis weit in die Neuzeit hinein wurden die Toten bei der Erdbestattung nur bis zu einem Meter tief bestattet. Erst im 19. Jahrhundert wurde damit begonnen, die Bestattungstiefe auf mindestens zwei Meter zu setzen [31]. Die so oft in feucht-anoxischem Milieu bestatteten Leichname konnten bzw. können nur einer verzögerten oder gehemmten Verwesung und Humifizierung unterliegen. Die in vielen Fällen dabei stattfindende Leichenlipidbildung kann die Leichname weit über die üblichen 25 Jahre dauernden Grabesruhefristen konservieren. Das hat bei 38 % der kommunalen Friedhöfe des Bundeslandes Baden-Württemberg zu Kapazitätsproblemen bei der Grabbelegung geführt [32]. Durch die Bestattung Verstorbener in einem genügend mächtigen A-Horizont ist eine rasche Humifizierung und Verwesung gewährleistet und ermöglicht die Wiederbelegung der Gräber nach etwa fünfundzwanzigjähriger Ruhefrist.

Nur wenn Lebewesen (Makro-, Meso- und Mikrofauna und -flora) vorhanden sind, kann es postmortale Substanzen geben, deren Humifizierung wiederum auch von Lebewesen beeinflusst wird. Einerseits zerlegen Organismen postmortale Stoffe zu reaktiven Ausgangssubstanzen für die Humifizierung, andererseits mineralisieren Destruenten postmortale Stoffe und entziehen sie so der Humifizierung.

Die Stoffkonzentrationen, welche die Existenz und den Zustand der Bodenhuminstoffe bestimmen, sind primär abhängig von dem Zustrom biogener Ausgangsstoffe und dem Abfluß der mineralisierten Stoffe. Der Huminstoffmassenstrom resultiert angenähert aus der Massenstrombilanz von Biomassenproduktion als Gewinn und Biomassen- und Huminstoffmineralisierung als Verlust. Nachfolgendes Beispiel soll das verdeutlichen. Anoxische Verhältnisse unter Stauwasser der Hochmoore hemmen die Destruentenaktivität, die Mineralisierung bleibt minimal und die postmortalen Substanzen gehen fast ausschließlich in die Huminstoffsynthese über. Unter diesen Bedingungen kann eine Moorschicht um etwa 1 mm pro Jahr wachsen. Die mehrere tausend Jahre alten großen Hochmoore sind ein Resultat der bevorzugten Huminstoffsynthese.

Werden jedoch die anoxischen Verhältnisse und das niedrige Redoxpotential des Moors nach Trockenlegung und anschließendem Ackerbau wegen des damit einhergehenden Sauerstoffeintrags erhöht, verbessern sich die Lebensbedingungen für Destruenten derart, daß ihre gesteigerte Mineralisierungsaktivität zu Huminstoffverlusten führt. Dies führt dazu, daß dabei die Bodenschicht um etwa einen Zentimeter pro Jahr schwindet [27]. Deshalb wurde Hochmoor nach Inkulturnahme meistens nicht als Ackerland, sondern als Grünland genutzt [10].

Auf den ersten Blick hängen Bildung und Abbau von Bodenhuminstoffen von den regional, lokal und in Mikroräumen vorhandenen geophysikochemischen Bedingungen ab. Diese Bedingungen bestimmen aber nur Art und Umfang der Lebensgemeinschaften, die in den Böden das Sortiment an postmortalen Substanzen für die Huminstoffe liefern.

- ⇒ Bodenhuminstoffe stehen im komplizierten funktionalen Zusammenhang mit lebenden Systemen. Huminstoffe bilden für die aus der biochemischen Vorgeschichte des Bodens stammenden lokalen Stoff- und Reaktionspotentiale Speicher, aus denen besonders durch Organismen wieder Stoffe freigesetzt werden.

Die Bezeichnung der Huminstoffe als ‚Speicher‘ bedeutet, daß die lokalen Stoff- und Reaktionspotentiale des Bodens nicht nur in den Huminstoffen gelagert, sondern auch aus den Huminstoffen wieder freigesetzt werden. Unter Kapitel 2.6, 2.7, 3 und 4.2 wird erörtert, ob und inwieweit die in den Huminstoffen abgelagerten Stoff- und Reaktionspotentiale offengelegt werden können, inwieweit daraus Informationen über Art, Herkunft und Quantität der in den Huminstoffen gespeicherten Stoffe erhalten und ob deren Freisetzungen prognostiziert werden können.

## **2.4 Tonmineral - Huminstoff - Systeme**

Neben der Aktivität lebender Organismen hängt die Huminstoffbildung auch von der mineralischen Zusammensetzung des Bodens ab.

Unter den oxidischen Bedingungen im grobkörnigen Sand werden die postmortalen Ausgangssubstanzen der metabolischen Phase (siehe 2.3.2) weiter zersetzt und mineralisiert oder von den Niederschlägen ausgewaschen und oberflächennah fortgeschwemmt oder in tiefere Bodenschichten verlagert und in das Grundwasser transportiert. Deshalb herrschen im grobkörnigen Sand schlechte Bedingungen für die Bildung von Huminstoffen.

In feinkörnigen Tonmineralen (Durchmesser der Tonpartikel  $< 2 \mu\text{m}$ ) herrschen wegen der Sättigung mit Wasser häufig anoxische Verhältnisse, in denen huminstoffabbauende Weißfäulepilze nicht existieren können [10/20]. Auch enthalten Tonminerale in ihrem Inneren zwischen den Schichten freie Mikroräume im unteren Nanometerbereich  $< 10 \text{ nm}$ , die für Bakterien mit  $> 400 \text{ nm}$  Durchmesser unzugänglich sind [112]. Deswegen sind dort eingeschlossene postmortale Substanzen gegen mikrobielle Zersetzung geschützt. Diese in Mikroräumen von Tonmineralen herrschenden schlechten Bedingungen für die Mikrobiologie verzögern oder verhindern sogar die mikrobielle Mineralisation von postmortalen Substanzen und den Abbau von Huminstoffen. Nun werden postmortale Substanzen in den Mikroräumen der Tonminerale nicht nur gegen mikrobielle Zersetzung und Mineralisierung geschützt gelagert, sondern an den aktiven Oberflächen wie Kanten und Ecken der Tonminerale kann über Katalyse die Huminstoffsynthese einsetzen [11/12/35]. Tonminerale führen die postmortalen Substanzen bevorzugt in die Humifikation und die Mineralisation wird zurückgedrängt.

Weiter können Lebewesen wie Regen- und Borstenwürmer die Reaktivität der Tonminerale erheblich steigern, indem sie die Tonminerale so verändern, daß an den Tonmineralen neue Oberflächen, Kanten und Ecken entstehen. So verbessern sie die Voraussetzungen für die katalytische Huminstoffbildung an Tonmineralen [12/35/36].

- ⇒ Lebewesen können Tonminerale physikalisch-chemisch aktivieren und dadurch deren Reaktionskapazität erweitern, unter anderen zu katalytisch getriebenen, sonst gehemmten chemischen Reaktionen mit postmortalen Substanzen.

In den Mikroräumen der Tonminerale werden postmortale Substanzen und die im Anfangsstadium gebildeten noch niedermolekularen kleinvolumigen Huminstoffe so fest gebunden, daß sie zwischen den Tonmineralschichten irreversibel ‚gefangen‘ sind. Haider spricht deshalb von ‚räumlich stabilisierten pflanzlichen Inhaltsstoffen‘ [25]. Diese

räumlichen Einschlüsse von organischen Stoffen in mineralischen Silikatgesteinen werden auch von den schon früher gefundenen Melanophlogiten bestätigt, die in Quarzkristallen neben Schwefel auch Kohlenwasserstoffe eingeschlossen haben [37].

Die Huminstoffsynthese pflanzt sich jedoch an den eingeschlossenen Substanzen weiter fort, und die Huminstoffe wachsen – wie Ziechmann [11/35] anschaulich formuliert – ‚sektkorkenartig‘ aus den Mikroräumen heraus. Die so durch eingedrungene Huminstoffe verursachte Aufweitung der Tonmineralgitter kann durch Röntgenbeugung verfolgt werden [11/12/35]. Die zwischen den Tonmineralschichten festgehaltenen Huminstoffe lassen sich auch durch Ultraschallbehandlung nicht mehr von der Tonfraktion trennen, während sich an der Oberfläche von Tonmineralen vorhandene Huminstoffanteile in der Regel durch Ultraschall abtrennen lassen [11/12/35].

Des Weiteren lassen sich verschieden stark von Tonmineralen gebundene Huminstoffe experimentell über Differentialthermoanalyse nachweisen. Der mit ansteigender Temperatur in verschiedenen Stufen verlaufende Glühverlust beweist, daß Huminstoffe vom Tonmineral unterschiedlich gebunden sind. Ein kleiner Anteil an Huminstoffen ist sogar so fest eingeschlossen, daß er thermisch nicht entfernt werden kann. Erst nach Aufschluß der Tonminerale mit Fluorwasserstoffsäure lassen sich diese fest eingeschlossenen sonst nicht rückholbaren Huminstoffe nachweisen [11/12/35].

So lassen sich die in Schwarzerdeböden vorliegende Huminstoffe nicht vollständig mit  $H_2O_2$  zerstören und sind damit nur unvollständig vom Tonmineral trennbar. Dieser Teil der in den Mikroräumen der Tonminerale enthaltenen und fixierten Huminstoffe ist für  $H_2O_2$  nicht zugänglich. Auch hier können die eingeschlossenen Huminstoffe nur nach der vollständigen Zerstörung der Tonminerale durch Fluorwasserstoffsäure freigesetzt werden. Danach ist der restlose Abbau der Huminstoffe möglich [10].

Zwischen Huminstoffen und Tonmineralen sind folgende Bindungen möglich:

- van der Waals-,
- Wasserstoffbrücken-
- Dipol-,
- Ionen-
- Komplexbindungen.

Die beiden letztgenannten Bindungsarten sollen wegen der ihr eigenen vielfältigen Bindungsmöglichkeiten zwischen Huminstoffen und Tonmineralen näher erläutert werden.

#### **Ionenbindungen:**

- In den Tonmineralen vorliegende negative Ladungen bieten die Möglichkeit zur Ausbildung von Ionenbindungen mit im sauren Milieu positiv geladenen stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen der Huminstoffe, die beispielsweise von eingebauten Aminosäuren, Indolen und Purinen stammen.
- Mehrfach geladene Kationen wie  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , können die negativen Ladungen der Tonminerale überkompensieren. Die dadurch auftretenden positive Ladungen können Ionenbeziehungen zu Carboxylat- und Phenolatgruppen der

Huminstoffe ausbilden. Die mehrfach positiv geladenen Metallionen bilden damit das bindende Brückenglied zwischen den negativen Ladungen der Tonminerale einerseits und den negativ geladenen funktionellen Gruppen der Huminstoffe andererseits. Durch Zugabe starker Komplexbildner können diese über Ionenbeziehung am Tonmineral gebundenen Kationen entfernt werden. Die Entfernung der bindenden Brückenionen führt zum Zerfall der Ton-Huminstoff-Bindungen [35].

- Auch können die negativen Ladungen der Tonminerale positiv geladene Huminstoff-Metall-Komplexe binden.

### **Komplexbindungen – koordinative Bindungen:**

Es soll der Frage nachgegangen werden, ob Tonminerale und Huminstoffe Komplexbindungen aufbauen und ob auch Tonmineral-Huminstoff-Komplexe nachweisbar sind.

Huminstoffe können in entsprechender räumlicher Positionierung ihrer Sauerstoff- und Stickstoffatome als Elektronenpaardonatoren die Liganden stellen für die Akzeptorstellen der freien d-Orbitale von Siliziumatomen in den Tonmineralen. Damit sind die Voraussetzungen für die Bildung von Komplexverbindungen gegeben.

Reaktionen von einfachen Modellsubstanzen, beispielsweise Chinon mit Tonmineralen, deuten in diese Richtung. In den Tonmineralschichten können Chinonmoleküle über freie Elektronenpaare ihrer Carbonylsauerstoffatome koordinative Bindungen zu Tonmineralsiliziumatomen aufbauen, was sich über die Vergrößerung von Schichtabständen meßbar verfolgen läßt [35].

Soweit die Erkenntnisse aus diesen Reaktionen zwischen den genannten Modellsubstanzen und Tonmineralen auf Tonmineral-Huminstoff-Systeme übertragbar sind, erscheinen auch koordinative Bindungen zwischen Huminstoffen und Tonmineralen möglich. Ein unmittelbarer Nachweis wird in komplizierten Tonmineral-Huminstoff-Systemen aber äußerst schwierig sein.

Vollständige und exakte Trennungsoperationen, die zum chemisch analytischen Nachweis der Ton-Huminstoff-Komplexe führen können, sind bis jetzt nicht möglich, weil die große heterogene Molekularstruktur der Huminstoffe simultan alle oben genannten Bindungsarten mit den Tonmineralen aufnehmen kann. So stellen Ziechmann und Müller-Wegener zum Thema ‚Tonorganische Komplexe‘ auch fest:

*Eine schnelle und unmittelbare Erfassung und Bestimmung dieser Fraktion macht allerdings Schwierigkeiten, wodurch die derzeitigen Kenntnisse über diese wichtige Gruppe von Bodeneinhaltsstoffen recht ungeordnet erscheinen. [35]*

Die oben kurz beschriebenen, sehr komplizierten Bindungsverhältnisse zwischen den Tonmineralen und den Huminstoffen des Bodens können erklärt werden als nebeneinander und miteinander verbrückt vorhandene van der Waals-, Wasserstoffbrücken-, Dipol-, Ionen- und Komplexbindungen. Dazu kommen die in Mikroräumen von Tonmineralen physikalisch eingeschlossenen postmortalen Substanzen und kleinvolumige Huminstoffe [25]. Über diese verschiedenen Bindungsarten können in tonmineralhaltigen Böden bis zu 90 % der Huminstoffe von Tonmineralen gebunden sein [25].

## Terminologie:

Die gebräuchlichen Begriffe wie tonorganische Komplexe [35] oder organo-mineralische Komplexe [25] geben mit dem allgemein für unübersichtliche und komplizierte Zusammenhänge gebrauchten Begriff Komplex phänomenologisch zum Ausdruck, wie kompliziert Tonminerale und Huminstoffe physikalisch und chemisch zusammenhängen. Nach Nomenklatur ist insgesamt für Tonmineral-Huminstoff-Verbindungen der Terminus Komplex aber unzutreffend. Für Komplexverbindungen ist charakteristisch, daß ein oder mehrere Zentralatom(e) bzw. Zentralion(en) in der sie umgebenden ersten inneren Koordinationssphäre in regelmäßiger geometrischer Anordnung Liganden binden, und daß Komplexverbindungen insgesamt als einheitliche Verbindungen chemisch analytisch nachweisbar sind [37].

Insgesamt werden Tonminerale und Huminstoffe jedoch vielfältig über van der Waals-, Wasserstoffbrücken-, Dipol-, Ionen- und Komplexbindungen zusammengehalten. Dazu kommen die in Mikroräumen von Tonmineralen physikalisch eingeschlossenen postmortalen Substanzen [25] und Huminstoffe [11/12/25/35]. So ist es nicht möglich, reine Tonmineral-Huminstoff-Komplexe im Tonmineral-Huminstoff-System nachzuweisen

Im Standardwerk für Bodenkunde von Scheffer / Schaftschabel [10] werden die im vielfältigen und komplizierten Zusammenhang stehenden Bindungsverhältnisse zwischen Tonmineralen und Huminstoffen als ‚Ton-Humus-Assoziate‘ bezeichnet. Ein Assoziat ist die Vereinigung mehrerer gleicher Moleküle über Nebervalenzen wie beispielsweise Wasserstoff-Brückenbindungen oder elektrostatische Wechselwirkungen. Das bekannteste Assoziat ist Wasser, das als  $(\text{H}_2\text{O})_n$  vorliegt [37]. Da Tonminerale und Huminstoffe grundverschiedene molekulare Gebilde sind, die zudem über Haupt- und Nebervalenzen gebunden sind, ist dafür der Terminus Assoziat ungeeignet.

- ⇒ Die zwischen Tonmineralen und Huminstoffen vorhandenen verschiedenen Bindungen werden als Ganzes in dieser Arbeit als **Tonmineral-Huminstoff-Systeme** bezeichnet.

Bedeutung der Tonmineral-Huminstoff-Systeme:

Huminstoffe reichern sich in tonmineralhaltigen Böden an. Huminstoffe bilden mit Tonmineralen auf diese Weise Tonmineral-Huminstoff-Systeme, auf deren Grundlage sich ein kohärentes und festes Bodengefüge entwickeln kann, das sich ohne diese Tonmineral-Huminstoff-Systeme jeweils allein aus Tonmineralen oder allein aus Huminstoffen nicht bilden kann. Die Erhaltung einer Bodenstruktur mit den wichtigen Eigenschaften (mechanische Festigkeit, Beständigkeit gegen Wind- und Wassererosion, Optimum zwischen Wasserhaltevermögen und Wasserleitfähigkeit, Durchlüftung, Durchwurzelbarkeit und die gesamte Eignung als Lebensraum) beruhen auf diesen Tonmineral-Huminstoff-Systemen. Neben der Vegetation haben Huminstoffe also im wörtlichen Sinne eine tragende Bedeutung für die Standortfestigkeit der Böden.

Die für die Bestimmung organischer Schadstoffe erforderliche Extraktion des Bodenmaterials mit organischen Lösungsmitteln wird einem potentiellen systematischen Fehler unterliegen, weil Anteile bodenfremder organischer Stoffe zusammen mit Huminstoffanteilen, die von Tonmineralen gebunden sind, für organische

Extraktionsmittel unzugänglich in den Tonmineralen als Rückstand verbleiben (siehe unter 3).

## **2.5 Die molekulare Struktur der Huminstoffe**

### **2.5.1 Entstehung einer ungeordneten Molekularstruktur**

Während der metabolischen Phase (siehe 2.3.2) werden die postmortalen Substanzen größtenteils auf biologischem Wege enzymgesteuert zerlegt. Das heißt, es werden stets spezifische Reaktionswege eingehalten, die der Energie- und Stoffaufnahme der Organismen dienen und die stets zielgerichtet zu denselben spezifischen Metaboliten führen. In dieser Phase herrscht eine geordnete und hochstrukturierte Chemie mit zum großen Teil verfolgbar und vorhersagbar Reaktionen und Metaboliten.

Mit einsetzender Radikalbildung (siehe unter 2.3.2) verlieren reaktionssteuernde Enzyme ihre Bedeutung.

- ⇒ Die geordnete, enzymgesteuerte zielgerichtete Biochemie des Abbaus postmortalen Substanzen geht in eine radikalisch dominierte, unregelmäßige Chemie der Huminstoffsynthese über.

Infolgedessen können dann auch keine definierten identischen Moleküle entstehen. Die **Radikale setzen unüberschaubare Reaktionskaskaden** unter der unermesslich großen Zahl verschiedener Ausgangsstoffe (Naturstoffe und metabolisierte Naturstofffragmente) in Gang, die zu unvorhersehbaren Molekülstrukturen führen.

*Bei der Bildung und bei den Reaktionen von Huminstoffen gibt es keinen geordneten Chemismus mit einer analysierbaren Reihenfolge von chemischen Bildungsreaktionen, es herrscht chemisches Chaos. [12]*

Die zeitlich sich stets ändernden und räumlich uneinheitlichen Reaktionsbedingungen bewirken zwangsläufig, daß sehr viele verschiedene Makromoleküle, aber kaum identische Makromoleküle entstehen. Diese unübersichtliche strukturmolekulare Vielfalt - für jeden ordentlichen Chemiker eher ein strukturmolekulares Chaos - ist ein entscheidendes Kriterium, das die Huminstoffe von allen anderen bekannten makromolekularen Natur- und Kunststoffen eindeutig abgrenzt, und das zu den besonderen Eigenschaften der Huminstoffe führt.

### **2.5.2 Huminstoffe – Polymere oder makromolekulare Stoffe?**

Die regellos verlaufenden Huminstoffsynthesen stehen im krassen Gegensatz zu den kontrolliert verlaufenden Polymersynthesen, die aus nur einer oder ganz wenigen Monomerarten regelmäßig strukturierte Polymere aufbauen. Ein Polymer ist eine Substanz, die aus solchen Molekülen aufgebaut ist, in denen eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atom-Gruppierungen (konstitutionelle Einheiten) wiederholt aneinander gereiht sind [39]. Dadurch werden Polymere gegen alle Makromoleküle mit anderen Strukturen eindeutig abgegrenzt.

Für die Makromoleküle der Huminstoffe treffen einheitliche Strukturen, die Polymere charakterisieren, nicht einmal im entferntesten Sinne zu. Huminstoffe entstammen überhaupt nicht identischen Monomeren und können deshalb auch keine einheitlichen

Strukturen mit regelmäßig wiederkehrenden Struktureinheiten aufbauen. Die Makromoleküle der Huminstoffe sind selbst untereinander nicht identisch.

Trotzdem wird – besonders in der angelsächsischen Literatur – oft der Terminus Polymer für die Huminstoffe verwendet.

Als untere Grenze für molare Massen, die Makromoleküle kennzeichnen, wird allgemein ca.  $10000 \text{ g mol}^{-1}$  angegeben; nach oben ist die molare Masse der Makromoleküle unbegrenzt. Sie kann Werte bis zu einigen Millionen erreichen [37].

Da für Huminstoffe im Rahmen der Möglichkeiten (siehe 2.5.3) molare Massen von  $>10000 \text{ g mol}^{-1}$  bestimmt werden [35], reicht für Huminstoffe der von Staudinger [40] eingeführte Terminus

#### Makromolekül.

In Kapitel 2.6 wird näher erörtert, ob der Begriff Makromolekül die Huminstoffe hinreichend definieren kann. Die Bestimmung molarer Massen von Makromolekülen ist mit den Schwierigkeiten behaftet, die von ihren makromolekularen Eigenschaften verursacht werden und die so auch für Huminstoffe zutreffen, wie extrem niedriger Dampfdruck und schlechte Kristallisierbarkeit (Huminstoffe sind amorph). Makromolekulare Stoffe haben in der Regel keine einheitlichen molaren Massen. Sie sind polydispers.

Über van der Waals-Bindungen und Wasserstoffbrücken können Aggregate gebildet werden, die höhere molare Massen vortäuschen. Die eigene Konzentration, der pH-Wert und die Gegenwart von mono- und/oder polyvalenten Kationen bestimmen den Grad intermolekularer Aggregatbildung, die bei der Bestimmung molarer Massen unbedingt berücksichtigt werden muß [11].

Ihre mittleren molaren Massen können beispielsweise über Osmometrie, Viskosimetrie, Lichtstreuungs- und Sedimentationsmessungen bestimmt werden [41]. Auch diese Bestimmungsverfahren sind für Huminstoffe nur unter Vorbehalt einsetzbar (siehe 2.5.3).

### **2.5.3 Der kolloidale Zustand von Huminstoffen und die Unmöglichkeit der exakten Bestimmung ihrer molaren Massen**

Huminstoffe haben bei all ihrer komplizierten Vielfalt doch auch gemeinsame Kriterien, nämlich die sie so kennzeichnenden großen molaren Massen und ihre makroskopischen räumlichen Abmessungen von bis zu  $2 \mu\text{m}$  [11/35]. Diese Eigenschaften erlauben es, die Huminstoffe in die Stoffgruppe der Makromoleküle (siehe unter 2.5.2) und in die Stoffgruppe mit der Potenz zum kolloidalen Zustand einzuordnen.

Staudinger erkannte, daß die in Dispersion gebrachten Partikel auch ungewöhnlich große Einzelmoleküle sein können. Wegen der zum damaligen Kenntnisstand für Moleküle neuartigen, außergewöhnlichen makroskopischen Eigenschaften führte Staudinger den Begriff Makromoleküle ein [40].

Zwei Beispiele sollen die Potenz der Huminstoffe zur kolloidalen Dispersion verdeutlichen.

### **I. Kolloidale Dispersion über Hydratation und irreversible Ausflockung**

Huminstoffe können über ihre peripheren funktionellen Gruppen (Carboxyl-, Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino-, Iminogruppen, siehe 2.5.6) Wasserstoffbrückenbindungen zu H<sub>2</sub>O-Molekülen bilden und sich so mit Hydrathüllen umgeben. Ihre Hydrathüllen verhindern die intramolekulare ‚Verknäuelung‘ und führen zum Aufquellen der Huminstoffe. Weiter verhindern die Hydrathüllen die intermolekulare Aggregation der Huminstoffe und stabilisieren auf diese Weise eine kolloidale Dispersion der Huminstoffe im feuchten Boden. Eine totale Austrocknung des Bodens hebt die Ursache (Wasseranlagerung) auf und läßt zwangsläufig die kolloidale Dispersion zusammenbrechen. Die Huminstoffe flocken aus. Falls sich dann intra- und/oder intermolekulare feste Bindungen aufbauen, bleibt die Ausflockung irreversibel [11].

Bedeutung der irreversiblen Ausflockung:

Die Trockenlegung der Hochmoore und Inkulturnahme als Ackerland kann über Austrocknen irreversible Ausflockungen der reichlich vorhandenen Huminstoffe bewirken und damit zum Verlust der Wiederbenetzbarkeit (‚Puffigwerden‘, ‚Vermullen‘) des Bodens führen [10]. Wesentlich stärker in Erscheinung als in humiden Klimazonen tritt die irreversible Ausflockung von Huminstoffen bei Moorböden in subhumiden und kontinentalen Klimazonen, so daß sie zur Umwandlung zum ‚Murschhorizont‘ und dadurch zum Verlust ihrer landwirtschaftlichen Nutzbarkeit führt [26].

Falls Bodenproben vor der Analyse getrocknet werden, besteht die Gefahr, daß durch irreversible Ausflockungen die zu bestimmenden Stoffe von den Huminstoffen eingeschlossen werden und sich dann für Extraktionsmittel unzugänglich der analytischen Bestimmung entziehen (siehe auch 2.7.3 und 3.1). Die Nichtbeachtung dieser typischen Huminstoffeigenschaft kann zu systematischen Analysefehlern führen.

### **II. Reversible kolloidale Dispersion über pH-Wert-Variation**

Die peripheren Carboxylgruppen der Huminstoffe dissoziieren – beginnend bei Boden-pH-Werten von etwa  $\geq$  pH 6 – zu Carboxylat, und unter weiter steigenden pH-Werten dissoziieren phenolische Hydroxylgruppen je nach Mesomeriestabilisierung und Induktionseffekten auch zu Phenolat. Die dadurch bedingte negative Aufladung verhindert durch ihre gegenseitige elektrostatische Abstoßung wiederum ‚Verknäuelung‘ und Aggregation und stabilisiert so die kolloidale Dispersion der Huminstoffe. Mit sinkendem pH-Wert werden die Phenolat- und Carboxylatgruppen wieder protoniert, damit die vorhandene negativ geladene Grenzschicht neutralisiert und aufgehoben. Infolgedessen bricht die kolloidale Dispersion zusammen und die Huminstoffe flocken aus. Mit steigendem pH-Wert kann die kolloidale Dispersion wieder einsetzen – die vom pH-Wert abhängige reversible kolloidale Dispersion und Koagulation ist eine Eigenschaft der Huminstoffe [11].

Bedeutung der vom pH-Wert abhängigen reversiblen kolloidalen Eigenschaften:

Die vom pH-Wert abhängige reversible kolloidale Dispersion findet praktische Anwendung bei dem Versuch der Trennung von Huminstofffraktionen durch kolloidale Dispersion in NaOH und Wiederausflockung mit HCl.

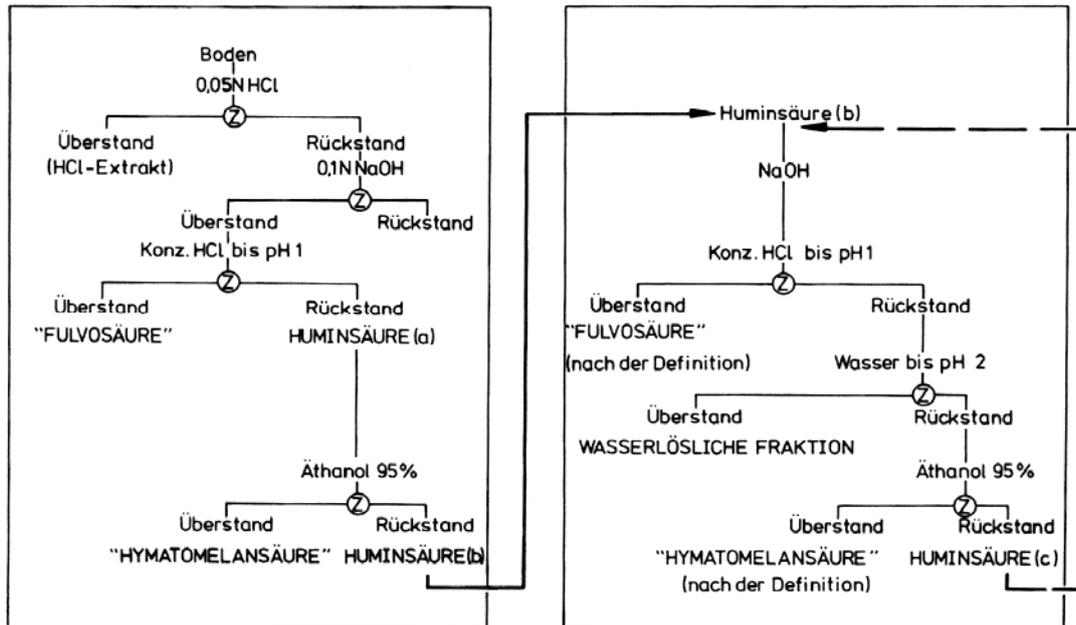
*Aber das kolloide Huminstoffsystem kann sich auf Störungen von außen, wie die Abtrennung von Fraktionen mit kleinen Teilchendurchmessern dadurch einstellen, daß aus den zurückbleibenden größeren Teilchen die entnommenen kleineren laufend nachgebildet werden. Bei Lösungsverfahren wird mit zunehmender Verdünnung die Teilchenmasse der Huminstoffe abnehmen. [11]*

Die Anwendung von Trennverfahren auf Huminstoffe kann sich auf das Bindungsgefüge ihrer Nebervalenzen auswirken. Die Huminstoffe sind aber nur in der Gesamtheit ihrer unterschiedlichen Massen stabil. Sobald diese gestört wird, sei es durch kolloidale Dispersion in NaOH oder durch Aufteilung von Huminstoffen in Fraktionen unterschiedlicher molarer Massen beispielsweise mittels Gelpermeation, verlieren Huminstoffe mit größeren molaren Massen ihre Stabilität und geben kleinere Fragmente ab (siehe auch 2.6).

So reagiert die kolloidal verteilte Huminstoffgesamtheit auf Eingriffe durch Ausbildung einer neuen Gesamtheit, die nicht ihrer ursprünglichen Zusammensetzung entspricht.

Bei Versuchen die molare Masse einer derart aufgearbeiteten Huminstofffraktion zu bestimmen, liegt letztlich nicht die Gesamtheit und damit die Masse des gesuchten ursprünglichen Huminstoffs vor, sondern eine neue Huminstoffgesamtheit, die sich während der Aufarbeitungsschritte durch verändernde Reaktionen gebildet hat.

Werden säuregefällte Huminsäuren von den säurelöslichen Fulvosäuren, dann von den ethanollöslichen Hymatomelansäuren getrennt und anschließend wieder alkalisch in Lösung gebracht, dann können nach nochmaliger Säurefällung wieder Fulvosäuren und Hymatomelansäuren abgetrennt werden [11]. Schon die Trennungsoperationen als solche bewirken bei Huminstoffen derartige Strukturveränderungen, daß sie sich auch wiederum in ihren Lösungseigenschaften ändern. Die Einteilung der Huminstoffe nach ihrer Löslichkeit in verschiedene unabhängige Stoffe täuscht eine Trennschärfe vor, die einer Prüfung über mehrfach wiederholter Löslichkeits- und Fällungszyklen nicht standhält.



**Abb. 5. Huminstoff – Trennungsoperationen [11]**

⇒ Auf dem Wege zur exakten Bestimmung molarer Massen werden die Huminstoffmakromoleküle bei dem Versuch, sie zu isolieren, instabil. Dieses für Huminstoffe spezifische Verhalten verhindert die exakte Bestimmung ihrer molaren Massen.

In dem Standardwerk für Bodenkunde von Scheffer / Schachtschabel wird auf die Schwierigkeit einer exakten Bestimmung der molaren Masse von Huminstoffen ausdrücklich hingewiesen [10].

Die im Kapitel 2.1 angesprochene eindeutige Charakterisierung der Huminstoffe kann prinzipiell nicht über die Bestimmung ihrer molaren Masse erfolgen.

#### 2.5.4 Die Individualität der Huminstoffe

Unter derartigen chemischen Bedingungen, wie sie bei der Huminstoffsynthese vorherrschen (siehe unter 2.3.2), können nur unregelmäßige und uneinheitliche Moleküle entstehen, die auch untereinander nicht identisch sein können. Aus diesen Gründen ist es auch unmöglich, eine einheitliche Molekülstruktur zu formulieren, welche die Huminstoffe insgesamt eindeutig beschreiben kann, was Schnitzer und Schulten bei allergrößter Anerkennung ihrer wegweisenden strukturmolekularen Aufklärung der Huminstoffe [43/44/45/46/47] mit ihrer Forderung nach einer universellen Huminstoffformel immer noch versuchen [42]. Es wird davon ausgegangen, daß zumindest für Huminstoffe mit höheren molaren Massen keine zwei identische Moleküle existieren.

Falls tatsächlich, was bis heute allerdings unmöglich ist, doch die Molekülstruktur eines Huminstoffmoleküls exakt aufgeklärt werden würde, so könnte diese gefundene Molekülstruktur wohl für dieses eine identifizierte Molekül seine Gültigkeit haben, aber auf keinen Fall stellvertretend für insgesamt alle Huminstoffmoleküle gelten.

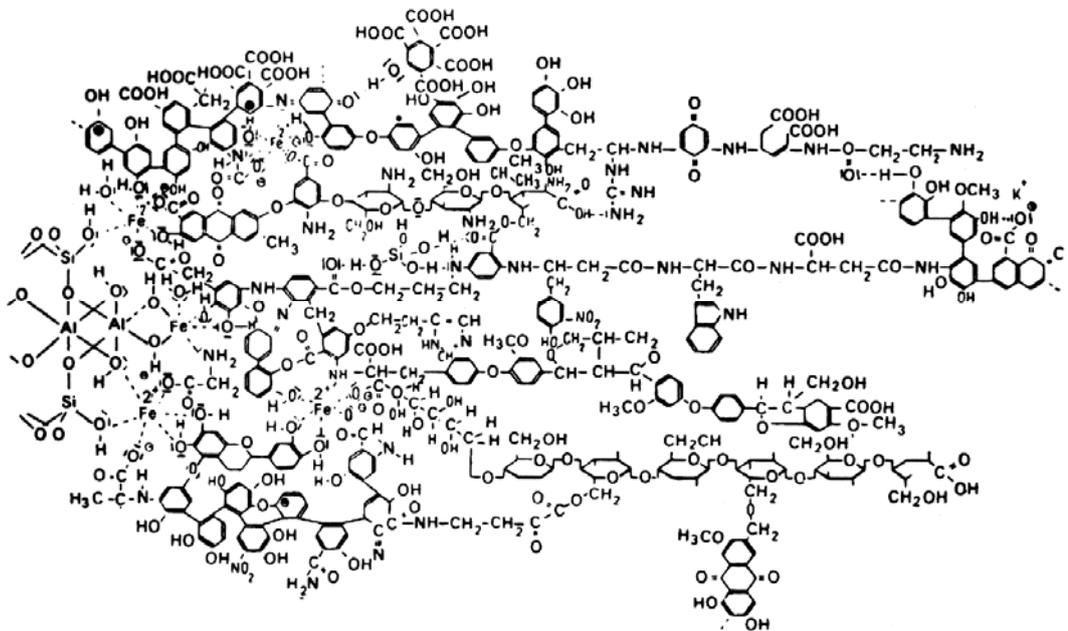
So macht es dann auch überhaupt keinen Sinn, eine exakte Strukturaufklärung der Huminstoffmoleküle zu betreiben (siehe 1 und 2.1).

- ⇒ Jedes ‚Huminstoffmolekül‘ – sofern der Begriff Molekül im weitesten Sinne zutrifft – ist und bleibt ein Unikat.

Näheres hierzu wird in Kapitel 2.6 diskutiert.

### 2.5.5 Strukturmodelle

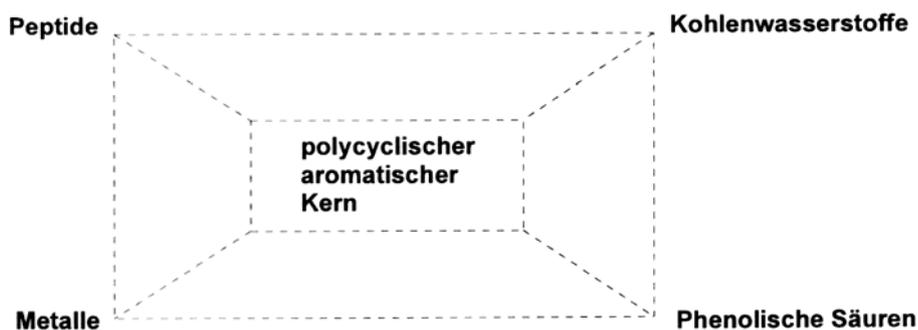
Statt nach einer universellen exakten Huminstoffstrukturformel [42] zu suchen, ist es viel sinnvoller, sich den schwer zu fassenden Molekülstrukturen der Huminstoffe, wie sie Klein Hempel [48] exemplarisch als Ausschnitt (siehe Abb. 6) vorschlägt, lediglich über ein grobes Raster anzunähern.



**Abb. 6. Huminstoff-Struktur nach Klein Hempel [48] als Beispiel für deren molekulares „Strukturdickicht“**

Das schwer durchschaubare und verwirrende **molekulare ‚Strukturdickicht‘**, das den Blick für das Wesentliche ja geradezu verstellt, soll über ein Raster ausgeblendet werden. Dessen Auflösung soll dabei so grob bleiben, daß eine Art Überstruktur herausgefiltert wird, welche die Huminstoffe und ihr chemisches Verhalten verstehbar macht.

Haworth [49] hat ein Raster vorgeschlagen, das die Huminstoffe in strukturmolekular und chemisch-funktionell unterscheidbare Strukturbereiche unterteilt (siehe Abb. 7).



**Abb. 7. Modellstruktur nach Haworth [49]**

Das Modell von Kleinhempel [48] gibt zwar die vielgestaltige und komplizierte Molekularstruktur der Huminstoffe wieder, ist aber als undurchdringliches ‚Struktur dickicht‘ wenig hilfreich, ordnende Überstrukturen zu erkennen. Dagegen reduziert das Modell von Hayworth [49] die vielfältigen und undefinierbaren Molekularstrukturen der Huminstoffe auf ein simples Blockschema mit dem ordnenden Prinzip eines verdichteten weitgehend chemisch inerten und stabilen kondensierten aromatischen Kerns, der von anderen Molekülen umlagert wird. Beide Modelle geben jede für sich eine sehr einseitige, sich zueinander aber konträr verhaltende Sichtweise über Huminstoffe wieder. Doch beide Modelle zusammen ergänzen sich für eine dualistische Interpretation über Huminstoffe einerseits als regelloses chemisch analytisch undurchdringliches strukturmolekulares ‚Dickicht‘ und andererseits als unkomplizierte Grobstruktur eines mit diskreten Molekülen umgebenen stabilen aromatischen Kerns.

Beiden Modellextremen nähert sich ein Huminstoffmodell von Kickuth [19], das eine aus dem Zentrum hochkondensierter Aromatizität in die offene Peripherie auslaufende Molekularstruktur beschreibt.

### **Das Zentrum hochverdichteter Vernetzung und hochkondensierter Aromatizität**

Aromaten prägen mit großen Anteilen die Binnenstrukturen, die sich von außen nach innen zu einem Zentrum hochkondensierter Aromatizität und hoher Vernetzung verdichten. Deshalb ist der Kern der Huminstoffe weitgehend chemisch inert und stabil und chemisch nur noch oxidativ zu brechen. Das zeichnet das Zentrum als dauerhaften Träger für das gesamte Huminstoffsystem aus. Dieses Zentrum hat sich strukturmolekular schon soweit verändert, daß dort kaum noch Strukturelemente nachzuweisen sind, die biogene Ausgangsstoffe erkennen lassen.

### **Offene Peripherie**

Die sich vom stabilen Zentrum her zum offenen äußeren Bereich hin auflockernde Peripheriestruktur besteht zum größten Teil aus ligninähnlichen phenolischen und chinonhaltigen Strukturen und aliphatischen Ketten, die wiederum z. B. über -C-C-, -C-O-C-, -C-N-C- und -COC-N-C-Bindungen miteinander verknüpft sind. Auch sind die am Umsetzungsprozeß und Aufbau der Huminstoffe beteiligten biogenen Stoffe in der Huminstoffperipherie noch gut an ihren Molekülstrukturen zu erkennen, zum Beispiel

Chinon-, Furan-, Pyran-, Pyrrol-, Indol-, Pyrimidin-, Purin-, Phenazin-, Lignin- Cellulose- und Fettsäureesterstrukturen.

Während sich das Zentrum fast inert verhält, ist die offene Peripherie geprägt von intensiven chemischen Reaktionen samt Stoffaustausch mit den Naturstoffen der Umgebung.

### Huminstoffmodell als ein System verschiedener Molekularstrukturen von Ziechmann [11/12]

Das Modell vom Huminstoff als eine vom Zentrum hochkondensierter Aromatizität in eine offene Peripherie auslaufende Molekularstruktur hat Ziechmann zu einem detaillierten **Huminstoffsystem** mit kugelförmigen Binnenstrukturen und funktionellen Gruppen, die über Randgruppen wiederum mit anderen Binnenstrukturen und sogar mit Nichthuminstoffen verbunden sind, ausgedehnt und über eine Graphik allgemein verständlich dargestellt (siehe Abb. 8).

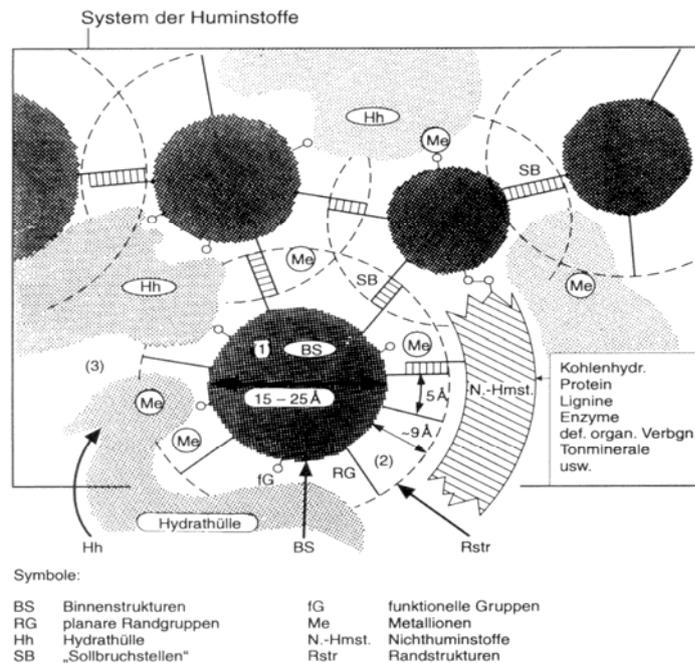


Abb. 8. Strukturmuster eines Huminstoffsystems nach Ziechmann [12]

#### 2.5.6 Funktionelle Gruppen der Huminstoffe und ihre variable Accessibilität

**Radikale** lassen sich mit bis zu  $10^{17}$ - $10^{18}$  Spins pro Gramm Huminstoff nachweisen [23]. Sie können mit ihrer Radikalfunktion die vielfältigsten Reaktionen einleiten.

Des weiteren sind Huminstoffe auch durch biogene funktionelle Gruppen gekennzeichnet, welche die chemischen Eigenschaften der Huminstoffe bestimmen (siehe einige Beispiele in Abb. 9).

	funkt. Gruppe	Herkunft
-OH	Hydroxygruppe	Phenole (Ligninfragmente) Alkohole (Seitenkette d. Coniferylalk.u.a.)
-COOH	Carboxyl-Gruppe	Carbonsäuren (Aminosäuren)
>C=O	Carbonyl-Gruppe (zumeist in Chinonen)	Oxidationsprodukte d. Phenole
	Ätherbrücken	Kohlenhydrate Lignine
-OCH <sub>3</sub>	Methoxyl-Gruppe	Lignine
-NH <sub>2</sub>	Aminogruppe	(biogene) Amine Aminosäuren
	heterocyclischer Stickstoff	Heterocyclen z.B. Melanine

**Abb. 9. Biogene funktionelle Gruppen der Huminstoffe [11]**

Huminstoffe mit Carboxylgruppen und freien phenolischen Hydroxygruppen verhalten sich wie polyvalente schwache organische **Polysäuren**. Das erklärt die Bezeichnung **Huminsäuren und Fulvosäuren**. Die sauren beweglichen Wasserstoffionen geben den Huminstoffen Kationenaustauschereigenschaften [11].

Die Huminstoffe erlangen jedoch über ihre eingebauten Aminosäuren, Purin- und Indolgruppen auch basische Eigenschaften, so daß Huminstoffe sich auch als **Polybasen** verhalten. Amino- und Iminogruppe wirken bei entsprechend niedrigen pH-Werten auch als Anionentauscher.

Saure und basische funktionelle Gruppen geben den Huminstoffen angenähert den Charakter von **Polyampholyten** – angenähert deshalb, weil die Anzahl und Anordnung der Ladungen nicht ausreicht, insgesamt die hydrophoben voluminös vernetzten makromolekularen Huminstoffe vollständig in wäßrige Lösung zu bringen.

Huminstoffe haben viele funktionelle Gruppen, deren Sauerstoff- und Stickstoffatome mit freien Elektronenpaaren räumlich so positioniert sind, daß sie Ligandenfunktion für Komplexbildung einnehmen können.

Die Zahl der vorhandenen funktionellen Gruppen in einem Makromolekül ist nicht gleichzusetzen mit der Zahl der zugänglichen und wirksamen funktionellen Gruppen [50]. Beispielsweise werden nach der Entfernung eines Teils der hydrophoben Huminstofffraktion mit unpolaren Lösemitteln die bis dahin noch hydrophob verdeckten natronaugelöslischen Huminstoffanteile freigelegt und so für die Natronlauge zugänglich gemacht. Nach einer vorab erfolgten Extraktion der lipophilen Fraktionen der Huminstoffe führt die Extraktion mit 0,5 prozentiger NaOH zu einer höheren Huminstoffausbeute als ohne vorherige Extraktion lipophiler Fraktionen, die Accessibilität (Zugänglichkeit) von Huminstoffen für NaOH wird erhöht [11].

Die Streckung verschiedener Bereiche der Huminstoffmoleküle wird über elektrostatische Abstoßung der vielen Carboxylatgruppen aufrechtgehalten. Über eine hinreichende Absenkung der pH-Werte werden die Carboxylatgruppen protoniert, zu Carboxylgruppen neutralisiert und die elektrostatische Abstoßung ist aufgehoben. Daraufhin können sich intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, welche die zuvor auseinandergehaltenen Strukturbereiche einander so nähern, daß dort zusätzlich van der Waals-Kräfte intra- und intermolekular wirksam werden können [11]. Insgesamt werden dann Faltungen und Kräuselungen dieser Molekülbereiche erfolgen (siehe auch 2.5.3). Dieser Umschlag verschiedener Molekülbereiche von der Streckung zur partiellen Zusammenlagerung wird auch die **sterische molekulare Accessibilität der funktionellen Gruppen der Huminstoffe** vermindern. Die intra- und intermolekulare sterische Behinderung unterdrückt die Effektivität der funktionellen Gruppen von Huminstoffen.

Über die Variation des pH-Wertes können Huminstoffe in wäßriger Lösung auch Mizellenstrukturen ausbilden [51]. Bei Mizellenstrukturen ist wiederum die Zugänglichkeit der hydrophoben Molekülanteile stark herabgesetzt.

So kann mit einer quantitativen Bestimmung von wirksamen funktionellen Gruppen der Huminstoffe noch keine Aussage über Anzahl der tatsächlich vorhandenen getroffen werden [11].

- ⇒ Die außergewöhnliche molekulare Größe der Huminstoffe und ihr strukturmolekulares ‚Dickicht‘ (siehe Abb. 6) vermindern die chemische Accessibilität der Huminstoffe, dazu bewirken ihre sich sterisch ändernden Molekülstrukturen, daß das Maß der Accessibilität von Huminstoffen variabel ist.

## **2.6 Bodenuminstoffe und ihre Bindungsdynamik**

Während das Zentrum der Bodenuminstoffe durch kovalente Bindungen und über das hochkondensierte aromatische Ringsystem chemisch stabilisiert ist und dadurch dauerhaft zusammengehalten wird, ist die

- ⇒ Peripherie der Bodenuminstoffe von funktionellen Gruppen durchwirkt

(siehe 2.5.5). Wo funktionelle Gruppen wirken, können auch chemische Reaktionen stattfinden. Deshalb ist die Peripherie wesentlich umfangreicher chemisch veränderbar und viel intensiver einem steten stofflichen Wandel unterworfen als der stabile Kern. Es erfolgen aber nicht nur intramolekulare Reaktionen zwischen den funktionellen Gruppen der Peripherie ein und desselben Huminstoffmoleküls, sondern vielmehr auch intermolekulare Reaktionen mit anderen Huminstoffmolekülen und fast allen im Boden vorhandenen Stoffen. Es ist das Außergewöhnliche der Huminstoffe, daß sie Reaktionen mit beliebigen anorganischen und organischen Stoffen – falls zugegen auch mit Xenobiotika (siehe unter 2.7) – eingehen können [11]. Auch sind chemisch nicht trennbare Spreureste mit Gewebestrukturen in Huminstoffen nachgewiesen worden [10/52].

*Allerdings kann man analytisch oft nicht klar zwischen Huminstoffen und unveränderten Resten der Streustoffe unterscheiden. [10]*

Ziechmann [11] definiert die von den Huminstoffen schwer zu unterscheidenden Substanzen und Streustoffreste als Nichthuminstoffe und zieht sie in sein Modell der Huminstoffsysteme mit ein (siehe Abb. 8).

Es gibt keine brauchbaren Methoden für eine exakte Trennung zwischen den Flora- und Faunarückständen aller Zersetzungsstadien und den Huminstoffen, da die postmortalen Substanzen in allen Abbaustadien (auch die noch in den Anfangsstadien Gewebestruktur enthaltenen Substanzen) in einem Kontinuum simultan an der Humifizierung im Boden beteiligt sind. Auch können Huminstoffe sich in einem Kontinuum mit anorganischen Tonmineralen verbinden (siehe 2.4) [10/11/12/25/33/34/35]. Kögel-Knabner beschreibt die Huminstoffe als **heterogenes Kontinuum** [55] und Baldock und Skemstad beschreiben organisches Bodenmaterial als ein auf der chemischen Struktur basierendes **instabiles Kontinuum** [58].

In Böden gibt es nur zwei exakt voneinander trennbare Bestandteile: lebendes und totes organisches Material [52], siehe 2.1, 2.2 und 2.3.4.

- ⇒ Alle Stoffe im Boden, die von den Huminstoffen chemisch gebunden werden, sind dann molekulare Bestandteile der Huminstoffe.

Durch die chemische Bindungen mit Substanzen ändert sich die molekulare Struktur und dadurch die Elektronenstruktur des Huminstoffmoleküls. Das verursacht wiederum ein Fortschreiten von intramolekularen und intermolekularen Reaktionen.

Die Reaktionen der funktionellen Gruppen der Huminstoffe führen intramolekular und intermolekular – auch mit anderen Substanzen als Huminstoffe – zwangsläufig zu sich ständig ändernden Molekularstrukturen der Huminstoffe.

- ⇒ Das stabile Zentrum der Huminstoffe bleibt vom Reaktionsgeschehen fast unberührt. Die Peripherie ändert sich dagegen ständig chemisch im Detail, wird aber in ihrer Identität als Huminstoffperipherie aufrecht erhalten [19].

Die Huminstoffperipherie steht über ihre Vielzahl an verschiedenen funktionellen Gruppen und ihrem Radikalspeicher (siehe 2.3.2) im dynamischen stofflichen Umsetzungsprozeß mit fast allen in ihrer unmittelbaren Umgebung vorhandenen Stoffen.

Dies gilt besonders für die Tonmineral-Huminstoff-Systeme (siehe 2.4), bei denen nicht nur sehr große aktive Oberflächen, sondern auch Mikroräume vorliegen, in denen andere Stoffe über Kapillarkondensation ‚verschwinden‘ können. Die über Kapillarkondensation in den Mikroporen ‚verschwindenen‘ Substanzen sind aufgrund der sterischen Situation ohne Zerstörung des Gesamtsystems nicht mehr rückholbar, nicht mehr chemisch analytisch erfaßbar, oft auch nicht mehr identifizierbar, auch wenn sie ihre chemisch-physikalische Identität in den Mikroporen beibehalten haben.

Huminstoffe werden auch als extrem stabile Kerne enthaltene schwammartige Systeme beschrieben [53]. Die ‚Poren‘ dieser Systeme verändern sich bei Kontakt mit anderen Molekülen wie Pestiziden und anderen organischen Schadstoffen so, daß diese wahrscheinlich physikalisch eingekapselt werden [46/54]. Erst wenn das

strukturmolekulare ‚Dickicht‘ (siehe Abb. 6) der Huminstoffe und auch die Mikroporen des Tonmineral-Huminstoff-Kontinuums zerstört werden, ist es möglich, die ‚verschwundenen‘ Substanzen entweder als Fragmente oder unverändert wieder freizusetzen.

Die Zerstörung der molekularen Huminstoffstruktur kann auch unter bestimmten, natürlichen Bedingungen erfolgen: Wenn sich die Zustandsbedingungen so verändern, daß Peroxidasen erzeugende Mikroorganismen die Huminstoffe abbauen können (siehe 2.3.4), dann können die bis dahin verborgenen und unerkant gebliebenen Substanzen wieder freigesetzt werden, entweder unverändert oder mit in den Abbauprozess einbezogen in ihrer Molekularstruktur auch chemisch verändert.

So wie ein Huminstoffsystem als offenes Reaktionskontinuum auf Angriffe aus der Umgebung reagiert, so antwortet es ebenfalls auf Änderungen innerhalb des Systems. Die Entfernung irgendwelcher Stofffraktionen aus einem Huminstoffsystem bewirken zugleich eine Störung des Systems. Die durch die Abtrennung von Stofffraktionen verursachte Störung wird sowohl im verbliebenen Restsystem als auch in der isolierten Fraktion spontan durch Bildung neuer chemischer Strukturen ausgeglichen und stabilisiert (siehe 2.5.3 und Abb. 5) [11]. Einem Trennungsgang nach Art und Weise der klassischen analytischen Chemie entzieht sich das Huminstoffsystem nach jeder Trennungsstufe durch ständige strukturmolekulare Veränderungen. Je weiter die Trennoperationen betrieben werden, um so weiter entfernen sich die so erhaltenen Fraktionen von ihrem ursprünglichen Zustand im Huminstoffsystem – das Zielobjekt, das strukturmolekular aufgeklärt werden soll. Da die erhaltenen Stofffraktionen nicht mehr mit ihren Originalen aus dem ursprünglichen Huminstoffsystem identisch sind, kann auch eine anschließende – zumindest gedankliche – Synthese der erhaltenen Stofffraktionen unmöglich wieder zum analysierten ursprünglichen Huminstoffsystem führen. Es ist also prinzipiell unmöglich, ein Huminstoffsystem auf klassischem Wege über die Auftrennung in einzelne Stofffraktionen zu analysieren.

⇒ Der Analytiker muß erkennen, daß jede chemische experimentelle Arbeitsoperation spontan von dem aufzuklärenden Huminstoffsystem mit der ihm eigenen systemimmanenten chemischen Reaktionsdynamik beantwortet wird, so daß sich das Huminstoffsystem dem analytischen Zugriff in eine unbekante Richtung entzieht. Die systemimmanente Reaktionsdynamik der Huminstoffe begründet die Unmöglichkeit, diese als reine Stoffe zu isolieren und zu identifizieren.

Die vom pH-Wert abhängige Teillöslichkeit der Huminstoffsysteme hat dazu geführt, die so getrennten Fraktionen als isolierte unabhängige ‚reine Stoffe‘ zu klassifizieren:

- **Fulvosäuren** (löslich in Laugen und Säuren),
- **Huminsäuren** (löslich in Laugen, unlöslich in Säuren) und
- **Humine** (unlöslich in Laugen und Säuren)

Schon Ziechmann hat in seinen Publikationen auf die Unmöglichkeit hingewiesen, über Änderungen des pH-Werts eine tatsächliche Trennung der Huminstoffe in physikalisch-chemisch unterscheidbare Stoffe zu erreichen[11/56]. Wären anschließende eindeutige

strukturmolekulare Aufklärung und Identifizierung möglich, so könnte festgestellt werden, ob ihre Klassifizierung als eigenständige Stoffe korrekt ist. Wegen dieser Unmöglichkeit Fulvosäuren, Huminsäuren und Humine quantitativ zu trennen und zu isolieren, schlägt Beyer vor, diese stoffcharakterisierenden Termini zu ersetzen durch die **operationscharakterisierende Termini Fulvo-, Huminstoff- und Huminfraktionen** [52].

Waxsmann forderte schon 1939 für die Huminstoffe:

*Die gesamte Nomenklatur soll nicht länger beibehalten, sondern verlassen werden. Sie bestimmt nur Präparate, die nach bestimmten Vorschriften erhalten werden. Aber sie definiert keine chemischen Verbindungen. Der einzige Name, der seine Beibehaltung rechtfertigt, ist Humus wegen seiner historischen Wichtigkeit. Er soll gebraucht werden, das organische Material des Bodens insgesamt zu bezeichnen. [57]*

(siehe auch unter Terminologie 2.1)

Nach bestimmten Extraktionsverfahren erhaltene Bodenfraktionen als Fulvosäuren, Huminsäuren, Humine und insgesamt als Huminstoffe zu definieren (stoffcharakterisierende Termini), die Extrakte jedoch ohne detaillierte und exakte molekulare Strukturaufklärung analytisch abzusichern, hat zu verhängnisvollen Fehlern und Fehlinterpretationen beim ‚Nachweis‘ von Huminstoffen in lebenden Pflanzen und Algen geführt [17/18/107/108]. So kommen Ertel and Hedges [110] zu dem Ergebnis, daß über das übliche Extraktionsverfahren für Huminstoffe aus frischem Pflanzenmaterial bis zu 40 % (!) des organisch gebundenen Kohlenstoffs als operationell definierte Humin- und Fulvosäuren erhalten wurden. Die über dasselbe Verfahren für die Huminstoffe erhaltenen Extrakte aus frischen Pflanzen, zersetzten Pflanzen, verschiedenen Böden und Sedimenten lieferten Infrarotspektren, in denen jeweils gleiche Bandenlagen den funktionellen Gruppen (z. B. Carbonyl-, Hydroxyl-, Methylen- und Amidgruppen) zugeordnet wurden. Diese können aber auch den vielen verschiedenen Naturstoffen zugeordnet werden, die sowieso in Pflanzen und Böden vorhanden sind und sich auch mit verdünnter NaOH extrahieren lassen (z. B. Lignine, Fette, Ester und Aminosäuren). Da auch eine exakte molekulare Strukturaufklärung zur Stoffidentifikation der Huminstoffe prinzipiell nicht möglich ist, sind auch die über Methoden der Molekülspektrometrie und der Gaschromatographie erbrachten ‚Nachweise‘ von Huminstoffen in Pflanzen und Algen von zweifelhaftem Wert (siehe 2.2). Grundsätzliche Fragen über die Möglichkeit von Huminstoffen in lebenden Organismen werden unter Kapitel 2.3.4 erörtert.

Eine lokal auf das Huminstoffsystem wirkende chemische Reaktion wirkt nicht nur isoliert als lokale strukturmolekulare Störung, sondern zieht eine sich über weite Molekülbereiche ausdehnende Störung nach sich. Diese hat eine spontan einsetzende systemimmanente Reaktionskaskade zur Folge. Eine lokal angreifende chemische Reaktion verändert das Huminstoffsystem über einen strukturmolekular-energetisch kohärenten Bereich.

- ⇒ Huminstoffsysteme sind Stoff- und Reaktionskontinuen, die ohne experimentell bestimmbare strukturmolekulare Grenzen in ihre organische wie anorganische stoffliche Umgebung übergehen. Mit

dieser Umgebung stehen sie auch weiter im dynamischen Reaktions- und Stoffaustausch.

In sehr vielen Arbeiten ist mit Hilfe instrumentell-analytischer, aber auch mit klassisch-naßchemischen Verfahren eine Fülle von Erkenntnissen über die Zusammensetzung und das Verhalten von Huminstoffsystemen gewonnen worden [11/35/43 - 49/51/53 - 63]. Erst mit diesen Kenntnissen ist das heutige Verständnis dieser Systeme möglich geworden. Das Instrumentarium, das gegenwärtig für die experimentelle chemische Analyse und die molekulare Strukturaufklärung zur Verfügung steht, vermag jedoch das Huminstoffkontinuum wegen der eigenen Reaktionsdynamik nicht zu durchdringen und kann deshalb die Huminstoffe nicht exakt fassen. In ihrem Übersichtsartikel über die Analytik organischer Bodensubstanz beschreibt Kögel-Knabner [59] die Situation wie folgt: Ein Großteil der Strukturaufklärung von Huminstoffen kann nicht ohne vorherige Abbauschritte erfolgen. Wegen der Sekundärreaktionen sind Rückschlüsse auf die Originalstruktur der Huminstoffe nur unter größter Vorsicht erlaubt. Über Methoden wie NMR an Feststoffen, die ohne vorherige Abbauschritte direkt an der Originalsubstanz durchgeführt werden, können zwar gute Resultate über die grobe Zusammensetzung der Huminstoffe erhalten werden, aber spezifische Verbindungen sind schwer zu identifizieren. Kinchesh weist darauf hin, daß die Vollständigkeit der Vergleiche intensiver NMR-Messungen fragwürdig bleiben, soweit nur etwa 50 % des Gesamtkohlenstoffgehalts in der Probe bestimmt wurden [61].

- ⇒ Eine molekulare Strukturaufklärung ist aber schon deswegen nicht möglich, weil sich Huminstoffkontinuen ständig ändern.

Es ist vollständig verfehlt, Huminstoffe auf isolierte Makromoleküle zu reduzieren, denn damit gehen zwangsläufig die entscheidenden Charakteristika verloren, die mit dem spezifischen Zustand eines permanent reaktionsdynamischen heterogenen Stoffkontinuums verknüpft sind.

Auch die unter dem Kapitel Terminologie (siehe 2.1) geforderte eindeutige Bestimmung von Stoffkonstanten für einen ‚identifizierbaren Stoff‘ ist für Huminstoffkontinuen nicht erfüllbar.

Huminstoffkontinuen erreichen durch ihre permanente Reaktionsdynamik kein chemisches Gleichgewicht mit definierten Endprodukten. Kickuth kennzeichnete diesen instabilen Strukturzustand der über die Gleichzeitigkeit der Huminstoffreaktionen (siehe 2.3.3) sich ständig strukturmolekular verändernden Huminstoffe treffend mit dem Begriff

#### Konstitution des Augenblicks [19]

- ⇒ Das gesuchte imaginäre ‚Huminstoffmolekül‘ dehnt sich über seine Reaktionsdynamik zu einem ‚offenen und permanent kohärentdynamischen heterogenen Huminstoffkontinuum aus.
- ⇒ Das offene Reaktionskontinuum der Huminstoffe wird beherrscht durch ein ständiges Entstehen und Zerfallen unzähliger unterschiedlicher organischer Stoffe und Stofffragmente, wobei auch biogene Gewebebestandteile und Anorganika wie Tonminerale mit in das Huminstoffkontinuum einbezogen werden. Das kennzeichnende Wesen der Huminstoffe: ‚nichts ist absolut und alles ist im fließenden Übergang‘, läßt die Huminstoffe nicht als definierte

Substanz, sondern eher als subtil reagierendes Stoffkontinuum, vielleicht mit einem offenen Festbettreaktor vergleichbar, begreifen.

Huminstoffe lassen sich als offene und heterogene Stoffkontinuen und als permanente Reaktionskontinuen verstehen, bestehend aus

- dem kondensierten, aromatisch stabilisierten, dichten Kern,
- der offenen molekularen Struktur der Peripherie, die sich mit ihren reaktiven funktionellen Gruppen strukturmolekular permanent ändert und
- der unmittelbaren heterogenen (teilweise Gewebebestandteile enthaltenden) organischen und anorganischen stofflichen Umgebung mit deren Wechselwirkungen zur Peripherie.

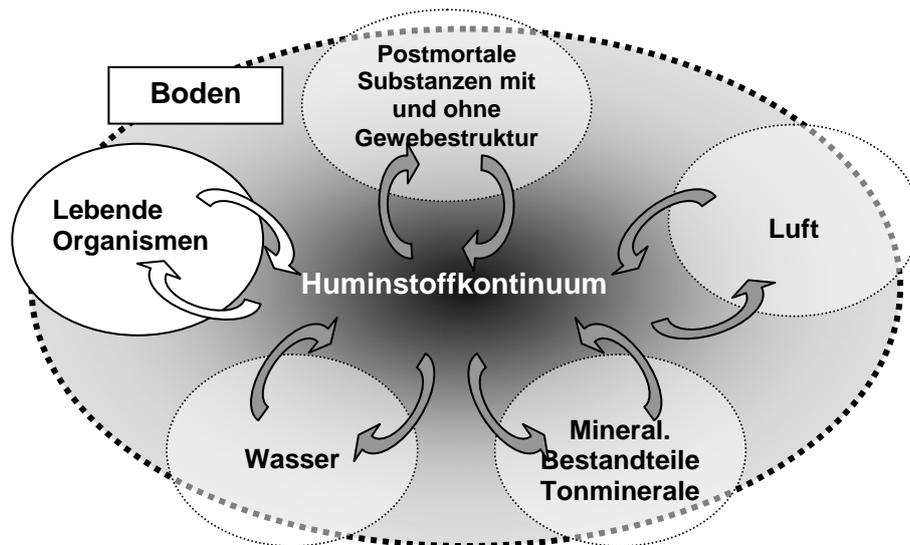
### Terminologie

Die unter Kapitel 2.1 mit dem Begriff Huminstoff zu erwartende Qualität eines identifizierbar eindeutigen Stoffes ist aus den bis hier beschrieben Gründen nicht erfüllbar. Anstatt des eng begrenzten und festlegenden Begriffs ‚Huminstoff‘, der zum gegenwärtigen Zeitpunkt experimentell nicht bestätigt werden kann, spricht Ziechmann auch vom Huminstoffsystem [11/12], Kögel-Knabner [55] vom **heterogenen** sowie Baldock und Skemstad [58] vom **instabilen Kontinuum**. Hier soll der Begriff wie folgt erweitert werden:

- ⇒ Offenes und permanent kohärentdynamisches heterogenes Huminstoffkontinuum

Der Zusatz offen und permanent kohärentdynamisch soll die besondere Eigenschaft der Huminstoffe hervorheben, ständig in einer zusammenhängenden Reaktionsdynamik mit ihrer stofflichen Umgebung zu stehen. Heterogenes Kontinuum soll den außergewöhnlichen Charakter der Huminstoffe verdeutlichen, daß Huminstoffe keine diskreten Moleküle und auch keine diskreten Molekülassoziate bzw. -aggregate sind, sondern ohne experimentell bestimmbare strukturmolekulare Grenzen als Kontinuum übergehen in ihre heterogene stoffliche Umgebung (Tonminerale und andere Anorganika, postmortale Substanzen teilweise mit Gewebebestandteilen, organische Stoffe). Abbildung 10 soll die vorgeschlagene Definition ‚offenes und permanent kohärentdynamisches heterogenes Huminstoffkontinuum‘ veranschaulichen. Der Definitionsbereich ist auf Böden beschränkt.

- ⇒ Die charakteristischen Eigenschaften der Huminstoffkontinuen prägen sie als eine Stoffklasse, die sich von allen anderen makromolekularen Natur- und Kunststoffen unvergleichlich unterscheidet.



**Abb. 10. Vorschlag: Huminstoff als ein offenes und permanent kohärentdynamisches heterogenes Kontinuum zu den anderen Bestandteilen des Bodens (Erklärung: graue Unterlegung: Huminstoffkontinuum, punktierte Linien: analytisch nicht faßbare Stoffgrenzen, sondern Kontinuum, dunkle Pfeile: Stoffaustausch über Stoff- und Reaktionskontinuum, durchgezogene Linie: Stoffgrenze zum Kontinuum, helle Pfeile: kein Stoffaustausch über Stoff- und Reaktionskontinuum (siehe zum Vergleich Abb. 2)**

## **2.7 Offene und permanent kohärentdynamische heterogene Huminstoffkontinuen und ihre Wechselwirkungen mit bodenfremden organischen Stoffen**

Wie werden Huminstoffkontinuen bodenfremde organische Stoffe binden? Diese Frage ist grundsätzlich zu lösen, bevor über Trennungsoptionen wie Extraktionsverfahren organischer Schadstoffe aus Bodenproben diskutiert werden kann.

Über das Verhalten der Pestizide im Boden liegen Langzeitstudien vor [65/68/79/80/116], die geeignet sind, das Verhalten bodenfremder organischer Stoffe besonders unter den Bedingungen der permanenten Reaktionsdynamik der Huminstoffkontinuen aufzuklären. Die Ergebnisse der Pestizidforschung eignen sich auch deshalb so gut für das Verständnis über das Verhalten bodenfremder organischer Stoffe im Boden, weil Pestizide unter realen Bedingungen in Feldversuchen eingesetzt werden und ihr Verbleib über  $^{14}\text{C}$ -Markierung verfolgt werden kann. So stellt sich erst gar nicht das Problem der Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Laborversuchen auf reale Feldbedingungen.

Aus diesen Gründen ist es naheliegend, für die Erörterung der Wechselwirkungen zwischen Huminstoffkontinuen und bodenfremden organischen Stoffen und deren Extraktion die Forschungsergebnisse über das Verhalten der Pestizide im Boden heranzuziehen, wie folgend unter 2.7.1 bis 2.7.4 dargestellt wird.

### 2.7.1 Adsorption zwischen Huminstoffkontinuen und bodenfremden organischen Stoffen

Die großen inneren (Mikroporen) und äußeren Oberflächen der Huminstoffkontinuen lassen ähnlich wie bei den Adsorbentien Kieselgel und Aktivkohle eine sehr hohe Adsorptionskapazität erwarten.

Amy T. Kan et al [65] haben mit <sup>14</sup>C-markiertem Naphthalin und Phenanthren nach erfolgten Adsorptionsversuchen an Boden- und Sedimentproben in wäßriger Suspension irreversibles Desorptionverhalten nachgewiesen. Während sich sehr schnell Adsorptionsgleichgewichte einstellten, verliefen die Desorptionen sehr langsam und erreichten nur Desorptionsgleichgewichte von 11 % bis 37 % des ursprünglichen Adsorptionsgleichgewichtes. Des weiteren wiesen sie nach, daß ein Teil (63 % bis 81 %) des an Boden bzw. Sediment gebundenen Naphthalins und Phenanthrens irreversibel gebunden sind. Durch ihre Adsorptions- / Desorptionsversuche sind sie zu dem Schluß gekommen, daß Adsorptionen und irreversible Bindungen des Bodens zum Naphthalin und Phenanthren kompliziert zusammenhängen müssen:

*...the possibility should be considered that the naphthalene and phenanthrene are somehow irreversibly bound to the soil. [65]*

Führ wies nach, daß einige Pestizide sich mit der Zeit nur noch in stets abnehmenden Mengen aus dem Boden reextrahieren lassen und sich nach 90 Tagen auf einem Plateau von etwa 40 % ihrer eingesetzten Menge stabilisierten. Führ erklärte, daß mit der Zeit der Boden über chemisch irreversible Bindungen einen Teil dieser Pestizide dem Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht entziehen könne, bis alle Bindungsstellen im Boden besetzt seien und die irreversiblen Bindungen der Pestizide im Boden dann gegen eine Sättigung (Erreichen des Plateaus) gingen [66/67/68].

In einem Übersichtsartikel erklärte Calvet, daß Desorptionsprozesse von Herbiziden in Böden generell wesentlich langsamer als die Adsorptionsprozesse verlaufen, und daß nach sehr großen Zeitspannen bei sehr niedrigen Desorptionsraten Gleichgewichtseinstellungen nur spekulativ sein können [70].

Die in den Publikationen beschriebenen Beobachtungen über Adsorptions- / Desorptionsungleichgewichte der Pestizide an Böden [65-70] zeigen, daß Bodenmaterialien aus dem Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht Pestizide herausziehen.

Tritt das Desorptionsgleichgewicht nur zeitverzögert ein, liegt ein Hystereseverhalten vor. Beispielsweise können von Huminstoffkontinuen physisorbierte Stoffe durch sterische Veränderungen der molekularen Huminstoffstrukturen (siehe unter 2.5.3) ‚weggefaltet‘ [64] oder in nachträglich gebildeten Mikroporen ‚gefangen‘ und damit dem Adsorptions- / Desorptionsgleichgewicht entzogen werden [65]. Obwohl sie physisorbiert vorliegen, sind sie für die fluide Phase unzugänglich geworden (Verminderung bis zur Aufhebung der Accessibilität). Erst wenn sich die molekularen Huminstoffstrukturen so verändert haben, daß die physisorbierten Stoffe wieder für die fluide Phase zugänglich sind, kann sich das Desorptionsgleichgewicht auch erneut einstellen. Die Zeitabstände, wann sich die Desorptionsgleichgewichte von neuem einstellen, bleiben unbekannt. Deshalb ist es in den meisten Fällen bei Huminstoffkontinuen und bodenfremden organischen Stoffen nicht möglich, über Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichte zu prüfen, ob eine – allerdings über Hysterese verdeckte – tatsächliche Physisorption oder

ob chemische Bindungen zwischen bodenfremden Stoffen und Huminstoffkontinuum vorliegen.

Eine Prüfung, ob bodenfremde organische Stoffe von Huminstoffkontinuen tatsächlich physisorbiert sind, dieses aber wegen Hystereseverhalten über Gleichgewichtseinstellungen nicht erkannt werden kann oder ob sie chemisch gebunden sind, ist eventuell über NMR-Messungen möglich. Die durch chemische Bindung mit Huminstoffkontinuen verursachte Änderung der Elektronenabschirmung des zu bestimmenden bodenfremden organischen Stoffes läßt sich eventuell bei einfachen und übersichtlichen Bindungsverhältnissen über Veränderungen seiner NMR-Spektren verfolgen, während unter den Bedingungen der Physisorption keine Veränderungen meßbar sind.

Aufgrund ihrer funktionellen Gruppen und der permanenten Präsenz von Radikalen zeigen die Huminstoffkontinuen eine hohe polyfunktionelle Reaktivität (siehe unter 2.5.6), die neben direkt erfolgenden chemischen Bindungen auch die anfänglichen Physisorptionsvorgänge auf Chemisorption und kovalente chemische Bindungen umsteuert.

Von Huminstoffkontinuen irreversibel gebundene Stoffe werden dem Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht für immer entzogen. Die Aufhebung der Bindung kann nur unter anderen Reaktionsbedingungen erfolgen und eventuell unter Verlust der ursprünglichen chemischen Identität der gebundenen Stoffe.

Wird eine Substanz physisorbiert, so hängt die Menge neben deren Eigenschaften als Adsorptiv primär von der Größe der freien Oberfläche des Adsorbens (hier Huminstoffkontinuum) ab, normiert als spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ). Wird die gleiche Substanz vom Huminstoffkontinuum aber chemisch gebunden, dann hängt die chemisorbierte Menge von der Anzahl der funktionellen Gruppen des Huminstoffkontinuums und deren spezifische chemische Reaktivitätspotentiale zu dieser Substanz ab.

Das heißt, die von Huminstoffkontinuen gebundenen Mengen an bodenfremden organischen Stoffen sind einmal eine Funktion der physikalischen Eigenschaften (Oberfläche) der Huminstoffkontinuen (Physisorption) und weiter eine Funktion der chemischen Eigenschaften sowohl der bodenfremden Stoffe selbst als auch der Huminstoffkontinuen. Grover [71] sowie Dunigan und MacIntosh [72] wiesen beispielhaft an Trifluralin und Atrazin nach, daß die Adsorption bodenfremder organischer Stoffe wesentlich von der Herkunft des organischen Bodenmaterials beeinflusst wird. Die an funktionellen Gruppen der Huminstoffe chemisch gebundenen Organika können die Kriterien der Physisorption nicht erfüllen.

Deswegen können die mit ‚Langmuir‘ etikettierten Adsorptionsisothermen von Schadstoffen an huminstoffhaltigen Böden ohne veröffentlichte Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichte nicht kritiklos übernommen werden. Bei den ohne Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichtsversuche geprüften ‚Langmuirisothermen‘ besteht wegen der mit Langmuir implizierten Gleichgewichtseinstellungen die große Irrtumsgefahr, diese so charakterisierten bodenfremden organischen Stoffe auch erschöpfend aus den Böden extrahieren zu können, was für die von Huminstoffkontinuen chemisch gebundenen oder durch molekulare Änderungen der

Huminstoffstrukturen ‚weggefalteten‘ und in Mikroporen ‚gefangenen‘ Stoffen nicht möglich ist.

Huminstoffkontinuen verhalten sich ganz und gar nicht wie beispielsweise Aktivkohle- oder Kieselgeladsorbentien, die reversibel die adsorbierten Stoffe über Temperaturerhöhung wieder in die Gasphase oder über Extraktion wieder in das Lösungs- bzw. Extraktionsmittel abgeben. Deshalb ist es voraussehbar, daß die Extraktion bodenfremder organischer Stoffe aus Huminstoffkontinuen in der Regel unvollständig verlaufen wird.

### **2.7.2 Chemische Bindungen der Huminstoffkontinuen mit bodenfremden organischen Stoffen**

Während die physikochemischen Eigenschaften der meisten bodenfremden organischen Stoffe über ihre spezifischen Stoffkonstanten bekannt und eindeutig charakterisierbar sind, ist es prinzipiell unmöglich, Huminstoffkontinuen mit eindeutigen Stoffkonstanten auszuzeichnen. Ihre unterschiedlichen Eigenschaften (siehe unter 2.5.3, 2.5.6 und 2.6) verleihen den Huminstoffkontinuen das chemische Potential, zahllose verschiedene chemische Bindungen auch mit bodenfremden organischen Stoffen einzugehen.

Stevenson stellte fest, daß viele Pestizide und deren Metabolite mit den Huminstoffkontinuen reagieren und sich nicht viel anders als die organischen Komponenten von pflanzlichen Rückständen verhalten [73].

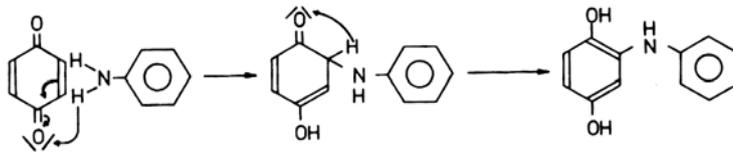
- ⇒ Die huminstoffeigenen funktionellen Gruppen, besonders Radikale, öffnen sowohl für Naturstoffe als auch für bodenfremde organische Stoffe chemisch das Tor zum Eintritt in die Huminstoffsynthese

Folgend sollen nur einige Beispiele auf die Vielzahl der möglichen Reaktionen zwischen den funktionellen Gruppen der Huminstoffkontinuen und bodenfremden organischen Stoffen hinweisen.

- Die in den Molekularstrukturen der Huminstoffe vorhandenen N-Atome können als Elektronen-Donatoren mit Elektronen-Akzeptoren bodenfremder Stoffe, beispielsweise mit deren Carbonylkohlenstoff, reagieren.
- Carbonylkohlenstoffatome der Huminstoffe können wiederum mit N-Gruppen bodenfremder organischer Stoffe (z. B. Harnstoffderivate) kovalente Bindungen bilden.
- Ringkohlenstoffatome der chinoiden Huminstoffmolekülstrukturen können mit N-Gruppen bodenfremder organischer Stoffe kovalente Bindungen ausbilden.
- N-Gruppen bodenfremder organischer Stoffe können protoniert werden und dann als quaternäres Ammoniumkation ionisch von Huminstoffcarboxylatgruppen ( $pK_a \approx 5,0$ ) gebunden werden.
- Bodenfremde Aromaten (Elektronen-Donatoren) können mit chinoiden Strukturen (Elektronen-Akzeptoren) der Huminstoffe Charge-Transfer-Wechselwirkungen ausbilden [11/13/35/74].

Modellversuchsreaktionen von p-Benzochinon mit Anilin lassen Möglichkeiten des Stickstoffeinbaus in Huminstoffkontinuen erkennen. In wäßriger Lösung bei 0°C

reagieren p-Benzochinon mit Anilin in Gegenwart von 20 %-iger Essigsäure relativ leicht zum Monoanilidochinon [11].



**Abb. 11. Anilinreaktion mit Huminstoffen chinoider Struktur [11]**

Diese Modellreaktion kann chemische Bindungen N-haltiger Pestizide wie beispielsweise Phenylharnstoffe und deren Metabolite wie Chloranilin durch Huminstoffe erklären.

Doll und Frimmel [75] wiesen über eine gezielte Modifikation des Phenanthrens zum Aminophenanthren den Einfluß der Molekülstruktur auf die Bindung bodenfremder organischer Stoffe mit Huminstoffkontinuen nach. Zwischen Phenanthren und Huminstoffkontinuum stellte sich sofort eine Bindungskonstante ein und blieb über längere Zeit (zwei Wochen) konstant. Dagegen nahmen zwischen Aminophenanthren und Huminstoffkontinuum die Bindungskonstanten mit der Zeit zu. Doll und Frimmel erklärten, daß nach der ersten schnell gebildeten konstanten Bindung zwischen der Aromatenstruktur des Aminophenanthrens und den Huminstoffkontinuen zusätzlich noch zeitverzögert eine zweite Bindung zwischen der Aminogruppe des Aminophenanthrens und den Huminstoffkontinuen hinzugekommen sei. Nach zwei Wochen hatte die Bindungskonstante um 40 % zugenommen [75].

Auch der folgende tabellarische Überblick (Abb. 12) zeigt, daß verschiedene Pestizide im unterschiedlichen Maße von Huminstoffkontinuen gebunden werden, bestimmt als nichtextrahierbare <sup>14</sup>C-markierte Pestizide.

*Chemical structure of crop protection products*

---

Amounts (% of applied <sup>14</sup>C activity) of non-extractable radioactivity in soil for various crop protection products after 12 and 24 weeks of incubation.

---

Compound	%Bound/12w	%Bound/24w
Profenofos	68.2	–
Methidathion	36.2	27
Phosphamidon	17.2	14.8
Diazinon	9.1	15.1
Difenoxuron	82.1	64.8
Metobromuron	57.8	57.2
4-Bromoaniline	74.8	72.9
Desmetryn	47.7	48.8
Terbutryn	27.2	35.6
Metolachlor	20.3	29.8
Metalaxyl	19.8	37.3

---

**Abb. 12. Die Bindung verschiedener Pestizide am Bodenmaterial, bestimmt als nichtextrahierbares <sup>14</sup>C [76]**

### **2.7.3 Die offene und permanente Bindungsdynamik der heterogenen Huminstoffkontinuen mit bodenfremden organischen Stoffen unter verschiedenen Bedingungen**

Adsorption und chemische Bindungen bodenfremder organischer Stoffe durch Huminstoffkontinuen ergeben keine definierten Endprodukte, sondern unterliegen der permanenten Reaktionsdynamik der Huminstoffkontinuen. Diese wird von verschiedenen sich ändernden Bedingungen wie beispielsweise die der mikrobiellen Aktivität (Zufuhr mikrobiell verwertbarer Stoffe, Temperatur), die des Lichts, des Stoffgehalts bodenfremder organischer Stoffe in Huminstoffkontinuen und die der Verweilzeit bestimmt.

#### **Der Einfluß der mikrobiellen Aktivität auf die Bindungsdynamik**

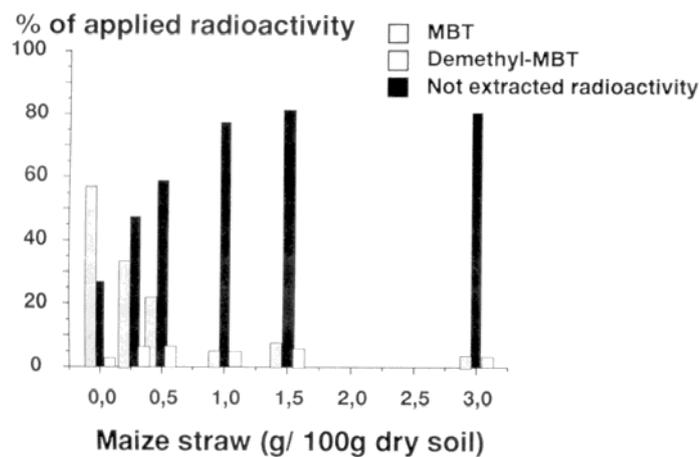
Die unter 2.3.4 erläuterte allgemein große Wirkung der Mikroorganismen auf die Humifizierung kann auch bei bodenfremden organischen Stoffen als entscheidende Einflußgröße festgestellt werden.

Guth hat im autoklavierten Boden vom eingesetzten <sup>14</sup>C-markierten Profenofos nach 12 Wochen nur 18 % des eingesetzten <sup>14</sup>C, aber parallel dazu im aerob gehaltenen Boden 68 % des eingesetzten <sup>14</sup>C als nichtextrahierbar bestimmt [76].

Pütz et al. [104] haben den 180 Tage dauernden Einfluß von in den Ackerboden eingearbeitetem Haferstroh auf die Extrahierbarkeit von [Phenyl-U <sup>14</sup>C]-

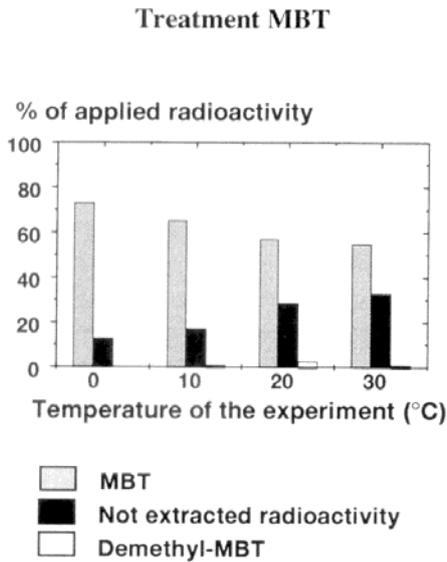
Methabenzthiazuron mit Aceton untersucht im Vergleich zur Extraktion von [Phenyl-U- $^{14}\text{C}$ ]-Methabenzthiazuron aus einem Ackerboden, dem kein Haferstroh eingearbeitet wurde. Während aus Proben des Ackerbodens ohne Haferstroh noch 32 % des applizierten  $^{14}\text{C}$  extrahiert wurden und 63 % als nichtextrahierbare  $^{14}\text{C}$ -Rückstände im Boden verblieben, konnten aus Proben des Ackerbodens mit Haferstroh nur noch 8 % extrahiert werden und 84 % mußten als nichtextrahierbare  $^{14}\text{C}$ -Rückstände im Boden verbleiben [104].

H. Printz et al. [78] haben  $^{14}\text{C}$ - markiertes Herbizid Methabenzthiazuron in Freilandlysimeterversuchen verschiedenen Bedingungen ausgesetzt, die unterschiedliche nichtextrahierbare  $^{14}\text{C}$ -Anteile verursachten. Mit zunehmenden Massen mikrobiell verwertbarer pflanzlicher Rückstände wie Maisstroh vergrößern sich die Anteile nichtextrahierbarer  $^{14}\text{C}$ -Rückstände vom eingesetzten Methabenzthiazuron (MBT), 40 Tage nach einmaliger Maisstrohgabe bestimmt (siehe Abb. 13) [78].



**Abb. 13.** Zunahme des Anteils nichtextrahierbarer  $^{14}\text{C}$  Methabenzthiazuron - Rückstände (MBT) 40 Tage nach einmaliger Gabe verschiedener Massen Maisstroh [78]

Die Zunahme des Anteils nichtextrahierbarer <sup>14</sup>C- MBT-Rückstände mit ansteigender Temperatur ist ein Hinweis auf zunehmende mikrobielle Aktivität (siehe Abb. 14).



**Abb. 14. Zunahme des Anteils nichtextrahierbarer <sup>14</sup>C Methabenzthiazuron-Rückstände (MBT) im Boden mit ansteigender Temperatur [78]**

### Der Einfluß der Lichteinstrahlung auf die Bindungsdynamik

Hinweise über eine Zunahme der Humifizierung bodenfremder organischer Stoffe unter Lichteinfluß gibt zum Beispiel die Arbeit von Guth [77]. Danach bewirkte im Vergleich zu unbestrahlten Bodenproben die Bestrahlung mit einem sonnenlichtähnlichen Spektrum eine Zunahme der ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ verschiedener Triazine im Boden (siehe Abb. 15).

Degradation of the chlorotriazine herbicides simazine, atrazine, propazine and terbuthylazine on silty loam surfaces under the influence of light. The numbers give the percentages of compounds found after 24 hours of irradiation (Guth 1980).

		Unchanged herbicide	Hydroxy parent	Non-extractables
Simazine	exposed	62.0	4.7	22.2
	covered	71.9	3.5	17.4
Atrazine	exposed	71.3	8.7	17.6
	covered	82.1	5.4	11.5
Propazine	exposed	76.1	10.9	8.5
	covered	85.5	4.6	5.8
Terbuthylazine	exposed	68.8	10.6	11.4
	covered	83.8	3.3	6.8

**Abb. 15. Abhängigkeit nichtextrahierbarer <sup>14</sup>C-Triazinrückstände im Boden von der Lichteinstrahlung (24 Stunden Bestrahlung mit sonnenlichtähnlichem Spektrum einer Wärmestrahlung filternden Xenon-Lampe) [77]**

## **Abhängigkeit der Bindungsdynamik vom Gehalt bodenfremder organischer Stoffe im Huminstoffkontinuum.**

Doll und Frimmel [75] stellten konzentrationsabhängige Bindungskonstanten zwischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Huminstoffen fest. Bei konstant gehaltener Huminstoffkonzentration verschoben sich mit zunehmender PAK-Konzentration die Bindungskonstanten zu kleineren Werten. Die Bindungskonstanten verhielten sich in bestimmten Grenzen reziprok zu den PAK-Konzentrationen. Sie erklärten das Phänomen der abnehmenden Bindungskonstanten so, daß in bestimmten Grenzen mit zunehmender PAK-Konzentration erst die funktionellen Gruppen der molekularen Huminstoffstruktur besetzt werden, die mit starken Bindungskräften ausgestattet sind und dann sukzessive die mit abnehmenden Bindungskräften ausgestatteten Plätze. Bei konstant gehaltener PAK-Konzentration, aber mit zunehmendem Angebot der Huminstoffmasse (steigendes Angebot an starken funktionellen Gruppen) stiegen die Werte der Bindungskonstanten, sie verhielten sich in bestimmten Grenzen proportional mit der Huminstoffmasse [75].

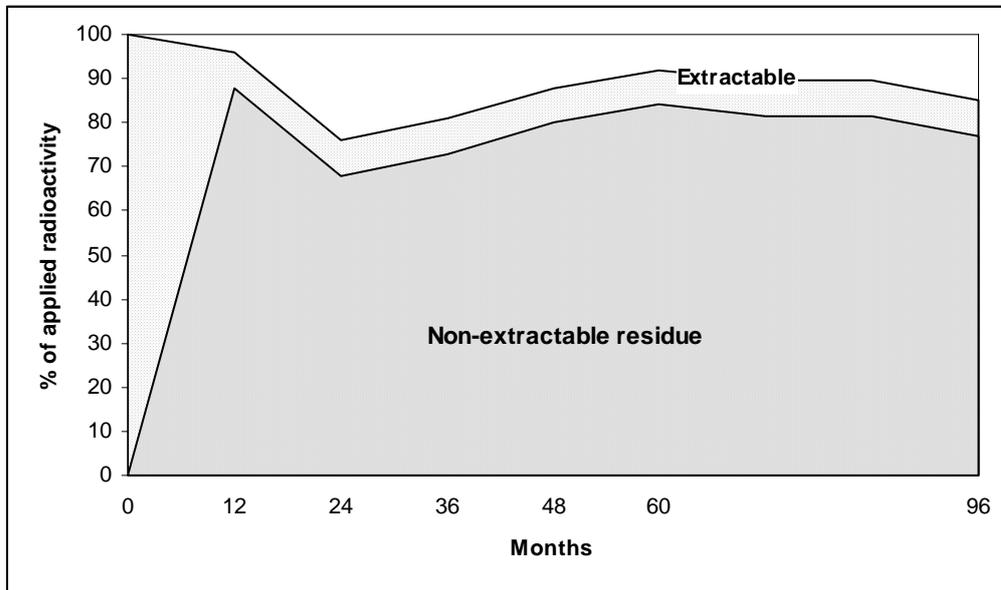
Die variierenden Bindungskräfte zwischen ein und derselben Substanz und den Huminstoffkontinuen weisen auf die vielfältig unterschiedlichen chemischen Qualitäten (funktionelle Gruppen und strukturmolekulare Varietät der Huminstoffkontinuen hin und verbieten es, Huminstoffkontinuen als einheitliche Stoffart mit spezifischen Stoffkonstanten zu qualifizieren (siehe 2.1).

### **Zeitabhängigkeit der Bindungsdynamik**

Ein Beispiel für eine zeitabhängig fortschreitende Humifizierung bodenfremder organischer Stoffe liefert die mit Zeitablauf nachlassende Extrahierbarkeit von Methabenzthiazuron. Vom eingesetzten mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Methabenzthiazuron sind 9 Monate nach der Applikation aus dem Boden 48,4 % und 21 Monate nach der Applikation nur noch 27,5 % als extrahierbares  $^{14}\text{C}$  nachgewiesen worden [79].

Mittelstaedt und Führ [80] stellten in ihrer Arbeit fest, daß nach kurzer Zeit etwa 80 % des eingesetzten Anilazins von Huminstoffkontinuen derart gebunden wurden, so daß das Anilazin nicht mehr extrahiert werden konnte. Noch nach vier Jahren war die gesamte über Anilazin eingesetzte nichtextrahierbare  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Boden nachweisbar. Es wurde also  $^{14}\text{C}$ -Anilazin weder mineralisiert noch ausgewaschen.

Wie Mittelstaedt haben auch Burauel und Führ [68] über Lysimeterversuche eines ungestörten Bodenprofils mit [Phenyl-U-<sup>14</sup>C] Anilazin und über anschließende Extraktionsversuche mit 0,01M CaCl<sub>2</sub>-Lösung wie auch mit organischen Lösungsmitteln hohe im Boden verbleibende prozentuale Anteile nichtextrahierbarer <sup>14</sup>C-Rückstände bzw. geringe extrahierbare Anteile vom eingesetzten <sup>14</sup>C erhalten (siehe Abb. 16).



**Abb. 16. Nichtextrahierbare Rückstände von [Phenyl-U-<sup>14</sup>C] Anilazin im Boden gemessen in % der eingesetzten <sup>14</sup>C-Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit [68]**

Durch die <sup>14</sup>C-Markierung des Anilazins konnte allerdings ein entscheidender Wandel des Anilazins im Huminstoffkontinuum nachgewiesen werden. Mit der Zeit verschoben sich die <sup>14</sup>C-Aktivitäten aus den Fulvo- und Huminsäurefraktionen in die Huminfraktionen. Parallel dazu nahmen die nichtextrahierbaren Anteile des Anilazins zu [80].

Die Verlagerung der <sup>14</sup>C-Aktivität des Anilazins aus den Fulvo- und Huminsäurefraktionen in die Huminfraktionen ist eine Folge der unter Kapitel 2.6 allgemein erläuterten permanenten Reaktionsdynamik der heterogenen Huminstoffkontinuen, welche die Humifizierung bodenfremder organischer Stoffe mit der Zeit vorantreibt.

Damit ist auch das Phänomen erklärbar, daß manche Pestizide im Boden zeitabhängig ihre Abbaubarkeit verlieren [81]. Mit fortschreitender Zeit werden unbestimmte Anteile der eingesetzten Pestizide derart humifiziert, so daß sie für Mikroorganismen unzugänglich werden.

Doll und Frimmel [75] stellten fest, daß die Huminstoff-PAK-Bindungskonstanten schon innerhalb von Wochen zunehmen. Sie erklärten das Phänomen so, daß über langsame Umstrukturierungsprozesse der Huminstoffkontinuen für die anfangs schwach angelagerten PAK nach und nach mehr feste Innersphärenplätze zugänglich werden

(siehe auch Huminstoffmodelle unter 2.5.5). Das bedeutet, daß mit laufender Zeit mehr und mehr PAK-Moleküle fester gebunden werden.

Sie interpretierten ihre Versuchsdaten auch so, daß die für Huminstoffkontinuen typischen Aggregations- und Faltungsphänomene (siehe 2.5.3) das ganze Phänomen verkomplizieren können. Dann können Plätze mit starken Bindungskräften im Inneren der Faltung verschwinden und für die PAK nicht mehr zugänglich sein. Folglich werden sie schwächere Bindungsplätze besetzen und die Werte der Bindungskonstanten sinken [75]. Andererseits können gebundene PAK in das Innere der Molekülstruktur der Huminstoffkontinuen ‚weggefaltet‘ werden, so daß sie nicht mehr zugänglich für Extraktionsmittel sind.

Das ‚Wegfalten‘ von PAK durch strukturmolekulare Veränderungen der Huminstoffe wurde auch in der Arbeit von Engebretson und Wandruszka experimentell nachgewiesen [98]. Als Indikator nutzen sie durch verschiedene Bromidsalze verursachtes Fluoreszenzquenching von Pyren in huminstoffhaltigen wäßrigen Lösungen. Die Zugabe von Huminstoffen bewirkte eine Abnahme des Fluoreszenzquenchings. Wegen der Anlagerung der Pyrenmoleküle an die hydrophoben strukturmolekularen Bereiche der zugesetzten Huminstoffe verringerte sich die Anzahl der Stöße zwischen Bromidionen und Pyrenmolekülen. Im Vergleich zu Lithium- und Kaliumbromid war der Rückgang des Quenchingeffektes besonders groß bei Magnesiumbromid. Engebretson und Wandruszka erklärten den ‚Magnesiumeffekt‘ damit, daß im Gegensatz zu Lithium- und Kaliumionen Magnesiumionen geeignet sind, als Brückenionen zwischen den Carboxylatgruppen der Huminstoffe deren negative Ladungen sowie gegenseitige Abstoßungen zu kompensieren und damit die Ursache der Streckung dieser strukturmolekularen Huminstoffbereiche aufzuheben und deren Veknäuelung und Faltung einzuleiten (siehe 2.5.6). Durch diese von Magnesiumkationen bewirkte verstärkte Verknäuelung der Huminstoffe wurden die angelagerten Pyrenmoleküle in die Huminstoffe ‚hineingefaltet‘ und gegen weitere Stöße mit Bromidionen und weiteres Fluoreszenzquenching geschützt [98].

Ändert sich der Gehalt an zweiwertigen Kationen im Boden (z. B. durch Zugaben von kalziumhaltigen Düngemitteln), können die bis dahin noch in Huminstoffen zugänglichen bodenfremden organischen Schadstoffe weggefaltet und für Extraktionsmittel unzugänglich werden.

Die Bindungen bodenfremder organischer Stoffe stehen unter dem Einfluß der wechselnden strukturmolekularen Zugänglichkeit der Huminstoffkontinuen, welche auch die Zugänglichkeit der Extraktionsmittel für die bodenfremden organischen Stoffe ändert.

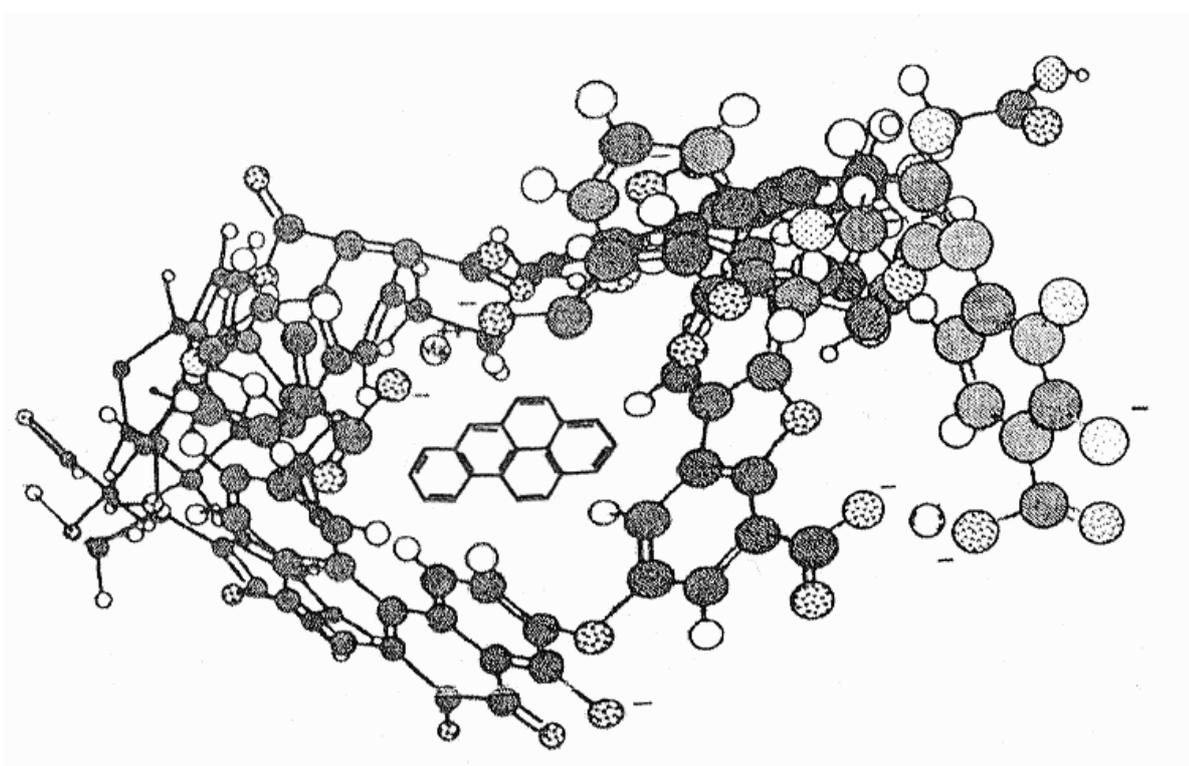


Abb. 17. Modellvorstellung über PAK-Einschlüsse in Huminstoffen von Engebretson und Wandruszka [98] und Marschner [113]



Das bedeutet aber, bodenfremde organische Stoffe können über einfache Lösungsmittelextraktionen oder über thermische Desorptionsverfahren nicht quantitativ und kontrollierbar den eigentlichen Bestimmungsverfahren zugeführt werden.

Die zusätzliche Zeitabhängigkeit der Bildung chemischer Bindungen zwischen bodenfremden organischen Stoffen und Huminstoffkontinuen des Bodens hat zwangsläufig folgende Konsequenz

- ⇒ Die zeitabhängige variable analytische Accessibilität bodenfremder organischer Stoffe in Huminstoffkontinuen verursacht inkonstante und unsichere Ergebnisse ihrer quantitativen Bestimmungen.

Die Probleme, die huminstoffhaltige Böden der chemischen Analyse von bodenfremden organischen Stoffen bereiten, sollen anhand der Erfahrungen erläutert werden, die seit längerer Zeit mit den ‚nichtextrahierbaren Rückständen‘ von Pestiziden in Böden, gemacht werden.

Diese Schwierigkeiten werden seit über zwei Jahrzehnten in den Fachkreisen über Pestizidanalysen als das Problem der ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ diskutiert [82].

Die IUPAC- Definition für ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ lautet:

*Non-extractable residues (sometimes referred to as 'bound' or 'non extracted' residues) in plants and soils are defined as chemical species originating from pesticides, used according to good agricultural practice, that are unextracted by methods which do not significantly change the chemical nature of these residues. These non-extractable residues are considered to exclude fragments recycled through metabolic pathways leading to natural products. [82]*

Einige Beispiele:

Nach der traditionellen alkalischen Extraktion von Huminstoffen hatten sich in vielen Fällen die in den Huminstoffkontinuen enthaltenen Pestizide dem Zugriff durch organische Lösungsmittel entzogen (siehe auch unter 2.5.3 und 2.6 ) und konnten deshalb – kontrolliert über <sup>14</sup>C-markierte Pestizide – nicht mehr extrahiert werden. Sie waren für das eigentliche analytische Bestimmungsverfahren nicht mehr zugänglich, das bedeutet: totaler Accessibilitätsverlust für die Analyse [83].

So kam Spiteller zu der Feststellung, daß es sehr schwierig sei, Pestizide im Boden zu bestimmen, weil sie über die Zeit zunehmend vom organischen Bodenmaterial gebunden wurden und dann nicht mehr mit den üblichen Rückstandsanalysen bestimmbar waren. Nach längerer Zeit waren über 70 % des eingesetzten Anilazins und Amitrols nicht mehr extrahierbar [84].

Auch Hayes konnte die gebundene <sup>14</sup>C-Aktivität, die alkalisch aus Huminstoffkontinuen abgetrennt wurden, nicht mehr mit organischen Lösungsmitteln extrahieren. Damit waren die <sup>14</sup>C-markierten Pestizide nicht mehr zugänglich für die eigentlichen Bestimmungsmethoden (DC, GC-MS, HPLC usw.) [85].

Pawlitzki konnte 80 % vom eingesetzten <sup>14</sup>C-markierten 2,4-Dichlorphenol nicht aus dem Boden extrahieren, es verblieb dort als nichtextrahierbarer Rückstand [86].

Von 3,4 Dichloranilin in Boden mit 4 % Humusanteil' verblieben nach 18 Monaten 90 % als ‚nichtextrahierbare Rückstände‘, bestimmt nach der <sup>14</sup>C-Methode [87].

Doll und Frimmel [75] haben Literaturangaben von Bindungskonstanten zwischen Phenanthren und kommerziell erhältlichen Huminstoffen verglichen. Die Bindungskonstanten hatten Differenzen um mehr als eine Größenordnung. Während Bindungskonstanten, die von verschiedenen Arbeitsgruppen mit derselben Methode erhalten wurden, noch angenähert gut übereinstimmten, klappten Bindungskonstanten, die über verschiedene Methoden erhalten wurden, besonders weit auseinander. Obwohl ein- und dieselbe Reaktion zwischen Phenanthren und Huminstoffen untersucht wurde, und deshalb angenähert gleichgroße Bindungskonstanten resultieren sollten, konnten aber über verschiedenen Methoden Bindungskonstanten bestimmt werden, die um Größenordnungen auseinander lagen. Dieser **operationsabhängige Charakter der Bindungskonstanten von Huminstoffkontinuen** hat bewiesen, daß verschiedene Arten von molekularen Wechselwirkungen die Bindungseigenschaften der Huminstoffe verursachen, die sich überlagern, und daß je nach Bestimmungsmethode eine der Wechselwirkungen bevorzugt erfaßt wird [75].

Das bedeutet: Extraktionsausbeuten bodenfremder organischer Stoffe aus Huminstoffkontinuen sind vom Extraktionsverfahren abhängig.

Der Anteil an ‚nichtextrahierbaren Rückständen‘, der von Analyseverfahren nicht erfaßt wird, ist abhängig von den

- Eigenschaften der Huminstoffkontinuen und den
- Eigenschaften der bodenfremden organischen Stoffe,
- vom Alter des Eintrags der bodenfremden organischen Stoffe,
- von den Humifizierungsbedingungen, insbesondere der biologischen Aktivität des Bodens,
- von den Extraktionsverfahren und den dadurch ausgelösten Reaktionen der Huminstoffkontinuen mit den bodenfremden organischen Stoffen.

Die beispielhaft angeführten Arbeiten beweisen, daß quantitative Pestizidbestimmungen in Böden eine große Bandbreite von Wiederfindungsraten ergeben, was auf variable ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ zurückgeführt wird. Diese von der eigentlichen Bestimmungsmethode nicht erfaßbaren unbekanntem Anteile verursachen bei quantitativen Bestimmungen bodenfremder organischer Stoffe in Böden unbestimmbare systematische Fehler – unbestimmbar wegen der permanenten Reaktionsdynamik der heterogenen Huminstoffkontinuen.

- ⇒ Die Individualität der offenen und permanent kohärentdynamischen heterogenen Huminstoffkontinuen verbieten grundsätzlich Einheitsverfahren für die Bestimmung bodenfremder organischer Stoffe in Böden.
- ⇒ Die Individualität der Huminstoffkontinuen verlangt für jeden Boden ein eigenes Extraktionsverfahren.

- ⇒ Einheitsverfahren für die Extraktion in Vorbereitung der analytischen Bestimmung bodenfremder organischer Stoffe führen zu einer unbekanntem Spanne von systematischen Fehlern.
- ⇒ Analysenergebnisse ohne Kenntnis und Schätzung des systematischen Fehlers sind wertlos.

### **3 Prüfung und Bewertung der rechtsverbindlichen Extraktionsverfahren (BBodSchV) für organische Schadstoffe in Böden**

Es soll jetzt geprüft werden, ob und in welchem Maße die nach Anhang 1, Tabelle 5 (BBodSchV) [2], siehe 9.1, vorgeschriebenen Bestimmungsverfahren [3] für organische Schadstoffe in Böden die durch ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ verursachten systematischen Fehler berücksichtigen.

Prüfung und Bewertung der verbindlichen Extraktionsvorschriften erfolgen ausschließlich unter dem Aspekt der ausführlich erörterten Eigenschaften der Huminstoffkontinuen.

Die eigentlichen Analysenbestimmungen sind ausgereifte Routineverfahren und bedürfen keiner grundlegenden kritischen Prüfung mehr. Doch Bodenproben stecken bis zur eigentlichen analytischen Bestimmung bei der Probenaufbereitung voller unbekannter Fehlermöglichkeiten (siehe Abb. 1). Prüfung und Bewertung beschränken sich ausschließlich auf die zur Probenvorbehandlung gehörenden Extraktionsverfahren.

Falls die Vorschriften Schritt für Schritt abgehandelt würden, könnten Wiederholungen die Prüfung überfrachten. Deshalb werden aus allen nach BBodSchV [2] vorgeschriebenen Normen und Bestimmungsverfahren [3] nur die Teile, bei denen Anlaß gegeben ist, einmal erörtert und bewertet.

#### **3.1 Individuelle Matrixvariabilität der Böden versus Einheitsnorm**

Der Matrixeinfluss stellt in der chemischen Analytik ein seit langer Zeit bekanntes Problem dar. Diese Erkenntnis hat auch Eingang in entsprechende Vorschriften gefunden.

Beispielsweise wird für die Wasseranalytik ausdrücklich auf die Gefahr von systematischen Fehlern durch die Probenmatrix hingewiesen.

*Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik  
Vornorm DIN V ENV ISO 13530 1999*

...

##### *5.11 Störungen und Matrixeffekte*

*Ein wichtige Quelle für systematische Fehler bei den Ergebnissen ist die Anwesenheit von anderen Bestandteilen als der Analyt in der Probe, die das analytische Signal anregen oder unterdrücken.*

#### 7.2.4 Probenarten und mögliche Störungen

...

*Proben mit hohem Gehalt an Feststoffen und Schwebstoffen verursachen oft Probleme.*

...

*Die potentiell wichtige Rolle der Probenarten in der Wasseranalyse sollten erkannt werden. Der Analytiker braucht möglichst vollständige Kenntnis über Probentyp, Konzentrationen und mögliche Störungen.*

...

*Die Beziehung zwischen der Konzentration der zu bestimmenden Substanz und der Störsubstanzen muß bedacht werden. Es ist z. B. sehr schwierig kleine Konzentrationen von organisch gebundenem Stickstoff in Proben mit hohen Gehalten an organischen Substanzen zu bestimmen. [3]*

Hingegen bei den rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren für organische Schadstoffe in Böden werden mögliche Fehler über Matrixeffekte nicht berücksichtigt.

Beispiel:

##### *Bodenbeschaffenheit*

*Gaschromatische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organochlorpestiziden (OCP)  
Norm-Entwurf E DIN ISO 10382 (1998-02)*

...

##### *1. Anwendungsbereich*

*Diese internationale Norm beschreibt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von sieben polychlorierten Biphenylen und siebzehn Organochlorpestiziden in Böden. Diese Norm ist auf alle Arten von Böden anwendbar. [3]*

Bodenarten klassifizieren Böden ausschließlich nach ihrer Korngrößenverteilung der mineralischen Matrix in Ton, Schluff, Sand und Lehm [10]. Die Klassifikation nach Bodenarten schließt aber die organischen Bestandteile des Bodens und damit auch die Bodenuminstoffkontinuen aus, die jedoch über ihre charakteristischen Eigenschaften erhebliche Matrixeffekte auf die Bestimmung organischer Schadstoffe ausüben können (siehe unter 2.7). Die Matrixeffekte als Quelle schwer einzuschätzender systematischer Fehler führen zwangsläufig zu falschen Analyseergebnissen. Vermeintlich soll diese Norm aber doch auf alle Bodentypen anwendbar sein. Das Klassifikationssystem nach Bodentypen umfaßt die große Variationsbreite der Böden einschließlich organischer Bestandteile.

Besonders die Huminstoffkontinuen verursachen eine unermeßliche Variationsbreite der chemischen Eigenschaften und auch der chemischen Individualität der Böden (siehe unter 2.5.4).

- ⇒ Die für Böden so typisch breit variierende chemische Matrix verbietet prinzipiell eine einzige Norm, die für die Bestimmung organischer Schadstoffe generell auf alle Böden anwendbar sein soll, ohne dabei die chemische Individualität der Böden zu berücksichtigen.

Weiter schreiben einige Vorschriften die Extraktion von getrockneten Bodenproben vor. Durch die Trocknung der Bodenprobe bricht die kolloidale Huminstoffdispersion zusammen und die Huminstoffe flocken aus. Dabei können die zu bestimmenden organischen Schadstoffe von der Huminstoffstruktur eingeschlossen und damit unzugänglich für die Extraktionsmittel werden (siehe unter 2.5.3). Das verursacht eine Vergrößerung des systematischen Fehlers

### **3.2 Extraktionseffizienz im Zielkonflikt zwischen Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen**

Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen sind – im Prinzip von einander unabhängige – zentrale Anforderungen an analytische Verfahren. In den Vorschriften der BBodSchV [2/3] werden Richtigkeit und Vergleichbarkeit aber häufig in unmittelbare Konkurrenz gestellt.

Beispiel:

*Bodenbeschaffenheit  
Gaschromatische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen  
(PCB) und Organochlorpestiziden (OCP)  
Norm-Entwurf E DIN ISO 10382 (1998-02)*

...

#### *8.2 Extraktion und Konzentration*

...

*Anmerkung 9: Weitere Extraktionsverfahren, z.B. Ultraschallextraktion, können geeignet sein. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß die Anwendung anderer Extraktionsverfahren die Prüfung der Vergleichbarkeit mit dem in dieser Norm beschriebenen Verfahren erfordert. [3]*

Die Vergleichbarkeit von Analyseverfahren und die dafür geforderte Gleichwertigkeit wird definiert in

*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und  
Schlammuntersuchung Teil 71: Gleichwertigkeit von zwei  
Analyseverfahren  
DIN 38402–71:2002-11*

### *3.3 Gleichwertigkeit*

*Eigenschaft zweier Analyseverfahren, Ergebnisse zu liefern, die sich im Rahmen der gewählten statistischen Unsicherheit nicht unterscheiden.*

### 3.5 Vergleichsverfahren:

*beliebiges Analysenverfahren (Alternativverfahren oder modifiziertes Referenzverfahren), das auf Gleichwertigkeit mit den Referenzverfahren geprüft werden soll. [3]*

Wird das Ziel einer maximalen Richtigkeit über alternative Extraktionsverfahren mit größerer Extraktionseffizienz als das in der Norm vorgeschriebene erreicht, so werden diese Verfahren an der nach der Norm geforderten Prüfung der Vergleichbarkeit scheitern, da die über höhere Extraktionsausbeuten erhaltenen Analyseergebnisse größer als die des Normverfahrens sind und sich deshalb im Rahmen der gewählten statistischen Unsicherheit unterscheiden.

Wird im Norm-Entwurf E DIN ISO 10382 (1998-02) das Extraktionsverfahren wegen der geforderten Vergleichbarkeit streng restriktiv vorgeschrieben, so wird in den Verfahren nach VDLUFA gefordert, das Extraktionseffizienz über die Variation der Verfahrensbedingungen zu maximieren.

Beispiel:

*Bestimmung ausgewählter PCB-Einzelkomponenten und chlorierter Kohlenwasserstoffe in Böden, Klärschlämmen und Komposten  
Methodenbuch VII des VDLUFA, VDLUFA-Verlag Darmstadt (1996)*

...

#### 2 Prinzip

*Die Probe wird mit einem Gemisch aus Aceton, Wasser und Petrolether in Gegenwart von Natriumchlorid extrahiert (on-line Methode; Steinwandter, (1985) [88]*

...

#### 5.2 Extraktion

*20-50 g der Bodenprobe (5.1.1),*

...

*werden in ein 1000 ml-Schraubdeckelglas (4.15) oder in einen 1000 ml - Erlenmeyerkolben (4.18) eingewogen und mit einem Aliquot der Arbeitsstandardlösung II (3.39.5) versetzt.*

...

*Der Ansatz wird nach Zugabe von 40 g Natriumchlorid (3.18), 100ml Aceton (3.1) und 50 ml Petrolether (3.8) 16 h auf einer Schüttelmaschine (4.6) geschüttelt (Steinwandter, 1985) [88].*

#### 8 Bemerkungen

8.1 *Die angegebenen Wasserbelegungen, Einwaagen und Elutionsmengen der Adsorbentien sind grundsätzlich nur als Richtwerte anzusehen und müssen durch Wiederfindungstests mit der Arbeitsstandardlösung I (3.39.4) optimiert werden. [3]*

Die Methode geht auf die unterschiedliche Benetzbarkeit und damit auf die individuelle Accessibility der Extraktionsmittel zu den verschiedenen Böden ein, indem vor der eigentlichen Bestimmung das optimale Mischungsverhältnis von Wasser, Aceton und Petrolether für eine bestmögliche Benetzung der Bodenbestandteile mit dem Ziel erkundet werden soll, die Extraktionsausbeuten zu erhöhen.

Wie ‚relativ‘ derartige Festlegungen in Vorschriften sind, wird aus dem Vergleich mit der folgenden Vorschrift deutlich, die dasselbe VDLUFA-Verfahren heranzieht, aber die Extraktionsfrage dazu konträr regelt.

Beispiel:

*Bestimmung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich  
Handbuch Altlasten Band 7, Analysenverfahren  
- Fachgremium Altlastenanalytik - Teil 1  
Hrsg.: Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden (1998)*

...

## 6. Extraktion

...

*Dieser Extraktionsansatz wird nun 16 Stunden lang (= über Nacht) – eine kürzere Schütteldauer (z.B.: 6 Stunden) führt ebenfalls zu vergleichbaren Ergebnissen – auf einem Horizontalschüttler mit solch einer Intensität geschüttelt, daß das Probengut dauernd vollständig durchmischt wird. Dabei soll möglichst kein Abrieb erzeugt werden, um keine neuen Oberflächen freizulegen. [3]*

Werden neue Oberflächen der Bodenprobe freigelegt, so wird sich auch die Accessibility des Extraktionsmittels auf die bodenfremden organischen Stoffe im Boden vergrößern und – daraus resultierend – ebenfalls die Extraktionsausbeute. Das soll nach der Vorschrift der Hessischen Landesanstalt für Umwelt aber verhindert werden.

Ganz im Gegensatz dazu verfolgt E DIN ISO 13877 (1995 - 06), siehe 3.3, das Ziel, möglichst hohe Extraktionsausbeuten zu erhalten, indem die Bodenaggregate aufgebrochen werden sollen. Auch das oben genannte VDLUFA – Verfahren schreibt eine Optimierung der Mischungsverhältnisse der Extraktionslösung für jede Bodenprobe vor.

Je nach angewandter Extraktionsvorschrift werden entweder geringere oder höhere PAK-Gehalte in ein und derselben Bodenprobe erhalten. Bei allen drei Vorschriften wird das Problem der unvollständigen Extraktion von organischen Schadstoffen aus Bodenproben zwar erkannt, aber es werden ganz unterschiedliche Konsequenzen gezogen.

Wenn auch in der Norm 13877 und in dem ‚VDLUFA-Verfahren‘ wegen der geforderten Vergleichbarkeit effizientere Extraktionsverfahren als das vorgeschriebene verhindert werden, so wird doch zumindest gefordert, die Effizienz des vorgeschriebenen Extraktionsverfahrens über Variation der Extraktionsbedingungen zu maximieren. In der Vorschrift des Handbuchs für Altlasten der Hessischen Landesanstalt für Umwelt wird hingegen auch auf eine Maximierung der Extraktionseffizienz des vorgeschriebenen

Verfahrens nicht nur verzichtet, sondern es wird ausdrücklich vorgeschrieben, die Steigerung der Extraktionsausbeute über Freilegung neuer Oberflächen im Bodenmaterial zu verhindern.

Diese Vorschriften stehen im krassen Gegensatz zu der Forderung in folgender Vorschrift.

*Bodenbeschaffenheit*  
*- Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen*  
*Verunreinigungen in Böden*  
*E DIN ISO 14507: 1996 – 02*

...

*1 Anwendungsbereich*

...

*Das Vorbehandlungsverfahren muß in Verbindung mit einem Extraktionsverfahren verwendet werden, bei dem der Zugriff der Extraktionsflüssigkeit auf die Verunreinigung gegeben ist. [3]*

Die umfassenden und ausführlichen Arbeiten auf dem Problemfeld der ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ haben aber gezeigt, daß dieser Anspruch für huminstoffhaltige Böden prinzipiell nicht vollständig und kontrollierbar zu erfüllen ist (siehe 2.7.4).

Bei dem im Zielkonflikt zwischen Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen stehenden rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren für organische Schadstoffe in Böden (BBodSchV) wird der Vergleichbarkeit ein derartiger Vorrang zugemessen, daß er zum Verlust der in der analytischen Chemie geforderten maximalen Richtigkeit führt.

### **3.3 *Interne Standards, Wiederfindungsraten und zertifizierte Referenzproben als sichere Mittel zur Fehlerkontrolle bei Bestimmungen organischer Schadstoffe in Böden?***

Es sollen analytische Bestimmungsverfahren über interne Standards und Wiederfindungsraten kontrolliert werden.

Beispiel:

*Bodenbeschaffenheit*  
*Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an polychlorierten*  
*Biphenylen (PCB) und Organochlorpestiziden (OCP)*  
*Norm-Entwurf E DIN ISO 10382 (1998-02)*

...

*8.5.4 Berechnung*

*Allgemeines*

*PCB und OCP werden über die Verwendung eines internen Standards, der dem Extrakt beigegeben wird, quantitativ ermittelt. [3]*

Norm-Entwurf E DIN ISO 10382 schließt für die notwendige Effektivitätskontrolle einer quantitativen Bestimmung (Kontrolle der Wiederfindungsraten über Zugabe interner Standards) die Bodenextraktion aus. Über die Zugabe eines internen Standards, der dem Extrakt beigegeben wird, läßt sich zwar die Effektivität der folgenden Analysenstufen des Bestimmungsverfahrens kontrollieren, aber eben nicht die Extraktion der originalen Bodenprobe selbst. Die Extraktion der Bodenprobe gehört aber grundsätzlich zum Analysengang. Gerade die ersten Arbeitsstufen mit großen Fehlermöglichkeiten wie die der unvollständigen Extraktionsausbeuten (siehe unter 2.7.4) können über Fehlerfortpflanzung am Ende das Analysenergebnis mit nicht einschätzbaren systematischen Fehlern überlagern.

Beispiel: Versuch der Kontrolle unter Einschluß des Extraktionsverfahrens

*Bodenbeschaffenheit*  
– *Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen in Böden* –  
*Gaschromatographische Verfahren*  
*EN DIN ISO 14154: 1997 - 10*

...

#### *8.4 Extraktion*

*Eine Untersuchungsprobe (Blindprobe oder Standardprobe) ist in einen Erlenmeyerkolben einzubringen. 50 µl der internen Standard-Arbeitslösung (siehe 5.4.1.2), 75 ml Aceton/Hexan (siehe 5.5) und 1 ml Salzsäure (siehe 5.2.5) sind dazu zugeben. Die Probe ist jeweils für 2 min. in 10 min. Abständen für die Dauer von 1 h im Ultraschallbad zu behandeln. Die Probe setzen lassen; dann ist die Lösung möglichst vollständig in einen Scheidetrichter zu überführen und zweimal mit je 40 ml Natriumhydroxid-lösung (siehe 5.3.1) zu extrahieren. [3]*

Im Gegensatz zum Norm - Entwurf E DIN ISO 10382 wird in dieser Norm der interne Standard nicht erst dem Extrakt zugegeben, sondern die Bodenprobe wird schon vor der Extraktion mit dem internen Standard dotiert. Vordergründig betrachtet scheint in dieser Norm nun mehr der oben aufgedeckte Mangel des Norm - Entwurfs E DIN ISO 10382 behoben zu sein.

Der direkt zur Probe zugegebene interne Standard wird jedoch sofort anschließend wieder extrahiert. Im kontaminierten Boden können die Chlorphenole aber schon über sehr lange Zeit vorliegen und während dieser Zeit mit in die permanente Reaktionsdynamik der Bodenhuminstoffe einbezogen worden sein (siehe 2.6 und 2.3.1 und Müller-Wegener [90]).

Der durch Huminstoffkontinuen über physikalische Einschlüsse und chemische Bindungen einbezogene Anteil der Chlorphenole wird für Extraktionsmittel nicht mehr zugänglich sein und sich auch dem vorgeschriebenen Extraktionsverfahren entziehen (siehe unter 2.7.4).

Das bedeutet aber, daß die zeitabhängige Humifizierung organischer Schadstoffe zu einer zeitvariablen Accessibilität gegenüber Extraktionsmitteln führt (siehe unter 2.7.3). Die daraus resultierenden Accessibilitätsdifferenzen zwischen den über längere Zeit humifizierten Chlorphenolen und dem kurzfristig zugegebenen internen Standard ergeben wiederum zwangsläufig für beide unterschiedliche Extraktionsausbeuten.

Wird die Extraktionseffizienz des zur Bodenprobe gegebenen internen Standards als Basis zur Rückrechnung des gesamten Analysengangs eingesetzt, dann sind wegen der unbekanntem Größe der unterschiedlichen Extraktionseffizienz zwischen original vorliegenden Chlorphenolen und dem rezent zugegebenen internen Standard systematische Fehler unbekannter Größe vorhanden.

Beispiel:

*Schlamm und Sedimente (Gruppe S )  
Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und  
polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF)  
E DIN 38414 - 24 (1998 - 04)*

...

*9.1.2 Extraktion*

- *Eine definierte Masse (z. B. 50 g) der nach 9.1.1 vorbehandelten Probe mit z. B. 50 µl internen Standard (siehe 7.17) versetzen und im Soxhlet-Extraktor mit etwa 450 ml Toluol extrahieren.*
- *Die Dauer der Extraktion ist so bemessen, daß etwa 200 Extraktionszyklen möglich sind.*

...

*10. Auswertung*

...

*Anmerkung 1: Die Zugabe des internen Standards dient der Kontrolle von Verlusten bei der Soxhletextraktion und allen weiteren Aufarbeitungsschritten. Beim Vorgehen nach dieser Norm wird davon ausgegangen, daß die Probe erschöpfend extrahiert wird. [3]*

Aus den theoretischen Überlegungen in Kapitel 2.6 und 2.7.3 läßt sich ableiten, daß auch polychlorierte Biphenyle und chlorierte Dibenzodioxine/-furane wegen ihrer aromatischen Molekülstruktur von den aromatenreichen Molekülstrukturen der Bodenhuminstoffkontinuen gebunden und folglich in die Humifizierung mit einbezogen werden können.

Das bedeutet aber auch, daß die mit in den Humifizierungsprozeß einbezogenen Anteile der polychlorierten Biphenyle und chlorierten Dibenzodioxine/-furane für Extraktionsmittel nicht mehr zugänglich sind und von dem eigentlichen Bestimmungsverfahren nicht erfaßt werden (siehe 2.7.4).

DIN 38414 - 24 schreibt zur Kontrolle der Extraktionseffizienz ausdrücklich die kurzfristige Zugabe des internen Standards vor und ignoriert dabei mögliche unterschiedliche Extraktionseffizienzen zwischen bodenfremden organischen Stoffen aus lang zurückliegenden Kontaminationen und kurzfristig zugesetztem internen Standard. Die resultierenden systematischen Fehler werden über DIN 38414 - 24 sozusagen selbst verordnet.

Auch die Annahme, daß die Probe erschöpfend extrahiert sei, weil nach etwa 200 Extraktionszyklen keine weiteren polychlorierten Biphenyle und chlorierte

Dibenzodioxine/ -furane mehr in die Extraktionslösung übergehen, ignoriert das in der Pestizidanalytik bekannte und ausführlich diskutierte Problem der ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ (siehe unter 2.7.4). Auch nach 200 Extraktionszyklen ist es immer noch nicht nachgewiesen, ob auch tatsächlich die organischen Schadstoffe vollständig zugänglich für das Extraktionsmittel und demnach quantitativ extrahierbar sind oder ob doch noch unbestimmbare Anteile ‚nichtextrahierbarer Rückstände‘ in der Bodenprobe verbleiben. So erklärt dann Steinwandter [121] auch lapidar zu seiner Arbeit, welche die Grundlage der Analysenvorschriften für PCB, PAK nach dem Methodenbuch VII des VDLUFA und für PAK nach dem Handbuch der Hess. Landesanst. Umwelt liefert:

*Because the true HCH values of the weathered soil (> 20 years) are not known, we defined the best method as that procedure, which removes the highest HCH-concentration from soil.*

...

*To define such an optimal system, fortification procedures do not necessarily give a good indication of the extraction efficiencies because it is more difficult to remove pesticides from soils following field treatment than from fortified soil sample. Therefore, extraction procedures evaluated by fortification should be considered critically. [121]*

Obwohl auch ein Verfahren mit BF<sub>3</sub> - Methanol - Gemischen erprobt wurde [121], das für die einzelnen HCH-Isomeren 20 % - 60 % höhere Extraktionsausbeuten erreichte als die den Vorschriften des VDLUFA Methodenbuchs, Band VII und des Handbuchs Altlasten Band 7, Landesanstalt für Umwelt Hessen zugrunde gelegten, wurde die BF<sub>3</sub> - Methanol - Extraktion (wahrscheinlich aus Gründen der Praktikabilität) nicht mit in die verbindlichen Analysenvorschriften übernommen.

Beispiel:

*Bodenbeschaffenheit*

*- Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen -  
(PAK)*

*EN DIN ISO 13877 (1995 - 06)*

...

*Einleitung*

...

*Diese Unterschiede von Vorkommen und Konzentrationen machen es zur Zeit unmöglich, ein einziges Verfahren für alle Anwendungen anzugeben. Obwohl die HPLC für die Bestimmung von PAK in Extrakten angewendet wird, sind für Extraktion und/oder Anreicherung und/oder Reinigung unterschiedliche Verfahrensweisen erforderlich.*

*In dieser Norm werden zwei verschiedene Verfahren, A und B, beschrieben.*

*Bei nicht oder wenig kontaminierten Böden ("µg/kg-Bereich") ist von größter Wichtigkeit, daß das Extraktionsmittel die Bodenaggregate aufbrechen kann und einen intensiven Kontakt zwischen Extraktionsmittel*

*und einzelnen Partikeln ermöglicht. Das kann erreicht werden, indem ein polares Extraktionsmittel wie Aceton in Verbindung mit mechanischem Schütteln verwendet wird (Verfahren A).*

*Bei stärker kontaminierten Böden ("mg/kg-Bereich") wird zum Ablösen der PAK von Ruß- und Teerteilchen ein weniger polares Extraktionsmittel benötigt. Obwohl das hochgiftige Benzol noch immer das beste Extraktionsmittel ist, wird für diesen Zweck das weniger giftige Toluol in Verbindung mit erschöpfender Soxhlet-Extraktion vorgeschrieben (Verfahren B).*

*Beide Verfahren können in allen Konzentrationsbereichen eingesetzt werden. Die Anwendung der Acetonextraktion für stark kontaminierte Böden und der Toluolextraktion für gering kontaminierte Böden kann jedoch zu schlechten Wiederfindungsraten führen. Die Auswahl des geeigneten Verfahrens sollte nach den PAK-Konzentrationen und der erwarteten Art der Adsorption oder Verteilung im Boden erfolgen. [3]*

Die Norm EN DIN ISO 13877 verfolgt bei nicht oder wenig kontaminierten Böden das Ziel, möglichst hohe Extraktionsausbeuten zu erhalten, indem die Bodenaggregate aufgebrochen werden sollen (Verfahren A).

Ganz im Gegensatz dazu verlangt die verbindliche Vorschrift aus dem Handbuch Altlasten der hessischen Landesanstalt für Umwelt (siehe weiter oben) für die Bestimmung von PAK ausdrücklich, daß zur Extraktion das Probengut zwar dauernd vollständig durchmischt aber dabei kein Abrieb erzeugt werden soll, um keine neuen Oberflächen freizulegen.

Von allen nach BBodSchV [2] verbindlichen Bestimmungsverfahren befassen sich einzig E DIN ISO 13877 (1995 - 06) und die Vorschrift für die Bestimmung von PCB nach dem VDLUFA - Methodenbuch VII (siehe weiter oben) mit dem Problem der unterschiedlichen Accessibilität von Extraktionsmitteln zu Böden. Die Norm DIN 13877 (1995 - 06) unterscheidet zum Zweck einer möglichst hohen Extraktionsausbeute die Bodenkontaminationen, deren PAK molekular an Bodenbestandteilen gebunden bzw. in Bodenaggregaten inkorporiert sind, von den Bodenkontaminationen, deren PAK makroskopisch beispielsweise als kompakte Teer- oder Rußteilchen vorliegen. Die kompakten Teilchen werden, wie es gängige Praxis ist, mit einem der für PAK bestmöglichen Lösungsmittel Toluol über Soxhlet extrahiert. Obwohl Toluol sich als Lösungsmittel für PAK besser als Aceton eignet, wird für die Extraktion von PAK, die an Bodenbestandteile gebunden sind, das für PAK schlechtere Lösungsmittel Aceton eingesetzt, weil Aceton wegen seiner größeren Polarität die Bodenpartikel effektiver benetzt und mehr Kontaktmöglichkeiten zwischen Extraktionsmittel und PAK schafft: Das polare Aceton hat eine größere Accessibilität zu den an Bodenbestandteilen gebundenen PAK als das unpolare Lösemittel Toluol.

Die Norm 13877 befaßt sich nicht nur mit der Abhängigkeit der Extraktionsaccessibilität von der Art wie die PAK im Boden vorliegen, sondern auch mit der Abhängigkeit der Accessibilität vom Gehalt an organischer Substanz, der über Wiederfindungsversuche erkundet wird:

#### 9.4 Wiederfindungsraten

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten in getrennten Siebfractionen eines Sandbodens sowie in einem Gartenboden wurden diese mit PAK beladen (100 mg/kg bis 10 mg/kg je PAK-Einzelverbindung bzw. 30 mg/kg bis 4 mg/kg je PAK-Einzelverbindung) und dann dem angegebenen Analyseverfahren unterworfen.

Dazu wird schweres Anthracenöl in Aceton gelöst und dem Boden zugegeben. Das Lösemittel wird in einem Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Danach wird der beladene Boden analysiert.

...

Die Analyse wurde nach Verfahren B durchgeführt.

Es wurden folgende Wiederfindungsraten (außer Naphthalin) gefunden:

Boden	Summe PAK
Sand 2 mm bis 1 mm	93,6 %
Sand 1 mm bis 0,1 mm	97,7 %
Sand 4 mm bis 0,1 mm	93,4 %
Gartenboden	83,3 %

Die Wiederfindungsraten liegen demnach bei Böden, die kaum oder keine organische Substanz aufweisen, bei etwa 95 %, bei Böden mit organischer Substanz liegen die Wiederfindungsraten etwa 10 % niedriger. [3]

Zwei Böden, die sich in ihren Gehalten an organischer Substanz unterscheiden, wurden mit gleichen PAK - Beladungen versehen und direkt anschließend identischen Extraktionsverfahren unterworfen. Für den Boden mit dem höheren Gehalt an organischer Substanz ergab die Extraktion eine um 10 % niedrigere Wiederfindungsrate als bei der Extraktion des an organischer Substanz ärmeren Bodens. Die organische Substanz im Boden reduziert die Accessibilität der Extraktionsmittel für PAK. Bedenkt man weiterhin, daß die Extraktion direkt nach der PAK-Beladung erfolgte, die Humifizierung – wenn überhaupt – erst im Anfangsstadium war, so wird bei einer lang zurückliegenden PAK-Kontamination eines huminstoffhaltigen Bodens die Wiederfindungsrate noch wesentlich niedriger als bei der frischen künstlich dotierten Probe sein (siehe unter 2.7.3).

Kontrollen der Extraktionseffizienz über interne Standarddotierungen (siehe weiter oben) oder über vergleichende Wiederfindungskontrollen der langfristig im Boden vorhandenen organischen Schadstoffe mit den Gehalten aus kurzfristigen Dotierungen scheitern prinzipiell an variablen Extraktionseffizienzen, die abhängig sind:

- vom Huminstoffgehalt des Bodens (siehe Doll und Frimmel [75] unter 2.7.3),
- von der qualitativen Huminstoffzusammensetzung (siehe unter Individualität der Bodenhuminstoffe 2.5.4) und

- von der Humifizierungszeit der bodenfremden organischen Schadstoffe (siehe unter 2.7.3).

Das wird auch der dafür Grund sein, daß in einigen Normen ausdrücklich darauf hingewiesen wird, daß die Zugabe des internen Standards ausschließlich der Kontrolle von Verlusten bei der Extraktion und allen nachfolgenden Aufarbeitungsschritten diene.

In einigen Bestimmungsverfahren werden Kontrollanalysen mit zertifizierten Referenzbodenproben empfohlen. Auch wenn die zertifizierten Proben Böden entnommen wurden, deren Kontamination langfristig zurückliegt (wie sie z. B. von dem Bundesamt für Materialprüfung geliefert werden) und sich dadurch der Humifikationszeit der zu analysierenden unbekanntes Bodenproben genügend annähert, so bleiben diese doch wegen ihrer verschiedenen Herkunft und damit ihrer unterschiedlichen individuellen qualitativen Huminstoffzusammensetzungen unbestimmbar. Denn diese wiederum verursachen unbestimmbare ungleiche Extraktionseffizienzen (siehe 2.5.4).

Auch mit zertifizierten Referenzbodenproben kann das Problem der unterschiedlichen Extraktionseffizienzen nicht vollständig und zufriedenstellend gelöst werden. Folgende Bedingungen werden an ein Referenzmaterial gestellt:

*ISO Guide 20, Abschnitt 3.2.1 und update ISO Guide 30*

*Stabiles, homogenes Material oder eine Substanz von der eine oder mehrere Eigenschaften ausreichend bekannt sind, so daß es (sie) zur Kalibrierung von Apparaten zur Beurteilung einer Meßmethode oder zur Zuweisung von Werten an Materialien benutzt werden kann. [117]*

Huminstoffhaltige Bodenproben können die an Referenzmaterialien gestellten Kriterien wie stabiles, homogenes Material oder ausreichend bekannte Eigenschaften wegen der permanenten Reaktionsdynamik nicht erfüllen und sind deshalb als Referenzmaterialien nicht oder nur eingeschränkt einsetzbar.

⇒ Effizienzkontrollen für Extraktionen organischer Schadstoffe aus Böden über Methoden

- der internen Standardzugaben oder
- der Wiederfindungsraten oder
- der Kontrollanalysen mit zertifizierten Referenzböden

sind prinzipiell unsicher wegen unbestimmbarer Accessibilitätsdifferenzen zwischen langfristig im Boden vorliegenden bodenfremden organischen Stoffen und kurzfristig den Bodenproben zugegebenen internen Standards. Unbestimmbar bleiben auch Accessibilitätsdifferenzen der bodenfremden organischen Stoffe in Proben mit qualitativ unterschiedlichen Huminstoffzusammensetzungen. Die dadurch in unbestimmbarer Größe verursachten systematischen Fehler bewirken eine nur eingeschränkte Brauchbarkeit der Methoden.

⇒ Unbekannte Extraktionseffizienzen von bodenfremden organischen Stoffen in Böden bringen prinzipiell systematische Fehler unbekannter Größe in das gesamte Analyseverfahren.

- ⇒ Es ist chemisch-analytisch unmöglich, die prinzipiell unbestimmbare Extraktionseffizienz organischer Schadstoffe aus huminstoffhaltigen Böden und die dadurch verursachten systematischen Fehler zu kontrollieren.

Auf die Gefahren systematischer Fehler bei der Anwendung interner Standards bei Proben mit unbekannter Matrix wird in der Vornorm zur Wasseranalytik ausführlich hingewiesen:

*Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik  
Vornorm DIN V ENV ISO 13530 1999*

...

*C.1 Allgemeines*

...

*innerer interner Standard:*

*Gefahr des systematischen Fehlers, falls Faktoren den inneren Standard anders beeinflussen als den Analyten*

*Dieses Verfahren beruht auf der Annahme, daß sich der zugesetzte Standard genauso verhält wie der Analyt (wie bei konventionellen Aufstockungen)*

*Diese Annahme kann falsch sein, wenn verschiedene chemische Spezies in der Probe vorliegen und wenn sich das Gleichgewicht nicht schnell einstellt, so daß die zugesetzte Substanz nicht die gleiche Artbildung erreicht wie der Analyt. Wie die unterschiedlichen Spezies in verschiedenem Maß ansprechen oder erfaßt werden, kann ein systematischer Fehler eingeführt werden.*

...

*In den oben aufgeführten Beispielen zeigt das Verfahren der internen Standardisierung ähnliche charakteristische Eigenschaften wie das der Standardaddition:*

- a) Nur bestimmte Typen proportionaler Fehler werden eliminiert.*
- b) Nichtproportionale Fehler werden nicht einwandfrei korrigiert*
- c) Signallinearität ist wichtig*
- d) der Zusatz sollte sich wie der Analyt verhalten. [3]*

Hingegen fehlt in den nach BBodSchV [2/3] verbindlichen Bestimmungsverfahren für organische Schadstoffe in Böden der ausdrückliche Hinweis auf systematische Fehler bei der Anwendung interner Standards bei unbekannter Probenmatrix.

### **3.4 Ergebnis der Prüfung der rechtsverbindlichen Extraktionsverfahren (BBodSchV) für organische Schadstoffe in Böden und Bewertung**

Die seit etwa zwei Jahrzehnten in der Pestizidanalytik gesicherte Erkenntnis über ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ von organischen Schadstoffen in Bodenproben [82] macht es erforderlich, diese bei der analytischen Bestimmung von organischen Schadstoffen in Böden prinzipiell vorhandene unkontrollierbare und deshalb unbestimmbare Extraktionseffizienz zu berücksichtigen und mit in die Fehleranalyse aufzunehmen (siehe 2.7.4).

Auch in den Vorschriften zur Wasseranalytik wird das Problem der unbestimmbaren Analytanteile definiert.

*Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik*

*DIN V ENV ISO 13530 (1999):*

#### *5.2 Zu bestimmende Substanz*

*Eine klare Definition sollte für die Formen der Substanzen gegeben werden, die durch das Analysenverfahren zu bestimmen sind, und, erforderlichenfalls, um Unklarheiten zu vermeiden, für die Formen, die durch das Analysenverfahren nicht bestimmbar sind. [3]*

Dessen ungeachtet werden aber in den nach BBodSchV [2] verbindlichen Bestimmungsverfahren für organische Schadstoffe [3] diese unbestimmbaren ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ nur unzureichend berücksichtigt bzw. komplett ignoriert.

Zusätzlich ist beim Zielkonflikt zwischen Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen die in der analytischen Chemie zur absoluten Priorität gesetzte Richtigkeit geopfert worden für eine formelle Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen, die auf einfache Weise administrativen und juristischen Regularien genügen soll (siehe 3.2).

Das wird im Geleitwort zum Handbuch der Bodenuntersuchung [3] auch besonders zum Ausdruck gebracht.

...

*Nur vergleichbare Untersuchungsergebnisse ermöglichen die Ableitung und Festsetzung gemeinsamer Zielwerte und deren Prüfung. Nur auf der Grundlage solcher Verfahren ist eine Verständigung zwischen den verschiedenen betroffenen Kreisen aus Politik, Wirtschaft, Wissenschaft und Verwaltung möglich.*

... [3]

Auch im Handbuch Altlasten [3] wird die Priorität der Vergleichbarkeit hervorgehoben.

*Bestimmung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in  
Feststoffen im Altlastenbereich*

*Handbuch Altlasten Band 7, Analysenverfahren Teil 1*

*Hrsg.: Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden (1998)*

...

*1. Veranlassung und Ziele des Fachgremiums Altlastenanalytik*

...

*Das Hauptproblem bei der Altlastenanalytik stellen die organischen Verbindungen im Feststoff dar. Die Probenvorbereitung erfolgt, anders als bei den anorganischen Verbindungen, nicht mit den klassischen Aufschlußmethoden. Die organischen Verbindungen müssen unzerstört aus dem Probengut isoliert werden. Daher gibt es für diesen Teilbereich eine große Vielzahl von Probenvorbereitungsmethoden und Verfahrensvarianten zur Analytik einzelner Verbindungen und Verbindungsklassen.*

...

*Die Ergebnisse, die mit diesen unterschiedlichen Verfahren erhalten werden, sind jedoch nicht vergleichbar, da z. B. unterschiedliche Probenvorbereitungen, Extraktionstechniken angewandt oder Mengenverhältnisse eingesetzt werden. Die daraus resultierenden Analysenwerte können daher, abhängig von der angewandten Methode, voneinander abweichen und eine Entscheidungsfindung erschweren oder gar verhindern. Die dadurch notwendig werdende Mehrfach- und Kontrollanalytik führt zu Zusatzkosten und Zeitverzögerungen in der Entscheidungsfindung.*

*In letzter Konsequenz sind behördliche Entscheidungen, die auf solchen Analysenwerten beruhen, fachlich nicht tragfähig, leicht angreifbar und nicht gerichtsfest.*

...

*Die hier erarbeiteten Analysenverfahren sind Konventionsverfahren, die für einen großen Anteil der Fälle geeignet sind. In speziellen Fällen oder Teilbereichen mag es fraglos besser geeignete Verfahrensteilschritte geben. Die vom Fachgremium Altlastenanalytik vorgeschlagenen Verfahren sollen dennoch angewandt werden, um eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Meßwerte (einheitlicher Maßstab) sicherzustellen. [3]*

Dieser von Juristen und Administration zum Vorrang erhobene Anspruch einer formellen Vergleichbarkeit zeigt deutlich, daß die Anforderungen, die Juristen und Administration an Verfahrensvorschriften für Bestimmungen bodenfremder organischer Schadstoffe stellen, andere sind als die Anforderungen der Chemiker. In diesem Fall haben Juristen und Administration die Prioritäten gesetzt.

Interdisziplinäre Problemstellungen wie die Bestimmung von organischen Schadstoffen in Böden, die als entscheidende Grundlage für die Bewertung von Altlasten dienen sollen, sind aber nicht über derartige Kompromisse zu lösen, bei denen einzelne Fachgruppen interessegebundene Prioritäten setzen zu Lasten anderer notwendigen Forderungen, die dann dabei schlimmstenfalls auch noch unausgesprochen bleiben.

Diese unbefriedigende Situation erkennend wurde zur beruflichen Vorbereitung erprobt, interdisziplinär hochschulexterne Fälle in praxi mit in die akademische Ausbildung einzubeziehen [89].

Die chemisch-analytischen Bestimmungen organischer Schadstoffe in Böden sind über die BBodSchV restriktiv auf formell vergleichbare Ergebnisse ausgerichtet, die dann noch mit Genauigkeitsangaben in einer Stellenzahl vorgeschrieben sind, die wegen der ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ prinzipiell nicht erreichbar sind. So wird beispielsweise in der oben genannten Vorschrift für die Bestimmung von PAK gefordert, das Ergebnis mit zwei signifikanten Stellen in  $\text{mg kg}^{-1}$  Trockensubstanz anzugeben bei vorgegebenen Vorsorge- und Prüfwerten von 0,3 bis  $12 \text{ mg kg}^{-1}$  (siehe 9.1). Das täuscht eine ‚Genauigkeit‘ vor (Genauigkeit setzt sich zusammen aus Präzision und Richtigkeit), die aber nicht gegeben ist, einerseits wegen der unbekanntenen Extraktionseffizienzen und andererseits wegen der Verhinderung von Verfahren mit höherer Extraktionseffizienz (Verhinderung von Verfahren mit höherer Richtigkeit) als das restriktiv vorgeschriebene Verfahren. Das kann Analysenergebnisse mit großen systematischen Fehlern und einer nicht verantwortbaren minimalen Richtigkeit zur Folge haben, die dessen ungeachtet auch noch mit einer Genauigkeit anzugeben sind, die mit den verbindlichen restriktiven Extraktionsverfahren prinzipiell nicht zu erreichen ist.

Die unausbleibliche Konsequenz ist dann:

Der prinzipiell vorhandene unbestimmbare systematische Fehler wird nicht erkannt, verfälscht mit der vorgeschriebenen fehlerhaften Genauigkeitsangabe die Richtigkeit des Analysenergebnisses und wird im Analysenbericht nicht aufgeführt. So werden Fehlinterpretationen der Analysenergebnisse mit nicht voraussehbaren Folgen vorprogrammiert.

In der Wasseranalytik hingegen besteht die Vorschrift, über mögliche Fehler zu berichten.

*Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik  
Vornorm DIN V ENV ISO 13530 (1999)*

*Der Nachweis über die Größe dieser systematischen Fehler und über die Wirksamkeit der Maßnahmen, sie zu eliminieren, ist erforderlich. Mögliche Fehler, entstanden durch die Unfähigkeit des Systems, alle Formen der zu bestimmenden Substanz, wie oben ausgeführt, zu erfassen, ... sollten bekannt sein, und es sollte darüber berichtet werden. [3]*

Die Prüfung und die Bewertung der vorgeschriebenen Extraktionsverfahren (BBodSchV) [2/3] für organische Schadstoffe in Böden haben folgendes Ergebnis:

Die nach BBodSchV rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren für organische Schadstoffe in Böden haben stets Analysenergebnisse zur Konsequenz, die eine Richtigkeit vortäuschen, die wegen ‚nichtextrahierbarer Rückstände‘ und dadurch bedingter unbestimmbarer systematischer Fehler prinzipiell nicht erreichbar ist.

Deshalb ist für Chemiker der Vollzug der nach BBodSchV verbindlichen Verfahrensvorschriften für die Bestimmung von organischen Schadstoffen in Böden nicht verantwortbar.

Diese festgestellten Fehler bei den nach BBodSchV verbindlichen Bestimmungsverfahren für organische Schadstoffe in Böden geben Anlaß, folgende Verbesserungen bezüglich Extraktion, Analysenbericht und Fehlerdiskussion vorzuschlagen.

## 4 Diskussion

### 4.1 *Vorschläge zur Lösung der im Zielkonflikt zwischen Vergleichbarkeit und Richtigkeit stehenden rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren (BBodSchV) für organische Schadstoffe in Böden und weitere Vorschläge*

Die von Juristen und Administration geforderte formale Vergleichbarkeit von Analysenergebnissen hat zu der verhängnisvollen Festlegung auf streng definierte Extraktionsverfahren oder auf Verfahren geführt, deren Vergleichbarkeit mit den vorgeschriebenen streng nachgewiesen werden muß. Dadurch können effizientere Extraktionsverfahren nicht eingesetzt werden und damit wird auch die nach DIN V ENV ISO 13530 (1999) geforderte Minimierung systematischer Fehler verhindert. Es wird aber in der Fachliteratur über Extraktionsverfahren wie beispielsweise Extraktionen mit überkritischen Fluiden [96] und Extraktionen mit der Silylierungsmethode [97] für organische Schadstoffe in Böden berichtet, die effizienter als die nach BBodSchV [2/3] vorgeschriebenen sein können.

So haben Spiteller et al. [106] Amitrol ( $^{14}\text{C}$  markiert) zusammen in einer Huminstoff-Wasser-Suspension 30 Tage geschüttelt, die Huminstoffe abgetrennt, mit verschiedenen Extraktionsmitteln extrahiert und dabei verschiedene Extraktionseffizienzen festgestellt.

Extraktionsmittel	Extraktionseffizienz
Aceton/HCl	8,0 %
Dimethylformamid /HCl	16,5 %
Dimethylformamid / Chlortrimethylsilan	30,0 %

Durch die Silylierung mit Chlortrimethylsilan werden unter anderen mit den Carbonyl-, Hydroxyl-, Amino- und Iminogruppen der Huminstoffe Trimethylsilanderivate gebildet. Dadurch werden intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken und die durch sie verursachten Verknäuelungen der Huminstoffkontinuen aufgehoben. So können die in den Verknäuelungen ‚eingeschlossenen‘ Amitrolmoleküle freigelegt und für die Dimethylformamid-Extraktion zugänglich werden (siehe 2.7.3).

Da die Extraktionseffizienz von den individuellen Huminstoffgegebenheiten der einzelnen Böden abhängt (siehe 2.7.4), ist ein allgemeiner Vergleich mit einer Bewertung der verschiedenen Extraktionsverfahren und eine Empfehlung eines besonders geeigneten Verfahrens nicht sinnvoll.

- ⇒ Im jeweiligen Einzelfall soll für die Bodenprobe über die Prüfung verschiedener Extraktionsverfahren dasjenige mit der höchsten Extraktionseffizienz eingesetzt werden, so daß der Extraktionsfehler so klein wie möglich gehalten wird (Annäherung an die maximale Richtigkeit des Bestimmungsverfahrens).

- ⇒ Eine Annäherung an die Vergleichbarkeit kann erreicht werden, indem eine lückenlose Dokumentation über die im Einzelfall durchgeführten Prüfungen verschiedener Extraktionsverfahren und über das dann eingesetzte Verfahren erstellt wird.

Auf diese Weise können die durch ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ verursachten systematischen Fehler minimiert, aber nicht restlos eliminiert werden.

Der verbleibende Restfehler ist gemäß der oben zitierten Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik – Vornorm DIN V ENV ISO 13530 (1999) bei der Bestimmung organischer Schadstoffe in Böden nach folgendem Vorschlag im Analysenbericht aufzuführen:

- ⇒ Der bei der Bestimmung organischer Schadstoffe in Böden durch unkontrollierbare ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ verursachte systematische Fehler und die prinzipielle Unbestimmbarkeit seiner Größe ist mit in die Fehleranalyse einzubeziehen und beim Analyseergebnis sowie beim Analysenbericht aufzuführen.
- ⇒ Bodenart, Bodentyp und der Gehalt an organischer Bodensubstanz (zu der auch die Huminstoffkontinuen gehören) sowie die Art der organischen Schadstoffe sollen im Analysenbericht nicht nur formell aufgezählt, sondern auch deren mögliche Auswirkungen auf das Analyseergebnis erörtert werden.

In letzter Konsequenz bleiben Analysenergebnisse wegen der unkontrollierbaren ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ und des daraus folgenden unbestimmbaren negativen systematischen Fehlers stets Minderbefunde. Deshalb bleibt bei dem Analysen-/Prüfbericht nur die Möglichkeit der Angabe von Mindestgehalten an organischen Schadstoffen in Böden, beispielsweise in der Form  $\geq x \mu\text{g kg}^{-1}$ !

So können die Anforderungen in etwa erfüllt werden, die nach DIN V ENV ISO 13530 (1999) an Qualitätssicherung von Analysen und Bestimmungsverfahren gestellt werden, und so kann ein mit unvermeidlichen Fehlern behaftetes Analyseergebnis verantwortbar weitergegeben und zur Anwendung genutzt werden.

In der Praxis der Altlastenbewertung ist die analytische Chemie und die Huminstoffchemie in der Regel fachfremd für das entscheidungsbefugte Personal, das dann die Analyseergebnisse kritiklos als absolut richtig annimmt. Insbesondere fachfremde Disziplinen sollen mit der Nennung der unkontrollierbaren ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ und der resultierenden systematischen Fehler die Unsicherheit des Analyseergebnisses erkennen und sollen so vor dem folgenschweren Irrtum geschützt werden, das Analyseergebnis einfach als absolut ‚richtig‘ anzunehmen und das Analyseergebnis unkritisch als Grundlage für Entscheidungsprozesse zu verwenden.

#### **4.2 Folgen bei der Anwendung der nach den rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren (BBodSchV) erhaltenen fehlerhaften Analyseergebnisse**

Die nach BBodSchV vorgeschriebenen Bestimmungen für organische Schadstoffe in Böden bringen aber ohne die oben aufgeführten Vorschläge die Gefahr mit sich, daß die so erhaltenen Analyseergebnisse ohne Angaben und Hintergrundwissen über das fehlerhafte Zustandekommen kritiklos übernommen werden. Die sich zwangsläufig ergebende falsche Interpretation der Analyseergebnisse wird zur fehlerhaften Bewertung von Altlasten und dadurch zur falschen Zuordnung für zugelassene Nutzungen führen.

Obwohl in den Erläuterungen des Handbuchs der Bodenuntersuchungen [3] ausdrücklich darauf hingewiesen wird, daß jedem Verfahren ein Vorblatt mit einer Kurzbeschreibung zum Stand der Erarbeitung und zu möglicherweise bestehenden Anwendungsbeschränkungen vorangestellt werden soll, fehlt den rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren der obligate Hinweis auf die durch unvermeidliche unvollständige Extraktionseffizienzen verursachten systematischen Fehler, welche die Anwendung der so erhaltenen Analyseergebnisse beschränken.

Die Anwendung dieser so über die rechtsverbindlichen Bestimmungsverfahren erhaltenen fehlerhaften Analyseergebnisse wird unvorausehbare Folgen haben. Diese Folgen und deren Bedeutung müssen bei der Anwendung der Analyseergebnisse geklärt und bedacht werden. Unter Berücksichtigung der aufgedeckten Mängel werden Vorschläge vorgestellt, die eine – wenn auch eingeschränkte – Nutzung der nach Bundesbodenschutzverordnung erhaltenen Analyseergebnisse ermöglichen.

Zunächst ist die Frage zu klären: Welchem Zweck sollen die nach BBodSchV erhaltenen Analysenwerte dienen?

Die nach Anhang 1, Tabelle 5 (BBodSchV) erhaltenen Analysenwerte dienen als Grundlage für die Einordnung der Böden nach Vorsorge- Prüf- und Maßnahmenwerten (siehe 9.2)

Die nach Anhang 1, Tabelle 5 (BBodSchV) erlangten Analysenwerte sind, wie unter 3.4 nachgewiesen, wegen der verfahrensbedingten ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ stets Minderbefunde. Deshalb schließen Analyseergebnisse, die unterhalb der Vorsorge-, Prüf- oder Maßnahmenwerte liegen, immer das Risiko mit ein, daß die wahren Gehalte an organischen Schadstoffen doch größer sein können als die Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte es zulassen. Daraus resultiert die Gefahr einer falschen Zuordnung schadstoffhaltiger Böden. Aus diesen Gründen können Böden, auch wenn deren Analysen Gehalte an organischen Schadstoffen ergeben, die unterhalb der Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte liegen, nicht mehr für die zugelassenen Nutzungen freigegeben werden.

Folglich bleiben von den nach Anhang 1, Tabelle 5 (BBodSchV) erhaltenen Analysenwerten nur die verwertbar, die oberhalb der Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte liegen.

Nun kann in Erwägung gezogen werden, daß die chemisch analytisch nicht erfaßten Schadstoffanteile des Bodens auch für Organismen (einschließlich des Menschen) nicht zugänglich sind. So beschreibt Alexander [102] in seiner Arbeit, daß die in den

Huminstoffkontinuen erfolgte ‚Sequestration‘ der Schadstoffe nicht nur deren Zugänglichkeit für Extraktionsmittel, sondern in noch größerem Maße die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe verringere. Er weist nach, daß in vielen Fällen die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe geringer sei als die über Bodenextraktion erhaltenen Analysenwerte, so daß damit die vom betreffenden Boden ausgehenden toxischen Effekte kleiner seien als die aus Analysenwerten abgeleiteten. Alexander schließt daraus, daß über solche Extraktionsmethoden erhaltene Schadstoffwerte die Risiken dieser kontaminierten Böden überbewertet werden [102]. Die zur Zeit der Bodenuntersuchung zwar für Organismen momentan nicht zugänglichen organischen Schadstoffe können aber zu jeder Zeit durch die permanente Reaktionsdynamik der Huminstoffkontinuen wieder freigesetzt werden (siehe unter 2.7). Die von Alexander vorgeschlagene Abschätzung der toxischen Situation des Bodens aus den Werten der Bodenanalysen organischer Schadstoffe kann nur eine Status quo Schätzung sein.

Das BBodSchG [1] verlangt jedoch eine nachhaltige Sicherung der Bodenfunktionen (siehe 9.2).

#### *Zweck und Grundsätze des Gesetzes*

*Zweck dieses Gesetzes ist es, **nachhaltig** die Funktionen des Bodens zu sichern oder wiederherzustellen. Hierzu sind schädliche Bodenveränderungen abzuwehren, der Boden und Altlasten sowie hierdurch verursachte Gewässerverunreinigungen zu sanieren und Vorsorge gegen nachteilige Einwirkungen auf den Boden zu treffen. (§ 1 Satz 1 und 2 BBodSchG) [1]*

Die Forderung ‚nachhaltig‘ bedeutet, daß neben weiteren Kriterien die verbindlichen Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte dauerhaft und ununterbrochen, also über große Zeitspannen, eingehalten werden müssen. Das bedeutet wiederum, daß die von der quantitativen Bestimmung nicht erfaßten organischen Schadstoffanteile – die ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ – von den Bodenhuminstoffkontinuen sicher und dauerhaft gebunden oder in Mikroräumen ‚eingeschlossen‘ sein müssen, daß sie also möglichst im Bereich geologischer Zeitskalen unter keinen Umständen wieder freigesetzt werden können. Das ist aber wegen der permanenten Reaktionsdynamik der Huminstoffkontinuen nicht sicher gegeben.

Folgend soll an einigen Beispielen verdeutlicht werden, daß die in Bodenhuminstoffkontinuen ‚eingeschlossenen‘ und/oder gebundenen organischen Schadstoffe durch die permanente Reaktionsdynamik der Bodenhuminstoffkontinuen auch wieder freigesetzt werden können (siehe auch unter 2.3.4 ). Insbesondere Nutzungseingriffe beschleunigen Um- und Abbau der Huminstoffkontinuen:

*In jedem Boden stellt sich unter natürlicher Vegetation oder bei langjährig ähnlicher Nutzung ein Gleichgewicht zwischen Anlieferung und Abbau der organischen Substanz ein. Dieser Status quo wird gestört, wenn die Nutzungsform geändert wird. Rodung und Inkulturnahme von Forst oder die Umwandlung von Steppe und Grünland in Ackerland als auch umgekehrte Maßnahmen wirken sich sehr stark auf die Humusdynamik aus.*

...

*Je häufiger ein Boden im Laufe eines Jahres bearbeitet wird und je mehr wendende Geräte eingesetzt werden (besonders bei Hackfrucht), um so stärker wird das Gleichgewicht zu geringeren Humusgehalten verschoben, durch intensive Belüftung verursachter Abbau.*

...

*Ändern sich aber die äußeren Bedingungen (z. B. Waldrodungen, Nutzungsart, Klima) oder die inneren Verhältnisse (Versauerung, Vernässung), reagiert das System relativ rasch. So reduzierte sich der Humusgehalt in der amerikanischen Prärie nach der Kultivierung schon nach 40 Jahren auf die Hälfte [10].*

So steigt allein durch die Bearbeitung eines ungestörten Ackerbodens die Abbaurrate für Huminstoffe (Belüftung, Steigerung mikrobieller Aktivität) um 25 – 50 % [103]. Größere Eingriffe als die normale landwirtschaftliche Bodenbearbeitung verändern die Zustandsbedingungen für die Huminstoffkontinuen der Böden noch sehr viel stärker. Solche für die Bodenhuminstoffkontinuen folgenreiche Änderungen sind zum Beispiel Kultivierung wie Renaturierung, Wechsel der Bodenwasserverhältnisse (Drainage wie Bewässerung, Grundwasserabsenkung wie Wiedervernässung) [26/27/92]. Besonders wenn die Änderung der Bodensituation sich auf die Lebensbedingungen für Mikroorganismen auswirkt und sich deren Artenzusammensetzung verschiebt, kann es zum beschleunigten Abbau der Bodenhuminstoffe kommen (siehe unter 2.3.4).

Bodenhuminstoffkontinuen sind bedeutend als langfristige Nährstoffspeicher und Nährstoffversorger für Pflanzen [73]. Deshalb ist ähnliches Speicher- und Freisetzungverhalten bezüglich organischer Schadstoffe nicht auszuschließen.

Für Bodenhuminstoffe, die im Laufe der Zeit in das Grundwasser oder in Oberflächengewässer transportiert werden, verändern sich die Zustandsbedingungen des ursprünglich zusammenhängenden Bodens drastisch zu denen des Wassers (Redoxpotential, pH-Wert, Stoffkonzentrationen, insbesondere des Wassers). Zwangsläufig wechselt auch die Reaktionsdynamik der heterogenen Bodenhuminstoffkontinuen in andere Richtungen, eventuell in die des partiellen Abbaus. Als Folge können ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ freigesetzt werden und in die Nahrungskette gelangen.

Folgende Beispiele sollen die Freisetzung von Schadstoffen aus Böden nach Änderung der Zustandsbedingungen verdeutlichen:

- Stevenson stellte fest, daß von den Huminstoffen abgespaltenen Fulvosäuren, die wegen ihrer relativ geringen molaren Massen und wegen ihrer polaren funktionellen Gruppen wasserlöslich sind, als Träger von Pestiziden diese in das Grund- und Oberflächenwasser transportieren [73].
- Über ähnliche Mobilisationseffekte haben Ogner und Schnitzer berichtet [91].
- Pütz et al. untersuchten den Einfluß von in den Ackerboden eingearbeitetem Haferstroh auf die Freisetzung von [Phenyl-U- <sup>14</sup>C] Methabenzthiazuron über dissolved organic carbon (DOC). Im Perkolat des Ackerbodens ohne Haferstrohbearbeitung wurden 2 % und im Perkolat des Ackerbodens mit Haferstrohbearbeitung 8 % des eingesetzten Methabenzthiazuron bestimmt [104].

Das bedeutet: Die Zufuhr von Haferstroh hat die Huminstoffdynamik in dem Maße verändert, daß die Freisetzung von Methabenzthiazuron sich vervierfachte.

- Klaus et al. haben nachgewiesen, daß ‚dissolved organic matter‘ (DOM) einer gleichmäßigen aber langfristigen Umwandlung und Neubildung unterliegen und dabei die enthaltenen nichtextrahierbaren Amitrolrückstände wieder freisetzen, deren Bioverfügbarkeit über Kressetests nachgewiesen wurde [105].
- Spiteller konnte nachweisen, daß nach dem Übergang von Huminstoffen aus der Festphase in die wäßrige Phase, sich die Zustandsbedingungen derart änderten, so daß gebundenes Amitrol zugunsten einer erhöhten Pflanzenverfügbarkeit freigesetzt wurde [84].
- In Skandinavien sind schon seit einigen Jahrzehnten Immissionen und die Deposition von Quecksilber in Böden und Oberflächengewässern stark zurückgegangen. Trotzdem steigt gegenwärtig noch immer der Quecksilbergehalt in Süßwasserfischen. Erklärung: Die über lange Zeit anhaltende atmosphärische Säuredeposition („saurer Regen“) hat zur Versauerung der ohnehin schwach gepufferten skandinavischen Böden geführt. In Folge dessen setzte aus den Böden eine Freisetzung des vor der Versauerung gebundenen und akkumulierten Quecksilbers in das Sickerwasser und weiter in die Oberflächengewässer ein [94].
- Der  $^{137}\text{Cs}$ -Ausstoß vom zerstörten Tschernobylreaktor verursachte 1986 über Niederschläge in den norwegischen Binnenseen eine  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität von etwa  $10500 \text{ Bq kg}^{-1}$  Fisch. Der anfänglich hohe Belastungsstoß an  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität nahm in den Fischen innerhalb der ersten drei Jahre ziemlich schnell ab. Diese schnelle Aktivitätsabnahme konnte nicht kernphysikalisch (Halbwertszeit von  $^{137}\text{Cs}$  beträgt etwa dreißig Jahre) verursacht sein, sondern erfolgte sowohl über Verdünnungseffekte durch Niederschläge, die sich rasch wieder auf die um Größenordnungen kleinere ubiquitäre Grundaktivität eingestellt hatten, als auch über die Bindung des  $^{137}\text{Cs}$  vom Sediment, die eine  $^{137}\text{Cs}$ -Abreicherung der Gewässer bewirkten. Aus den Meßergebnissen der ersten drei Jahre wurde dann eine Abnahme der  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität von anfangs  $10500 \text{ Bq kg}^{-1}$  auf unter  $100 \text{ Bq kg}^{-1}$  Fisch in etwa zehn Jahren extrapoliert und eine entsprechende Prognose gewagt. Doch schließlich verlangsamte sich die anfänglich schnelle Abnahme der Aktivität. Die Abklingkurve änderte ihren Verlauf derart, daß sie nach zehn Jahren erst Aktivitäten von etwa  $400 \text{ Bq kg}^{-1}$  Fisch erreicht hat. Was war die Ursache? Etwa vier Jahre nach dem kurzzeitigen atmosphärischen großflächigen Belastungsstoß setzte mehr und mehr eine Einspeisung von  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität aus den Böden der Gewässereinzugsgebiete in die norwegischen Binnengewässer ein, die der Verdünnung durch Niederschläge entgegenwirkte und die auch durch die Sedimentbindung des  $^{137}\text{Cs}$  nicht kompensiert werden konnte [95].

Filter- und Pufferkapazitäten der Huminstoffkontinuen befähigen Böden zwar, auch organische Schadstoffe für mehr oder weniger lange Zeit zurückzuhalten. Die heterogenen Bodenhuminstoffkontinuen haben aber nur die Potenz der temporären Senke für Schadstoffe, die sie über ihre Reaktionsdynamik zu einem nicht vorhersehbaren Zeitpunkt wieder freisetzen können. Wegen ihrer Reaktionsdynamik haben **Huminstoffkontinuen die Potenz zur sekundären Schadstoffquelle.**

Die **Senke-Quelle-Eigenschaft der heterogenen Huminstoffkontinuen** ist für die Beurteilung von Schadstoffen in Böden mit einzubeziehen. Im Falle von Prognosen verschärft sich die Problematik durch die Unsicherheiten bei den Annahmen über die langfristigen Veränderungen durch die permanente Reaktionsdynamik der heterogenen Bodenhuminstoffkontinuen.

Der von Förstner [93] für im Boden oder Sediment zwischengespeicherte Schwermetalle eingeführte Begriff der ‚chemischen Zeitbombe‘ kann auch auf das entsprechende Verhalten ‚zwischen gespeichert‘ organischer Schadstoffe übertragen werden.

Die erläuterten Probleme bei der Analytik organischer Schadstoffe in Böden (siehe 2.7 und 3) betreffen natürlich auch die Bestimmung der Mobilität dieser Stoffe.

Das bedeutet, organische Schadstoffe, die zwar über standardisierte Elutionsversuche (BBodSchV) [2/3] als wenig mobil geprüft sind, können dennoch über die permanente Reaktionsdynamik der heterogenen Huminstoffkontinuen mobilisiert werden. Dabei sind auch Schadstofffreisetzungen möglich, wie oben an einigen Beispielen beschrieben.

Für eine ökotoxikologische Prognose ist es nicht hinreichend, ausschließlich über physikochemische Eigenschaften der Schadstoffe und einfache Elutionsversuche [2/3] deren momentane Mobilität zu erfassen. Die auf diese Weise erstellte Prognose behält nur so lang ihre Gültigkeit, wie die Zustandsbedingungen der schadstofffixierenden Huminstoffkontinuen konstant bleiben. Ändern sich die Zustandsbedingungen für die Huminstoffkontinuen (pH-Wert, Belüftung mit Sauerstoffanreicherung, Zusammensetzung des Mikroorganismenbesatzes usw.), dann kann sich auch die Mobilität der Schadstoffe – unter Umständen – auch sehr drastisch, ändern.

Stevenson stellte fest, daß viele Pestizide und deren Metabolite mit den Huminstoffkontinuen zu verhältnismäßig fest gebundenen Rückständen reagieren, die sich dann wie die Huminstoffe selbst verhalten und erst beim Abbau des Kohlenstoffgerüsts der Huminstoffe entweder mit diesen zusammen abgebaut oder unverändert als Originalsubstanz oder verändert als Metabolit wieder freigesetzt werden [73].

Die komplexen internen Strukturen der verschiedenen Bodentypen und die mannigfaltigen Wechselwirkungen der Bodenhuminstoffkontinuen mit organischen Schadstoffen machen es offensichtlich, daß das Verhalten und der Verbleib von organischen Schadstoffen in Böden kaum zu prognostizieren sind. Als Konsequenz aus der eingeschränkt anwendbaren Analytik sind die über ‚nichtextrahierbare Rückstände‘ nicht erfaßten organischen Schadstoffe und deren Metabolite als potentielle Gefahr zu beachten, weil deren Remobilisierung eventuell unerwartet zu toxischen Effekten führen kann [92].

‚Nichtextrahierbare Rückstände‘ organischer Schadstoffe, die von einer chemisch-analytischen Bestimmung nicht erfaßt werden, können als verborgene organische Schadstoffe betrachtet werden, die auch langfristig als potentielle organische Schadstoffe im Boden bleiben können.

Ein Konzept der Bundesbodenschutzverordnung (Anhang 2 Ziffer 4.2 BBodSchV) [2] sieht vor, die Bindungskapazität für bodenfremde organische Stoffe an den Humusgehalt des Bodens zu koppeln (siehe unter 9.1). Dies kann zu fatalen Fehlprognosen führen. Denn größere Humusgehalte, die dann auch zur Akzeptanz

höherer Schadstoffgehalte führen, sind den gleichen reaktiven Veränderungen ausgesetzt, wie sie generell für die Huminstoffkontinuen gelten und bieten deswegen keine Gewähr für eine langfristig sichere Immobilisierung.

Förstner [93] hat für Mobilitätsprognosen boden- und sedimentgebundener anorganischer Schadstoffe ein Konzept entwickelt, das infolge langsamer Umweltveränderungen über eine Kette von Reaktionen die verzögerte und plötzliche Mobilisierung der Schadstoffe beschreiben kann.

Dazu werden die Begriffe ‚Capacity-Controlling Parameters‘ (CCP) und ‚Master Variables‘ für die Zustandsvariablen wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Redox-Potential und Stoffkonzentrationen eingeführt, die die Balance zwischen Retention und Mobilität der Schadstoffe in Böden bestimmen [93].

Die Frage der Übertragbarkeit dieses Prognosemodells auf den Bereich der organischen Schadstoffe ist noch unklar. Auch hier kann aber auf die langjährige Forschung über den Verbleib der Pestizide im Boden aufgebaut werden.

Infolge des nahezu kompletten Mangels an Wissen über das Langzeitschicksal von im Boden angesammelten organischen Schadstoffen besteht auf diesem Gebiet noch ein umfangreicher und intensiver Forschungsbedarf [92].

### **4.3 Schlußwort**

Es bleibt das Problem, von den Stoff- und Reaktionskontinuen der heterogenen Huminstoffe organische Schadstoffe kontrolliert quantitativ zu trennen. Zwangsläufig bleiben bei der Extraktion unbekanntes ‚nichtextrahierbare Rückstände‘, die als unbestimmbare systematische Fehler eingehen in die Ergebnisse der chemisch-analytischen Bestimmungen von organischen Schadstoffen in Böden.

Diese unbestimmbaren ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ organischer Schadstoffe bleiben als Schadstoffpotentiale unerkannt im Boden, und sie können über die permanente Reaktionsdynamik der heterogenen Huminstoffkontinuen zeitversetzt wieder freigesetzt werden (‚chemische Zeitbomben‘).

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, sich der Realität schadstoffhaltiger Böden weiter zu nähern, als es mit den Vorschriften der BBodSchV zur Bestimmung organischer Schadstoffe möglich ist, indem

- die restriktiv vorgeschriebenen Extraktionsverfahren der BBodSchV geöffnet werden für Verfahren, die den individuellen Böden angepaßt die maximale Extraktionseffizienz leisten,
- die verbleibenden ‚nichtextrahierbaren Rückstände‘ als unbestimmbare systematische Fehler mit in die Fehleranalyse und in den Analysenbericht einbezogen und als unvermeidlichen Minderbefunde im Analysenresultat deutlich heraus gestellt werden und
- die über die Reaktionsdynamik der heterogenen Huminstoffkontinuen mögliche Freisetzungsgefahr der organischen Schadstoffe (auch die der unerkannt gebliebenen nicht bestimmbaren Anteile) mit in die Abschätzung des Potentials der schädlichen Bodenveränderung einbezogen wird.

Der Chemiker steht durch seine Analysenergebnisse und die davon abhängige Bewertung von organischen Schadstoffen in Böden in der Verantwortung der gegenwärtigen und zukünftigen Nutzer dieser Böden.

## 5 Abkürzungen

BBodSchG:

Bundes-Bodenschutzgesetz [1]

BBodSchV:

Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung [2]

DIN:

Deutsches Institut für Normung e.V. (In der Regel verwendet als Kennzeichnung von DIN-Normen) [3].

DIN EN:

Kennzeichen einer deutschen Norm, die eine europäische Norm (EN) identisch übernommen hat [3].

DIN EN ISO:

Kennzeichen einer deutschen Norm, die eine europäische Norm übernommen hat, welche wiederum eine internationale Norm (ISO) übernommen hat [3].

DOM:

Abkürzung für ‚dissolved organic matter‘, im Wasser verteilte organische Stoffe mit Durchmesser < 0,45 µm [3].

E:

Entwurf [3].

EN:

Europäische Norm des europäischen Komitees für Normung (CEN) [3]

ISO:

International Organization for Standardization, in der Regel als Kennzeichen Internationaler Normung [3].

NMR:

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

PAK

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

POM:

Abkürzung für ‚particulate organic matter‘, im Wasser absetzbare organische Stoffe [3].

V:

Vornorm [3].

VDLUFA:

Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten [3].

## 6 Glossar

Das Glossar ist ambivalent ausgerichtet, zum einen für Chemiker, denen manche Definitionen aus der Bodenkunde fachfremd sind und zum anderen für Angehörige der Bodenkunde und anderer Disziplinen, denen einige Definitionen aus der Chemie fachfremd sind.

Accessibilität

bedeutet allgemein Zugänglichkeit und speziell in der Chemie die chemische Zugänglichkeit zu molekularen Strukturen, oft im Sinne sterischer Eigenschaften [50].

Actinomyceten:

Actinomyceten sind Bakterien, die wie Pilze ein Mycel bilden. Die Actinomyceten beteiligen sich an der Zersetzung und Humifizierung und verleihen den Böden den typischen Erdgeruch [10].

Adsorptionsisothermen:

Adsorptionsisothermen beschreiben den Quotienten aus adsorbierter Menge (Adsorbat) zur spezifischen Oberfläche des Adsorbens als Funktion der Konzentration der gelösten Menge (Adsorptiv) unter Gleichgewichtsbedingungen und bei konstanter Temperatur.

Aerob:

Aerob sind in Organismen ablaufende Prozesse, die molekularen Sauerstoff benötigen und verbrauchen [119].

Aerobier:

Aerobier sind Organismen (fast alle Tiere, die meisten Pilze und viele Bakterien), die molekularen Sauerstoff als terminalen Elektronen-Akzeptor für ihren Atmungsstoffwechsel benötigen. Mikroorganismen nehmen molekularen Sauerstoff nur gelöst aus wäßriger Phase auf, nicht aus der Gasphase. Obligate Aerobier können nur molekularen Sauerstoff veratmen und sind deshalb auf molekularen Sauerstoff angewiesen [37].

A<sub>n</sub>-Horizont

ist der mit Humus angereicherte und/oder an Mineralstoffen verarmte Mineralhorizont im Oberboden [10].

Alternativverfahren nach DIN 38402–71:2002-11

sind Analyseverfahren, die nur dann als Alternative zum vorgeschriebenen Referenzverfahren eingesetzt werden dürfen, wenn sie sich im Rahmen der gewählten statistischen Unsicherheit vom Referenzverfahren nicht unterscheiden (Gleichwertigkeit von Analyseverfahren) [3].

Anaerob:

Anaerob sind in Organismen ablaufende Prozesse, die unter Ausschluß von molekularem Sauerstoff verlaufen.

Anaerobier:

Für obligate Anaerobier (z.B. Bakterien, einige Pilze, endoparasitisch lebende wirbellose Tiere, wie Spulwürmer, Leberegel) ist molekularer Sauerstoff toxisch. Sie können nur in streng anoxischen Bereichen (Schlämmen, Sedimenten Tierdärmen) leben. Aerotolerante Anaerobier (meistens Lactobacillen) können molekularen Sauerstoff zwar nicht veratmen aber tolerieren. Fakultative Anaerobier (Enterobakterien, viele Hefen) können neben ihren in anoxischen Bereichen anaeroben Stoffwechsel in oxischen Bereichen auch aeroben Stoffwechsel führen [37].

Anoxisch:

Anoxisch ist ein Milieu ohne molekularen Sauerstoff

Assimilation

bedeutet Einbau von externen Stoffen durch Organismen

B-Horizont

bezeichnet die durch Einlagerung von Stoffen aus dem Oberboden in seiner ursprünglichen Zusammensetzung veränderte Bodenlage des Unterbodens [10].

Boden:

Böden sind nicht scharf abgrenzbare Naturkörper. Sie gehören als Grenzphänomen der Erdoberfläche an, in der sich Lithosphäre, Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre überlagern und durchdringen [120] (siehe auch Definition nach dem BBodSchG unter 9.2).

Bodenart:

Einteilung der Böden nach Körnungsklassen der mineralischen Bodenbestandteile. Die Einteilung erfolgt nach dem dominierenden Anteil einer Korngrößenfraktion:

Fraktion	Symbol	Durchmesser ( $\mu\text{m}$ )
Ton	T	< 2,0
Schluff	U	2,0 – 63
Sand	S	63 – 2000

Lehm enthält keinen dominierenden Anteil einer Körnungsklasse und nimmt eine Mittelstellung ein [120].

Bodenfremde Schadstoffe:

In dieser Arbeit werden die Schadstoffe als bodenfremde Schadstoffe bezeichnet, die nicht der lokalen natürlichen Bodengenese entstammen, sondern beispielsweise den Bergwerksabraumhalden (z. B. Schwermetalle), der industriellen Produktion und Verarbeitung (z. B. Xenobiotika wie polychlorierte Biphenyle und synthetische Pestizide) und den Kraftfahrzeugen (z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Mineralöle). Die Definition der bodenfremden Schadstoffe soll ihrer Abgrenzung zu lokalen bodenbürtigen Schadstoffen wie beispielsweise Mykotoxinen [10] oder geogen vorkommenden Schwermetallen [10] dienen.

Bodenfremde Stoffe:

Alle Stoffe im Boden, die nicht der lokalen natürlichen Bodengenese entstammen, werden in dieser Arbeit als bodenfremde Stoffe definiert. Bodenfremde Stoffe müssen nicht zwangsläufig Schadstoffe sein. Zu Meliorationszwecken Hochmoorböden zugeführter Kalk wird für Hochmoorböden bodenfremd aber kein Schadstoff im toxischen Sinne sein.

Bodenhorizonte:

Das Bodenprofil entwickelt sich aus bodenbildenden Prozessen. Diese führen zu einer Gliederung des Bodens in einer vertikalen Abfolge meist angenähert oberflächenparallel verlaufenden Schichten, die durch mehr oder weniger einheitliche Merkmale und Eigenschaften charakterisiert sind. Die einzelnen Schichten werden als Bodenhorizonte und durch Großbuchstaben (Hauptsymbole) bezeichnet. Den Großbuchstaben voran- oder nachgestellte Kleinbuchstaben (Zusatzsymbole) charakterisieren die Bodenhorizonte nach weiteren Merkmalen aus der Bodenkunde [3/10].

Bodentyp:

Zusammenfassung von Böden gleichen Entwicklungsstandes, bei denen Prozesse der Bodenentwicklung– durch bestimmte Faktorenkonstellation ausgelöst und gesteuert – übereinstimmende Bodenmerkmale und damit ähnliche Horizonte und Horizontkombinationen erzeugt haben [120].

## Chemisorption:

Ist charakterisiert durch eine chemische Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Der Übergang vom Adsorptiv zum Adsorbat erfolgt über Veränderungen der Elektronenzustände, meßbar über beispielsweise Infrarotspektroskopie und elektrische Leitfähigkeit. Die chemischen Bindungskräfte sind größer als  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Energien der Chemisorption können exotherm oder endotherm sein und sind sowohl vom Adsorptiv als auch vom Adsorbens abhängig. Die Desorption erfordert Aktivierungsenergie und ist nur unter extremen Reaktionsbedingungen wie hoher Temperatur oder chemischer Behandlung zu erreichen. Die chemische Natur der adsorbierten Moleküle kann sich über die Bindung mit dem Adsorbens derart verändern, daß nicht mehr die original adsorbierten Moleküle desorbieren können, sondern welche mit anderen molekularen Strukturen und anderen chemischen Eigenschaften. Die Desorption erfordert dann andere Aktivierungsenergien als die Adsorption. In diesem Sinne ist die Chemisorption irreversibel. Falls die Moleküle kovalent vom Adsorbens gebunden werden, können sie nur spezifische Bindungsplätze des Adsorbens besetzen und nur eine monomolekulare Schicht ausbilden. Weitere Adsorption kann nur auf der monomolekularen chemisorbierten Schicht als Physisorption erfolgen [99].

## Destruenten

sind Mikroorganismen, die zur eigenen Energienutzung organische Stoffe oxidieren.

## E-Horizont (Eluvial)

ist die durch Auswaschung an Huminstoffen, Ton, Eisen und Mangan verarmte Bodenlage des Oberbodens [10].

## Freundlich – Isotherme

beschreibt die Adsorption über eine Exponentialfunktion. Die Adsorptionsenthalpie ist von der Belegung abhängig. [100].

## Gleichwertigkeit von Analyseverfahren nach DIN 38402–71:2002-11

definiert die Eigenschaft zweier Analysenverfahren, Ergebnisse zu liefern, die sich im Rahmen der gewählten statistischen Unsicherheit nicht unterscheiden [3]

## Inkohlung:

Innerhalb geologischer Zeitskalen bildeten sich aus dem Material ehemaliger Moore und Moorwälder zuerst unter unvollständiger Wasserbedeckung und Sauerstoffmangel Torf (biochemische Inkohlung), bei fortschreitender Untergrundsenkung und weiterer Überlagerung mit Sand und Tonmassen und unter Ausschluß atmosphärischen Sauerstoffs Braunkohle und daraus Steinkohle und Anthrazit (geochemische Inkohlung). Steinkohle und Anthrazit entstehen nur bei erhöhter Temperatur, sonst verhardt der Prozeß im Braunkohlestadium. Inwieweit und in welcher Weise der Druck mitwirkt ist noch umstritten. Beim Durchlaufen der Durchgangsstadien Torf, Braunkohle, gasreiche Steinkohle, Magerkohle, Anthrazit werden die wasserstoffreichen organischen Verbindungen unter Methanabspaltung abgebaut, so daß mit fortschreitender Inkohlung eine Kohlenstoffanreicherung erfolgt. Die Hauptbestandteile der Steinkohlen sind stark kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe. Beim Übergang von Braunkohlen in das Steinkohlestadium werden die Huminstoffkontinuen zerstört. [101]

## Katabolismus

bedeutet durch Organismen erfolgreicher Abbau von höhermolekularen Stoffen in niedermolekulare Stoffe [119].

## Komplexe – Koordinationsverbindungen:

Komplexe sind chemische Verbindungen höherer Ordnung, die bisher in der deutschen Sprache als Koordinationsverbindungen bezeichnet wurden. Häufiger wird inzwischen die Bezeichnung Komplexverbindung verwendet, obwohl unter einem Komplex eine Vielzahl verschiedener Verbindungen höherer Ordnung verstanden werden kann. Für eine Koordinationsverbindung bzw. Komplexverbindung ist charakteristisch, daß ein oder mehrere Zentralatom(e) oder Zentralion(en) in der umgebenden ersten inneren Koordinationssphäre in regelmäßiger geometrischer Anordnung ein oder mehrere als Liganden bezeichnete neutrale Moleküle und/oder Ionen bindet (en) Der Komplex kann insgesamt als einheitliche Verbindung chemisch analytisch nachgewiesen werden [37].

## Langmuir–Isotherme:

Die Langmuir–Isotherme ist eine aus der Gaskinetik entwickelte (Hyperbel-) Funktion, die unter Gleichgewichtsbedingungen die Adsorption an einer vorgegebenen festen Anzahl von einheitlichen Adsorptionsplätzen (Adsorbens) beschreibt, die jeweils nur ein Teilchen adsorbieren können (Monoschichtadsorption). Es wird angenommen, daß zwischen den adsorbierten Teilchen keine Wechselwirkungen bestehen, die Enthalpie ist also unabhängig vom Bedeckungsgrad des Adsorbens [100].

## L-Horizont

ist die Bodenlage mit über 90 % (Masse) unzersetztem organischen Material (L von englisch litter, deutsch Spreu) [10].

## Lysimeter

ist ein mit Bodenmaterial befüllter oder ein in den Boden eingelassener zylindrischer Behälter mit einer Auffangvorrichtung für Sickerwässer am unteren Ende.

## Melanophlogit:

Melanophlogit ist ein Clathrat des Siliciumdioxids (Quarz), das in sizilianischen Schwefel-Ablagerungen sowie in Chvaletice/Böhmen gefunden oder künstlich erzeugt wird. In den polyedrischen Lücken der Clathrat-Struktur werden Schwefelatome und organische Verbindungen wie geradkettige Kohlenwasserstoffe eingebaut [37].

## Meßunsicherheit:

Die Meßunsicherheit ist das Maß der Genauigkeit (Gesamtfehler aus Zufallsfehlern (Streuung) und systematischen Fehlern) der Messung [118].

## Metabolismus:

bedeutet molekularer Umbau von Stoffen durch Organismen [119].

## Mineralisierung:

In der Biologie benutzter Begriff für den Abbau organischer Stoffe zu anorganischen durch Destruenten [119].

Modifiziertes Referenzverfahren nach DIN 38402–71:2002-11

definiert Referenzverfahren mit geringfügigen Änderungen (z. B. Änderungen der geforderten Volumina, Gerätedimensionen, Zeiten, Temperaturen o. ä). [3]

Mykorrhiza (Pilzwurzel):

Bei der Mykorrhiza handelt es sich um eine Symbiose zwischen höheren Pflanzen und Bodenpilzen. Die Pilzfäden infizieren die Wurzeln der höheren Pflanzen, bilden ein dichtes Geflecht und erschließen ein größeres Bodenvolumen. Damit ermöglichen sie der Pflanze eine bessere Nährstoffversorgung. Im Gegenzug erhalten die Pilze Kohlenhydrate von der höheren Pflanze [10].

O-Horizont

ist die auf dem Mineralboden aufliegende Bodenlage mit über 35 % (Masse) stark zersetztem organischen Material (O von organisch) [10].

Oxisch

ist ein Milieu unter molekularem Sauerstoff

Oxidasen

sind Enzyme, die Redox-Reaktionen mit Sauerstoff als Elektronenakzeptor bewirken [37].

Peroxidasen

sind Enzyme, die mit Hilfe von Wasserstoffperoxid verschiedene Elektronendonatoren oxidieren. Zum Beispiel katalysieren sie die Oxidation von Phenolen wie Coniferylalkohol zu Lignin [37].

Physisorption:

Sie ist ein generelles Phänomen und erscheint immer an der Grenzfläche zwischen fester und fluider Phase. Es werden zwischen den Elektronenzuständen von Adsorbat und Adsorbens nur minimale Wechselwirkungen über langreichweitige Kräfte (z. B. van der Waals-Kräfte) erreicht. Physisorption ist reversibel. Die adsorbierten Teilchen schwingen in einer relativ flachen Potentialmulde und können allein durch Eigenschwingung das Adsorbens verlassen, adsorbierte Moleküle sind chemisch identisch mit denen in der fluiden Phase, sie ändern sich weder mit der Adsorption noch mit der Desorption. Die Bindungsenergien zwischen adsorbierten Molekülen und Adsorbens liegen im Bereich der Kondensationsenergie der Moleküle ( $< 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sind nur abhängig vom Adsorptiv. Die Adsorptionenthalpie ist immer exotherm. Die Physisorption erfordert keine Aktivierungsenergie und ist ein schneller Prozess, Transportprozesse (z. B. in Mikroporen) können die Physisorption verlangsamen. Unter geeigneten Temperaturen und Drücken ist Mehrschichtenadsorption möglich [99].

Podsol

ist ein Boden mit einem im Oberboden vorhandenen aschgrauen Bleichhorizont (Eluvial-Horizont), dessen Humus, Eisen, Mangan und Aluminium unter kühlfeuchten und sauren Bedingungen ausgewaschen und als B-Horizont (Orterde oder Ortstein) verlagert und verfestigt sind. Der hellgraue Bleichhorizont war für den Boden namensgebend. Podsol kommt aus der russischen Sprache und bedeutet ‚Asche-Boden‘ [10].

## Quenchen

Ist ein aus der englischen Sprache (quench = löschen) übernommener und in der Photochemie und Spektroskopie verwendeter Begriff für die Lumineszenzlöschung durch eine chemische Verbindung oder eine Verunreinigung, den Quencher oder Löscher [39].

Referenzverfahren nach DIN 38402–71:2002-11:

Das Referenzverfahren ist ein durch eine Vorschrift (z.B. Gesetz, Verordnung usw.) definiertes Analyseverfahren und liegt in der Regel als Standardverfahren (genormtes Verfahren) vor. Modifiziertes Referenzverfahren ist ein Referenzverfahren mit geringfügigen Änderungen (z. B. Änderungen der geforderten Volumina, Gerätedimensionen, Zeiten, Temperaturen o. ä). [3]

(Regenwurm) Mull:

Mull ist eine Humusform in nährstoffreichen biotisch aktiven Böden. Anfallende leicht abbaubare Vegetationsrückstände werden rasch zersetzt, humifiziert und von der Bodenfauna (z. B. Regenwurm) mit mineralischen Bestandteilen des Bodens zum Bodengefüge aufgebaut [120].

Rhizosphäre:

Die Pflanzenwurzel ist direkt mit ihrer Rhizosphäre umgeben, die relativ zu ihrer Umgebung mit  $[H]^+$ ,  $[HCO_3]^-$ , Pflanzenexsudat und Mikroorganismen angereichert und an Pflanzennährstoffen abgereichert ist. Die Rhizosphäre ist der direkte biotische und chemische Interaktionsraum der Pflanzenwurzel, der sie im Millimeterbereich bis zu einigen Zentimetern umgeben kann. In der Rhizosphäre wird durch die Aktivität der Mikroorganismen die Mineralisierungsgeschwindigkeit organischer Stoffe auf etwa das Vierfache relativ zur Umgebung gesteigert [20]. So können auch bis dahin eingeschlossene Schadstoffe wieder freigesetzt werden.

Richtiger Wert:

Der richtige Wert dient für Vergleichszwecke und soll diesbezüglich eine vernachlässigbare Abweichung vom wahren Wert haben. Der richtige Wert ist ein Näherungswert für den wahren Wert [117].

Schadstoffe:

In dieser Arbeit werden Schadstoffe nach der Begriffsbestimmung der BBodSchV verstanden:

*Schadstoffe:*

*Stoffe und Zubereitungen, die auf Grund ihrer Gesundheitsschädlichkeit, ihrer Langlebigkeit oder Bioverfügbarkeit im Boden oder aufgrund anderer Eigenschaften und ihrer Konzentration geeignet sind, den Boden in seinen Funktionen zu schädigen oder sonstige Gefahren hervorzurufen; (§ 2 Ziffer 6 BBodSchV) [2]*

Schätzwert:

Der Schätzwert ist der Näherungswert des unbekanntem wahren Wertes. Als Maß der Näherung ist die Angabe der dazu gehörenden Meßunsicherheit zwingend [118].

Sequestration, trapped substances:

In der angelsächsischen Literatur wird der Begriff Sequestration für den molekularen Einschluß von Fremdstoffen (trapped substances) benutzt.

Vergleichsverfahren nach (DIN 38402-71:2002-11)

sind Alternativverfahren oder modifizierte Referenzverfahren [3].

Wahrer Wert:

Die Ermittlung und Messung einer Größe unterliegt unvermeidlichen Einflüssen, die zwangsläufig zu Meßabweichungen führen, die es nicht ermöglichen, den wahren Wert der gesuchten Größe zu erhalten. Der wahre Wert kann nicht exakt, sondern nur näherungsweise erhalten werden. Der wahre Wert selbst bleibt unbekannt [118].

Xenobiotika:

Anthropogene Stoffe, die in der Evolution bisher nicht aufgetreten sind und fremd für Organismen sind [119].

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.	Die chemische Bodenanalyse auf organische Schadstoffe als fehlerbehaftete Arbeits- und Informationskette (Punktierte Markierung: Gegenstand der vorliegenden Arbeit) .....	5
Abb. 2.	Der Boden und seine Bestandteile (graue Unterlegung: Gegenstand der vorliegenden Arbeit) .....	9
Abb. 3.	Startreaktion für synthetische Huminstoffe [12].....	11
Abb. 4.	Radikalische Startreaktionen im Boden [11].....	13
Abb. 5.	Huminstoff – Trennungsoperationen [11] .....	26
Abb. 6.	Huminstoff-Struktur nach Kleinhempel [48] als Beispiel für deren molekulares „Struktur dickicht“ .....	27
Abb. 7.	Modellstruktur nach Haworth [49].....	28
Abb. 8.	Strukturmuster eines Huminstoffsystems nach Ziechmann [12] .....	29
Abb. 9.	Biogene funktionelle Gruppen der Huminstoffe [11].....	30
Abb. 10.	Vorschlag: Huminstoff als ein offenes und permanent kohärentdynamisches heterogenes Kontinuum zu den anderen Bestandteilen des Bodens (Erklärung: graue Unterlegung: Huminstoffkontinuum, punktierte Linien: analytisch nichtfaßbare Stoffgrenzen, sondern Kontinuum, dunkle Pfeile: Stoffaustausch über Stoff- und Reaktionskontinuum, durchgezogene Linie: Stoffgrenze zum Kontinuum, helle Pfeile: kein Stoffaustausch über Stoff- und Reaktionskontinuum (siehe zum Vergleich Abb. 2).....	37
Abb. 11.	Anilinreaktion mit Huminstoffen chinoider Struktur [11].....	41
Abb. 12.	Die Bindung verschiedener Pestizide am Bodenmaterial, bestimmt als nichtextrahierbares <sup>14</sup> C [76].....	42
Abb. 13.	Zunahme des Anteils nichtextrahierbarer <sup>14</sup> C Methabenzthiazuron - Rückstände (MBT) 40 Tage nach einmaliger Gabe verschiedener Massen Maisstroh [78].....	43
Abb. 14.	Zunahme des Anteils nichtextrahierbarer <sup>14</sup> C Methabenzthiazuron-Rückstände (MBT) im Boden mit ansteigender Temperatur [78] .....	44
Abb. 15.	Abhängigkeit nichtextrahierbarer <sup>14</sup> C-Triazinrückstände im Boden von der Lichteinstrahlung (24 Stunden Bestrahlung mit sonnenlichtähnlichem Spektrum einer Wärmestrahlung filternden Xenon-Lampe) [77] .....	44
Abb. 16.	Nichtextrahierbare Rückstände von [Phenyl-U- <sup>14</sup> C] Anilazin im Boden gemessen in % der eingesetzten <sup>14</sup> C-Aktivität in Abhängigkeit von der Zeit ..	46
Abb. 17.	Modellvorstellung über PAK-Einschlüsse in Huminstoffen von Engebretson und Wandruszka [98] und Marschner [113].....	48

Abb. 18. Vorschlag: Huminstoff als ein offenes und permanent kohärentdynamisches heterogenes Kontinuum zu den anderen Bestandteilen des Bodens und zu bodenfremden (Schad-)stoffen Erklärung: graue Unterlegung: Huminstoffkontinuum, punktierte Linien: analytisch nichtfaßbare Stoffgrenzen, sondern Kontinuum, dunkle Pfeile: Stoffaustausch über Stoff- und Reaktionskontinuum, durchgezogene Linie: Stoffgrenze zum Kontinuum, helle Pfeile: kein Stoffaustausch über Stoff- und Reaktionskontinuum (siehe zum Vergleich Abb. 2 und Abb. 10)..... 49

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz – BBodSchG). Bundesgesetzblatt Jahrgang 1998 Teil I Nr. 16 S. 502 pp, Bonn, 24. März (1998)
- [2] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Bundesgesetzblatt Jahrgang 1999 Teil I Nr.36, S. 1554 pp, Bonn, 16. Juli 1999
- [3] Handbuch der Bodenuntersuchung, Deutsches Institut für Normung e. V. (Hrsg), Beuth Verlag GmbH, Berlin (2004), Wiley – VCH, Weinheim (2004)
- [4] Harms, W., Ermittlung des Belastungszustandes kontaminierter Böden über die Bestimmung von Summenparametern für bodenfremde Substanzgruppen, Diplomarbeit im Studiengang Chemie des Fachbereichs Biologie/Chemie der Universität Bremen (1987)
- [5] Harms, W., Ein flexibel und differenzierend einsetzbares System verschiedener Typen von Stoffkonzentrationen im Boden als Instrumentarium für die individuelle Erfassung und Abgrenzung von Schadstoffbelastungen im Boden. – ein Alternativkonzept zu den starren Grenzwertlisten. In: Ökorhiza Weihenstephaner Umwelttage an der Technischen Universität München – Weihenstephan. 97-100 (1990)
- [6] Harms, W., The impact assessment of soil pollution – an alternative conception for the rigid schedules of limits. In: International Symposium Environmental Impact Assessment Situations and Perspectives in Europe. 345-348, patron editore Genua Bologna (1992)
- [7] Harms, W., Environmental and risk assessment of substance concentrations in soils. In: Industrial and Third World Environmental Assessment: The Urgent Transition to Sustainability. An International Congress to be held at The World Bank. Washington D.C., U.S.A., 13 (1992)
- [8] Harms, W., Assessing of soil pollution – an alternative conception to the rigid schedules of limits. In: Integrated Soil and Sediment Research: A Basis for Proper Protection. Organ. by the Commission European Communities and The Netherlands Integrated Soil Research Programme. 91- 92, Eijsackers, H., J., P., and Hamers, T. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993)
- [9] Bewertungskriterien für die Folgenutzung eines Altstandortes am Beispiel des Sanierungsfalles Nordhorn POVEL, UBA Forschungsbericht 32/89 (1989)

- [10] Scheffer, F. und Schachtschabel, P., Lehrbuch der Bodenkunde, 15. neu bearb. und erw. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin (2002)
- [11] Ziechmann, W., Huminstoffe, Verlag Chemie, Weinheim (1980)
- [12] Ziechmann, W., Huminstoffe und ihre Wirkungen, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg (1996)
- [13] Stevenson, F. J., Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Wiley-Interscience, New York (1982)
- [14] Christman, R., F. and Gjessing, E., T., (Eds.): Aquatic and Terrestrial Humic Materials, Ann Arbor, Michigan 48106 (1983)
- [15] Liebezeit, G., Distribution of dissolved humic compounds in the southern North Sea. Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg **65**, 153-162 (1988)
- [16] Fooker, U., Huminsäuren in Oberflächensedimenten der Nordsee – Indikatoren für terrestrischen Eintrag? Diss., Fachb. Chemie d. Carl von Ossietzky Univ. (1999)
- [17] Filip, Z. et al., Comparison of Salt Marsh Humic Acid with Humic-Like Substances from the Indigenous Plant Species *Spartina Alterniflora* (Loisel). The Science of the Total Environment **71**, 157-172 (1988)
- [18] Ghabbour, E., A. et al., Isolation of humic acid from the brown alga *Pilayella littoralis*. J. of Appl. Phycology **6**, 459-468 (1994)
- [19] Kickuth, R., Huminstoffe – ihre Chemie und Ökochemie. Chemie für Labor und Betrieb **23**, Nr. 11, S. 481-486 (1972)
- [20] Gisi, U., Bodenökologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1997)
- [21] Rex, R., W., Electron Paramagnetic Resonance Studies of Stable Free Radicals in Lignins and Humic Acids. Nature **188**, 1185-1186 (1960)
- [22] Steelink, C. and Tollin, G., Stable free radicals in soil humic acid. Biochim. Biophys. Acta **59**, 25-34 (1962)
- [23] Cheshire, M., V. and Mc Phail, D., B., Hyperfine splitting in the electron spin resonance solution spectra of humic substances. Europ. J. Soil Sci. **47**, 205-213 (1996)
- [24] Haider, K., Der Einfluß von Bodenparametern auf den Abbau von Pflanzenschutzmitteln. In: Pflanzenschutzmittel und Boden, Berichte über Landwirtschaft, Sonderheft 198, 81-92, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (Hrsg.), Verlag Paul Parey 1985
- [25] Haider, K., Von der toten organischen Substanz zum Humus. Z. Pflanzenernähr. Bodenk **162**, 363-371 (1999)
- [26] Okruszko, H. In: Soil Forming Process in Drained Peatland. Proc. Internat. Peat Congress, Vol. 1, 189-197 (1968) zitiert in [27]
- [27] Göttlich, K. (Hrsg.), Moor- und Torfkunde. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1990)
- [28] Filip, Z. et al., Abbau von Huminstoffen durch Bodenorganismen – eine Übersicht, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. **161**, 605-612 (1998)
- [29] Keller, G., Über die Eignung nordwestdeutscher Böden für die Erdbestattung. Z. deutsch. geol. Ges. **115**, 609-616 (1963)

- [30] Schraps, W., G., Bodenkundliche Untersuchungen für die Anlage von Begräbnisplätzen. Z. deutsch. geol. Ges. **122**, 81-87 (1970)
- [31] Büchi, H. und Willmann, I., Verdachtsfläche Friedhof: Umweltgefährdung durch Leichenzersetzung? Wasser & Boden **54**, 11, 20-24 (2002)
- [32] Fiedler, S. et al., Bildung der sogenannten Fettwachsleichen in redoximorphen Nekrosolen – Beispiel St. Georgen. Wasser & Boden **54**, 11, 8-11 (2002)
- [33] Jenny, H., The Soil Resource., Ecologic. Stud. **37**, Springer, New York (1980)
- [34] Anderson, D., W. et al., Particle Size Fractions and Their Use in Studies of Soil Organic Matter (I). Soil Sci. Soc. Am. J. **45**, 767-772 (1981)
- [35] Ziechmann, W. und Müller-Wegener, U., Bodenchemie. Wissenschaftsverlag Mannheim (1990)
- [36] Tadjepisheh, N., Die Analyse der Struktur natürlicher tonorganischer Komplexe. Dissertation, Clausthal (1983)
- [37] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0. Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1995)
- [39] Pure Appl. Chem. **40**, 477–491 (1974)
- [40] Staudinger, H., Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **59**, 3019 (1926) zitiert in [122]
- [41] Hoffmann, M., Krömer, H. und Kuhn, R., Polymeranalytik I und II, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1977)
- [42] Schulten, H.-R. and Schnitzer, M., Letters to the Editor: Comments on ‚Von der toten organischen Substanz zum Humus‘ by K. Haider. J. Plant. Nutr. Soil Sci. **163**, 123-126 (2000)
- [43] Haider, K. and Schulten, H.-R., Pyrolysis Field Ionization Mass Spectrometry of Lignins, Soil Humic Compounds and Whole Soil. J. Anal. Appl. Pyrolysis **8**, 317-331 (1985)
- [44] Hempfling, R. et al., Einfluß landwirtschaftlicher Bewirtschaftung auf die organische Bodensubstanz: Identifizierung molekularer Untereinheiten durch Pyrolyse – Massenspektrometrie. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. **59**, I, 575-580 (1989)
- [45] Schulten, H.-R. and Schnitzer, M., Three-Dimensional Models for Humic Acids and Soil Organic Matter., Naturwissenschaften **82**, 487-498 (1995)
- [46] Schulten, H.-R., The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. Fresenius J. Anal. Chem. **351**, 62-73 (1995)
- [47] Schnitzer, M., Bedeutung der organischen Bodensubstanz für die Bodenbildung, Transportprozesse in Böden und die Bodenstruktur. In: Berichte über Landwirtschaft. 206. Sonderheft: Bodennutzung und Bodenfruchtbarkeit Humushaushalt. **4**, 63-81, Verlag Parey, Hamburg (1992)
- [48] Kleinhempel, D., Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes, Albrecht Thaer Archiv **14**, 3-14 (1970), zitiert in [53]
- [49] Haworth, R., D., The Chemical Nature of Humic Acids. Soil Sci. **111**, 71-79 (1971), zitiert in [16]

- [50] Phillip, B. und Reinisch, G., Die Grundlagen der makromolekularen Chemie. Berlin (1964)
- [51] Piccolo, A. et al., Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. *Eur. J. Soil Sci.* **47**, 319-328 (1996)
- [52] Beyer, L., Synopsis: The chemical composition of soil organic matter in classical compound fractions and in bulk samples – a review. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **159**, 527-539 (1996)
- [53] Bracewell, J., M. et al., The characterization and validity of structural hypothesis. In: *Humic substances and their role in the environment.* 151-164, F. H. Frimmel and R. F. Christman (Eds.), Wiley & Sons, New York (1988)
- [54] Sorge, C., M. et al., Molecular-Chemical Characterization of Organic Matter in Whole Soils and Particle-Size Fractions of Spodosols by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry. *Soil Sci.* **158**, 3, 189-203 (1994)
- [55] Kögel-Knabner, I., Biodegradation and Humification Processes in Forest Soils In: *Soil Biochemistry.* **8**, 101-135, Jean-Marc Bollag a. G. Strotzky (Eds.), Marcel Dekker, New York (1993)
- [56] Khairy, A., H. und Ziechmann, W., Die Veränderung von Huminsäuren in alkalischer Lösung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **144**, 407-422 (1981)
- [57] Waksman, S. A., *Humus.* Williams a. Wilkins, Baltimore (1939), zitiert in [11]
- [58] Baldock, J., A. and Skjemstad, J., O., Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry* **31**, 697-710 (2000)
- [59] Kögel-Knabner, I., Analytical approaches for characterizing soil organic matter. *Organic Geochemistry* **31**, 609-625 (2000)
- [60] Wershaw, R., L., Model for Humus in Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 5, 814-816 (1993)
- [61] Kinchesh, P. et al., <sup>13</sup>C-NMR studies of organic matter in whole soils: I. Quantitation possibilities. *Eur. J. Soil Sci.* **46**, 125-138 (1995)
- [62] Fründ, R. et al. Recent advances in spectroscopic characterization of soil humic substances and their ecological relevance. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **157**, 175-186 (1994)
- [63] Kiem, R. et al., Refractory organic carbon in C-depleted arable soils, as studied by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and carbohydrate analysis. *Organic Geochemistry* **31**, 655-668 (2000)
- [64] Hedges, J., I. et al. The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. *Org. Geochem.* **31**, 945-958 (2000)
- [65] Kan, A., T. et al., Adsorption/Desorption Hysteresis in Organic Pollutant and Soil/Sediment Interaction. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 5, 859-867 (1994)
- [66] Führ, F. et al., Bedeutung der gebundenen Rückstände. 106-116, In: siehe [24]
- [67] Führ, F., Non-extractable pesticide residues in soil. In: *Pesticide Science and Biotechnology.* 381-389, R. Greenhalgh and T. R. Roberts (Eds.), Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1987)

- [68] Burauel, P. and Führ, F., Long-Term Fate of Organic Chemicals in Lysimeter Experiments and the Role of the Bound Residue Fraction. In: Humic Substances and Chemical Contaminants. 289-302, C. E. Clapp et al (Eds.), Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison WI (2001)
- [69] Bailey, G., W. et al., Predicting Chemical Reactivity of Humic Substances for Minerals and Xenobiotics. 41-72, In: siehe [68],
- [70] Calvet, R., Adsorption – Desorption Phenomena. In: Interactions between Herbicides and the Soil. 1-30, R. J. Hance (Ed.), Academic Press London (1980)
- [71] Grover, R., Adsorption and desorption of trifluralin, triallate, and diallate by various adsorbents, *Weed Sci.* **22**, 405-408 (1974) zitiert in [62]
- [72] Dunigan, E., P. and MacIntosh, T., Atrazin–soil organic matter interaction, *Weed Sci.* **19**, 297-282 (1971) zitiert in [62]
- [73] Stevenson, F., J., Organic matter reactions involving pesticides. *Soil Sci.* 180-207 (1976)
- [74] Ziechmann, W., Über die Elektronen-Donator- und Acceptor-Eigenschaften von Huminstoffen. *Geoderma*, 111-131 (1972)
- [75] Doll, T. E. a. Frimmel, F. H., Interaction between natural organic matter (NOM) and polycyclic aromatic compounds (PAC) - comparison of fluorescence quenching and solid phase micro extraktion (SPME). *Fresenius J. Anal. Chem.* **364**, 313 -319 (1999)
- [76] Guth, J., A., Chemical structure of crop protection products and formation on non-extractable radioactivity in soil. In: Pesticide Bound Residues in Soil. Report 2, 109-112, Senate Commission for the Assessment of Chemicals Used in Agriculture (Ed.) Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [77] Guth, J., The Study of Transformations. 123-157, In: siehe [70]
- [78] Printz, H. et al., The effect of organic amendment on metabolization of methabenzthiazuron and formation of bound residues. 112-116, In: siehe [76]
- [79] Pütz, T. et al., Active ingredient concentrations in soil solutions of an orthic luvisol after preemergence application of (phenyl-U-<sup>14</sup>C)methabenzthiazuron to winter wheat. 153-160, In: siehe [76]
- [80] Mittelstaedt, W. and Führ, F., Residue formation in soil after repeated application of anilazine and bioavallability of the benzene ring carbon, 138-144, In: siehe [76]
- [81] Pestemer, W., Herbiziddynamik im Boden. 69-80, In: siehe [24]
- [82] Roberts, T., R., IUPAC Reports on Pesticides (17) Non-Extractable Pesticide Residues in Soils and Plants. *Pure and Appl. Chem.* **56**, 7, 945-956 (1984)
- [83] Helling, C., S., Dinitroaniline herbicide bound residues in soils. In: Bound and Conjugated Pesticide Residues. 366-367, Kaufmann, D., D. et al. (Eds), *Amerc. Chem. Soc. Symp. Ser.* **29**, (1976)
- [84] Spiteller, M., Fate and ecological significance of pesticide residues in soil and plant. 161-165, In: siehe [76]
- [85] Hayes, M., B., H., Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry, *Residue Review* **32**, 131-174 (1970)

- [86] Pawlitzki, K., Remobilization of plant-bound 2,4-dichlorophenol by earthworms and succeeding crops. 127-132, In: siehe [76]
- [87] Khan, S. U., Pesticides in soil environment (Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5). Elsevier Sci. Pub. Com. Amsterdam, Oxford (1980)
- [88] Steinwandter, H., Universal 5-min On-Line Method for Extracting and Isolating Pesticide Residues and Industrial Chemicals. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **322**, 752-754 (1985)
- [89] Schuller, D. and Harms, W. , Impact assessment of student training in the field of environmental sciences. *Fresenius J. Anal. Chem.* **347**, 35-36 (1993)
- [90] Müller-Wegener, U., Wechselwirkung zwischen Phenolen und Huminstoffen, Dissertation, Göttingen (1976)
- [91] Ogner, G. and Schnitzer, M., The occurrence of alkanes in fulvic acid, a soil humic fraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 921-928 (1970)
- [92] Kuhnt, G., Long-term Fate of Pesticides in Soil. In: Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessments of Delayed and Non-Linear Responses. 123-135, W. Salomons and W. Stigliani (Eds.), Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [93] Förstner, U., Non-linear Release of Metals from Aquatic Sediments, 247-306, In: siehe [92]
- [94] Salomons, W. Long-term Strategies for Handling Contaminated Sites and Large-scale Areas, 1-30, In: siehe [92]
- [95] Jonsson, B. et al., Chernobyl radioactivity persists in fish. *Nature* **400**, 477 (1999)
- [96] Heemken, O., P. et al., Comparison of Accelerated Solvent Extraction and Supercritical Fluid Extraktion with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification Extraktions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter. *Anal. Chem.* **69**, 2171-2180 (1997)
- [97] Wais, A., Silylation of humic substance bound residues – A new extraction technique, 78-86, In: siehe [76]
- [98] Engebretson, R., R. and Wandruszka von, R., Microorganization in Dissolved Humic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1934-1941 (1994)
- [99] International Union of Pure and Applied Chemistry, Manuals of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, App.II, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I, 583-588, Butterworths, London (1971)
- [100] Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units Appendix II Part II: Heterogeneous Catalysis. *Pure Appl. Chem.* **46**, 71–90 (1976)
- [101] Murawski, H., Geologisches Wörterbuch. Ferdinand Enke Verlag (1972)
- [102] Alexander, M., Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. *Environ. Sci. a. Technol.* **34**, 20: 4259 – 4266 (2000)
- [103] Haider, K., Problems Related to the Humification Processes in Soils of Temperate Climates. In: Soil Biochemistry. Vol. 7, pp. 55, G. Stotzky and J.-M. Bollag (Eds.), Marcel Dekker, Inc. (1992)

- [104] Pütz, Th. et al., Refractory Organic Substances Derived from Organic Amendments in Soil – Formation, Translocation, and Interaction with Xenobiotics. 435-445, In: siehe [111]
- [105] Klaus, U. et al., Interaction of aquatic dissolved organic matter with amitrole: The nature of the bound residues, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **26**, 311-317 (1998)
- [106] Spiteller, M. et al., Analysis of the Binding of Amitrol and Anilazine to Aquatic and Terrestrial Refractory Organic Substances. 446-474, In: siehe [111]
- [107] Filip, Z. and Alberts, J.,J., Humic Substances Isolated from *Spartina Alterniflora* (Loisel) following Long-Term Decomposition in Sea Water. *The Science of the Total Environment*, **83**, 273-285 (1989)
- [108] Alberts, J., J. et al., Elemental composition, stable carbon isotope ratios and spectrophotometric properties of humic substances occurring in a salt marsh estuary. *Organic Geochemistry* **12**, 5, 455- 467 (1988)
- [109] Ertel, J., R. and Hedges, J., I., Bulk chemical and spectroscopic properties of marine and terrestrial humic acids, melanoidins and catecholbased synthetic polymers. 143-162, In: siehe [14]
- [110] Ertel, J., R. and Hedges, J., I., Sources of sedimentary humic substances: Vascular plant debris. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2097-2107 (1985)
- [111] Refractory Organic Substances in the Environment. F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun, K.G. Heumann et al. (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [112] Hassink, J. et al., Relationships between habitable pore space, soil biota and mineralization rates in grassland soils. *Soil Biol. Biochem.* **25**, 47-55 (1993)
- [113] Marschner, B., Sorption von polyzyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) im Boden. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **162**, 1-14 (1999)
- [114] Bolton, H., Jr. et al. Microbial ecology of the rhizosphere. In: *Soil Microbial Ecology*. 27-63, F. B. Metting Jr. (Ed.), Marcel Dekker, New York (1993)
- [115] Ziechmann, W., Evolution of Structural Models from Consideration of Physical and Chemical Properties. 113-132, In: siehe [53]
- [116] Stewart, D., K., R. et al., Long Term Persistence of Parathion in Soil, *Nature* **229**, 47 (1971)
- [117] Kromidas, St., Validierung in der Analytik, Wiley – VCH Weinheim, New York (1999)
- [118] Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, Beuth Verlag, Köln (1995)
- [119] Cypionka, H., Grundlagen der Mikrobiologie, 2. überarbeit. und erw. Aufl. – Berlin, Springer-Verlag (2003)
- [120] Schroeder, D., Bodenkunde in Stichworten, Verlag Hirt (1983)
- [121] Steinwandter, H., Contributions to residue analysis in soils. I. Comments on pesticide extraktion. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327**, 309-311 (1987)
- [122] Vollmert, B., Grundriss der Makromolekularen Chemie. **I**, E. Vollmert-Verlag Karlsruhe (1979)

## 9 Anhang

### **9.1 Auszüge aus Anhang 1 und Anhang 2 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)**

Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Bundesgesetzblatt Jahrgang 1999 Teil I Nr.36, S. 1554 pp, Bonn, 16. Juli 1999

#### Anhang 1

Anforderungen an die Probennahme, Analytik und Qualitätssicherung bei der Untersuchung

#### 3.1.2 Extraktion, Elution

##### Extraktion organischer Schadstoffe

Die Bestimmung des Gehaltes an organischen Schadstoffen zum Vergleich der Schadstoffaufnahme auf dem Wirkungspfad Boden - Mensch mit den Werten nach Anhang 2 Nummer 1.2 sowie hinsichtlich der Vorsorgewerte nach Anhang 2 Nummer 4.2 erfolgt aus den in Nummer 3.1.3, Tabelle 5 angegebenen Bodenextrakten. Sollen andere Verfahren angewendet werden, ist dies zu begründen und nachzuweisen, daß deren Ergebnisse mit den Ergebnissen der oben angegebenen Verfahren gleichwertig oder vergleichbar sind.

#### 3.1.3 Analysenverfahren

##### Böden, Bodenmaterial und sonstige Materialien

Die Analyse von Böden, Bodenmaterial und gegebenenfalls von sonstigen Materialien ist nach den in den Tabellen 3 bis 5 aufgeführten Untersuchungsverfahren auszuführen.

Sollen unter Nennung der Gründe andere Verfahren angewendet werden, ist nachzuweisen und zu dokumentieren, daß deren Ergebnisse mit den Ergebnissen der in den Tabellen 3 bis 5 angegebenen Verfahren gleichwertig oder vergleichbar sind. Inwieweit einzelne Verfahren insbesondere auch unter den unter Nummer 4.2 genannten Gesichtspunkten anwendbar sind, ist im Einzelfall zu prüfen. Die Schadstoffgehalte sind auf Trockenmasse (105 0 C) zu beziehen. Sie müssen in der gleichen Einheit wie die entsprechenden Prüf-, Maßnahmen- und Vorsorgewerte in Anhang 2 angegeben werden.

Tabelle 5:		Analyse organischer Schadstoffgehalte
Untersuchungsparameter	Verfahrenshinweise	Methode
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK): 16 PAK (EPA) Benzo(a)pyren	1) Soxhlet-Extraktion mit Toluol, chromatographisches Clean-up; Quantifizierung mittels GC-MS* 2) Extraktion mit Tetrahydrofuran oder Acetonitril; Quantifizierung mittels HPLC-UV/DAD/F* 3) Extraktion mit Aceton, Zugeben von Petrolether, Entfernung des Acetons, chromatographische Reinigung des Petroletherextraktes, Aufnahme in Acetonitril; Quantifizierung mittels HPLC-UV/DAD/F 4) Extraktion mit einem Wasser/Aceton/Petrolether-Gemisch in Gegenwart von NaCl; Quantifizierung mittels GC-MS oder HPLC-UV/DAD/F	Merkblatt Nr. 1 des LUA-NRW, 1994* Merkblatt Nr. 1 des LUA - NRW, 1994* E DIN ISO 13877: 06.95 VDLUFA-Methodenbuch, Band VII; Handbuch Altlasten Bd. 7, LfU HE
Hexachlorbenzol	Extraktion mit Aceton/Cyclohexan-Gemisch oder Aceton/Petrolether, ggf. chromatographische Reinigung nach Entfernen des Acetons; Quantifizierung mittels GC-ECD oder GC-MS	E DIN ISO 10382: 02.98
Pentachlorphenol	Soxhlet-Extraktion mit Heptan oder Aceton/Heptan (50:50); Derivatisierung mit Essigsäureanhydrid; Quantifizierung mittels GC-ECD oder GC-MS	E DIN ISO 14154: 10.97
Aldrin, DDT, HCH- Gemisch	1) Extraktion mit Petrolether oder Aceton/Petrolether-Gemisch, chromatographische Reinigung; Quantifizierung mittels GC-ECD oder GC-MS* 2) Extraktion mit Wasser/Aceton/ Petrolether-Gemisch; Quantifizierung mittels GC-ECD oder GC-MS	E DIN ISO 10382: 02.98* VDLUFA-Methodenbuch, Band VII
Polychlorierte Biphenyle (PCB): 6 PCB-Kongenere (Nr. 28, 52, 101,138, 153, 180 nach Ballschmiter)	1) Extraktion mit Heptan oder Aceton/Petrolether, chromatographische Reinigung; Quantifizierung mittels GC-ECD (GC-MS möglich) 2) Soxhlet-Extraktion mit Heptan, Hexan oder Pentan, chromatographische Reinigung an AgNO <sub>3</sub> / Kieselgelsäule; Quantifizierung mittels GC-ECD (GC-MS möglich) 3) Extraktion mit einem Wasser/Aceton/Petrolether-Gemisch in Gegenwart von NaCl; Quantifizierung mittels GC-ECD (GC-MS möglich)	E DIN ISO 10382: 02.98 DIN 38414-20: 01.96 VDLUFA-Methodenbuch, Band VII
Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane	Soxhlet-Extraktion gefriergetrockneter Proben mit Toluol, chromatographische Reinigung; Quantifizierung mittels GC-MS	nach Klärschlammverordnung unter Beachtung von DIN 384141-24: 04.98, VDI-Richtlinie 3499, Blatt1: 03.90

## Anhang 2

### Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte

1.4 Prüfwerte nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes für die direkte Aufnahme von Schadstoffen auf Kinderspielflächen, in Wohngebieten, Park- und Freizeitanlagen und Industrie- und Gewerbegrundstücken (in mg/kg Trockenmasse, Feinboden, Analytik nach Anhang 1)

Prüfwerte [mg/kg TM]				
Stoff	Kinderspiel- flächen	Wohn- gebiete	Park- u. Freizeitanlagen	Industrie- und Gewerbegrundstücke
Benzo(a)pyren	2	4	10	12

2.2 Prüf- und Maßnahmenwerte nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 1 und 2 des Bundes-Bodenschutzgesetzes für den Schadstoffübergang Boden - Nutzpflanze auf Ackerbauflächen und in Nutzgärten im Hinblick auf die Pflanzenqualität (in mg/kg Trockenmasse, Feinboden, Analytik nach Anhang 1)

Ackerbau, Nutzgarten			
Stoff	Methode1)	Prüfwert	Maßnahmenwert
Benzo(a)pyren	---	1	---

4.2 Vorsorgewerte für organische Stoffe (in mg/kg Trockenmasse, Feinboden)

Böden	Polychlorierte Biphenyle (PCB6)	Benzo (a)pyren	Polycycl. Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK16)
Humusgehalt > 8 %	0,1	1	10
Humusgehalt ≤ 8 %	0,05	0,3	3

## **9.2 Auszüge aus dem Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)**

### § 2 Begriffsbestimmungen

(1) Boden im Sinne dieses Gesetzes ist die obere Schicht der Erdkruste, soweit sie Träger der in Absatz 2 genannten Bodenfunktionen ist, einschließlich der flüssigen Bestandteile (Bodenlösung) und der gasförmigen Bestandteile (Bodenluft), ohne Grundwasser und Gewässerbetten.

(2) Der Boden erfüllt im Sinne dieses Gesetzes

#### 1. natürliche Funktionen als

- a) Lebensgrundlage und Lebensraum für Menschen, Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen,
- b) Bestandteil des Naturhaushalts, insbesondere mit seinen Wasser- und Nährstoffkreisläufen,
- c) Abbau-, Ausgleichs- und Aufbaumedium für stoffliche Einwirkungen auf, Grund der Filter-, Puffer- und Stoffumwandlungseigenschaften, insbesondere auch zum Schutz des Grundwassers,

#### 2. Funktionen als Archiv der Natur- und Kulturgeschichte sowie

#### 3. Nutzungsfunktionen als

- a) Rohstofflagerstätte,
- b) Fläche für Siedlung und Erholung,
- c) Standort für die land- und forstwirtschaftliche Nutzung,
- d) Standort für sonstige wirtschaftliche und öffentliche Nutzungen, Verkehr, Ver- und Entsorgung.

### § 8 Werte und Anforderungen

*1. Werte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt (Prüfwerte),*

*2. Werte für Einwirkungen oder Belastungen, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der jeweiligen Bodennutzung in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen erforderlich sind (Maßnahmenwerte), (§ 8 Abs.1 Satz 2 Nr.1 und Nr.2 BBodSchG) [1]*

*1. Bodenwerte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten in der Regel davon auszugehen ist, daß die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht (Vorsorgewerte), (§8 Abs 2 Satz 1 Ziffer 1 BBodSchG) [1]*

### **9.3 In dieser Arbeit zitierte Normen und Vorschriften**

Vornorm DIN V ENV ISO 13530 1999

Richtlinie zu analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik

E DIN ISO 10382: 02.98

Bodenbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Organopestiziden (OCP)

E DIN ISO 14507: 02.96

Bodenbeschaffenheit - Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden

E DIN ISO 14154: 10.97

Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen in Böden - Gaschromatographisches Verfahren

DIN 38414 - 24: 04.98

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 24: Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF)

EN DIN ISO 13877: 06.95

Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie- (HPLC) Verfahren

DIN 38402–71:2002-11

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Teil 71: Gleichwertigkeit von zwei Analysenverfahren aufgrund des Vergleiches von Analyseergebnissen und deren statistische Auswertung

DIN 1319 - 3: 05.96

Grundlagen der Meßtechnik - Teil 3: Auswertung von Messungen einer Meßgröße, Meßunsicherheit

DIN 1319 - 4: 12.85

Grundbegriffe der Meßtechnik; Behandlung von Unsicherheiten bei der Auswertung von Messungen

Bestimmung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich

Handbuch Altlasten Band 7, Analysenverfahren - Fachgremium Altlastenanalytik - Teil 1  
Hrsg.: Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden (1998)

Bestimmung ausgewählter PCB-Einzelkomponenten und chlorierter Kohlenwasserstoffe in Böden, Klärschlämmen und Komposten

Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA): Methodenbuch, Band VII Umweltanalytik, VDLUFA-Verlag Darmstadt 1996

## 10 Publikationen und Vorträge

Harms, W., Ein flexibel und differenzierend einsetzbares System verschiedener Typen von Stoffkonzentrationen im Boden als Instrumentarium für die individuelle Erfassung und Abgrenzung von Schadstoffbelastungen im Boden. – ein Alternativkonzept zu den starren Grenzwertlisten. In: Ökorhiza Weihenstephaner Umwelttage an der Technischen Universität München – Weihenstephan. 97-100 (1990)

Harms, W., The impact assessment of soil pollution – an alternative conception for the rigid schedules of limits. In: International Symposium Environmental Impact Assessment Situations and Perspectives in Europe. 345-348, patron editore Bologna (1992)

Harms, W., Environmental and risk assessment of substance concentrations in soils. In: Industrial and Third World Environmental Assessment: The Urgent Transition to Sustainability. An International Congress to be held at The World Bank Washington D.C. U.S.A., 13 (1992)

Harms, W., Assessing of soil pollution – an alternative conception to the rigid schedules of limits. In: Integrated Soil and Sediment Research: A Basis for Proper Protection. Organ. by the Commission European Communities and The Netherlands Integrated Soil Research Programme. 91- 92, Eijsackers, H., J., P. and Hamers, T. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1993)

Schuller, D. and Harms, W., Impact assessment of student training in the field of environmental sciences. Fresenius J. Anal. Chem. **347**, 35 - 36 (1993)

Harms, W., Evaluation of Heavy Metals on the Example of the German Law for Soil Protection. Vortrag am 23. Juni 2000 an der Universität Lodz, Fakultät für Technische Chemie und Umweltschutz

## 11 Lebenslauf

22. Mai 1950	geboren in Bohlswarfe, Gemeinde Schortens, deutsche Staatsangehörigkeit
1957	Einschulung in die Grundschule Schortens
1961	Wechsel zur Realschule Wittmund
1966	Realschulabschluß
1966 – 1969	Ausbildung zum Beruf des Chemielaboranten bei den Farbwerken Hoechst AG, Frankfurt-Höchst
1970	Berufstätigkeit als Chemielaborant, Unilever-Forschungslaboratorium, Hamburg
1970/71	Wintersemester, Immatrikulation an der Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, Fachbereich Chemie-Nuklearchemie  Zwischenzeitliche Unterbrechung des Studiums für die Berufstätigkeit als Chemielaborant in der Kernforschungsanlage Jülich
1978	Fachhochschulabschluß zum graduierten Chemieingenieur, Graduarungsarbeit: Bestimmung von Lithiumisotopenverhältnissen mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie
1978 – 1979	Berufstätigkeit als Chemieingenieur in der Kernforschungsanlage Jülich
1979/1980	Wintersemester, Immatrikulation an der Universität Bremen, Studiengang Chemie
1988	Universitätsabschluß zum Diplom – Chemiker, Diplomarbeit: Ermittlung des Belastungszustandes kontaminierter Böden über die Bestimmung von Summenparametern für bodenfremde Substanzgruppen
1987 – 1991	Berufstätigkeit als Chemieingenieur an der Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie
1989/1990	Wintersemester, Zulassung zur Promotion an der Universität Oldenburg, Studiengang Chemie
1992 – 1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in Forschung und Lehre an der Universität Oldenburg (physikalische Chemie, analytische Chemie, Ökochemie)
2004	Antrag auf Eröffnung des Promotionsverfahrens

## 12 Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die Arbeit selbständig verfaßt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den

Walter Harms