

Aus dem Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung I  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

Untersuchungen zur Sanierbarkeit HCH-kontaminierter  
Ackerböden

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. agr.) im  
Fachbereich Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und  
Umweltmanagement.

Vorgelegt von

Dipl. Chem. Dirk Zimmermann aus Karben  
Gießen 2008



1. Gutachter:

Prof. Dr. R. Marquard

2. Gutachter:

Prof. Dr. S. Gäth



## Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>V</b>
<b>Physikalische Größen, Konstanten, Umrechnungen</b>	<b>VI</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XII</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Literaturübersicht</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Altlastenproblematik in Deutschland</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Chemische Präparate als Pflanzenschutzmittel</b>	<b>5</b>
2.2.1 Historische Entwicklung der Schädlingsbekämpfung	6
2.2.2 Einteilung der Pflanzenschutzmittel	7
<b>2.3 Organochlorinsektizide</b>	<b>10</b>
2.3.1 Historische Entwicklung	10
2.3.2 Einsatz von Organochlorinsektiziden in der Landwirtschaft	12
<b>2.4 Hexachlorcyclohexan</b>	<b>14</b>
2.4.1 Entdeckung, Produktion und Verwendung	14
2.4.2 Altlastenproblematik durch Abfallisomere des HCH	20
2.4.3 Stoffeigenschaften des $\beta$ -Hexachlorcyclohexans	23
2.4.4 Verhalten von Hexachlorcyclohexan in der Umwelt	27
2.4.5 Wirkungen von Hexachlorcyclohexan auf verschiedene Organismen	29
2.4.5.1 Aufnahme und Metabolismus	29
2.4.5.2 Bioakkumulation	32
2.4.5.3 Toxizität	34
2.4.6 Hexachlorcyclohexan in Boden und Grundwasser	37
2.4.6.1 Mobilität, Volatilität	39
2.4.6.2 Gebundene Rückstände	42
2.4.6.3 Persistenz von Hexachlorcyclohexan	43
2.4.6.4 Abbau von Hexachlorcyclohexan	44
2.4.6.4.1 Abiotischer Abbau	44
2.4.6.4.2 Biotischer Abbau (Biodegradation)	47
<b>2.5 Verfahren zur Sicherung und Sanierung kontaminierter Standorte</b>	<b>52</b>
2.5.1 Ex-situ Verfahren (off- und on-site Verfahren)	54
2.5.2 In-situ-Verfahren	55
2.5.2.1 Chemisch-Physikalische Verfahren	57
2.5.2.2 Biologische Verfahren	58
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>62</b>
<b>3.1 Standortbeschreibung der mit HCH kontaminierten Ackerflächen</b>	<b>62</b>
<b>3.2 Laborexperimente</b>	<b>63</b>
<b>3.2 Laborexperimente</b>	<b>64</b>

3.2.1	Untersuchung des kontaminierten Bodens _____	64
3.2.2	Versuche zur Eliminierung von HCH durch chemische Reduktion mittels Zinkpulver, Eisenpulver, Natriumsulfid und Natriumdithionit _____	66
3.2.3	Versuche zur Eliminierung von HCH unter anaeroben und aeroben Bedingungen nach Substratzugabe _____	69
3.2.3.1	Anaerobe HCH-Eliminierung bei konstanter Feuchte in Abhängigkeit von der Inkubationstemperatur und der Substratzugabe _____	70
3.2.3.2	Eliminierung von HCH in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Durchlüftung des Bodens durch Bearbeitung _____	70
3.2.3.3	Eliminierung von HCH nach Zugabe von Kalk und Substraten	71
3.2.3.4	Eliminierung von HCH durch Zugabe von Branntkalk (CaO) _____	72
3.2.3.5	Eliminierung von HCH durch Zugabe von Calciumhydroxid [Ca(OH) <sub>2</sub> ] _____	73
3.2.3.6	Nachweis des mikrobiellen Abbaus unter anaeroben Bedingungen _____	74
3.2.4	Untersuchungen zum Abbau von $\beta$ -HCH in Boden und Faulschlamm unter Einsatz von radioaktiv markiertem <sup>14</sup> C- $\beta$ -HCH _____	74
3.2.5	Untersuchungsmethoden im Rahmen der Inkubationsversuche _____	76
3.2.5.1	Bestimmung der Bodenatmung (nach KNACKMUSS, 1998 und DIN E 19737) _____	76
3.2.5.2	Bestimmung der Faulgasbildung von Klärschlamm (nach DIN 38414 Teil 8, 1985) _____	77
3.2.5.3	Gasanalyse mit dem Orsat-Gasanalysator _____	78
3.2.5.4	Verbrennung von Methan zur Vorbereitung der <sup>14</sup> C-Analyse _____	80
3.2.5.5	Huminstofffraktionierung _____	81
3.2.5.6	Bestimmung von <sup>14</sup> C mittels Flüssigszintillationsmessung _____	82
3.2.5.7	Bestimmung von <sup>14</sup> C-haltigen Stoffen mittels Autoradiografie _____	83
3.2.5.8	Extraktion von Feststoffen zur gaschromatographischen Bestimmung _____	85
3.2.6	Bestimmung der Atmungsaktivität des Testbodens im Langzeitversuch _____	85
3.2.7	Nachweis des Verbleibs an <sup>14</sup> C- $\beta$ -HCH beim aeroben Abbau _____	87
3.2.8	Untersuchungen zur Eliminierung von $\beta$ -HCH unter anoxischen Bedingungen im Testboden _____	88
3.2.9	Untersuchungen zur Eliminierung von $\beta$ -HCH unter anaeroben Bedingungen im Faulschlamm _____	90
<b>3.3</b>	<b>Gefäßversuche _____</b>	<b>94</b>
<b>3.4</b>	<b>Feldexperimente _____</b>	<b>97</b>
3.4.1	Beschreibung des Versuchsfeldes und Darstellung der Versuchsvarianten _____	97
3.4.2	Durchführung von Rammkernsondierungen zur Ermittlung eines vertikalen HCH-Konzentrationsprofils _____	98

3.4.3 Versuchsansätze zum Abbau von HCH unter anaeroben Bedingungen und Substratzugabe im Freiland _____	99
3.4.4 Entzug von HCH durch Pflanzen _____	102
<b>3.5 Statistische Auswertung _____</b>	<b>104</b>
<b>4 Ergebnisse _____</b>	<b>106</b>
<b>4.1 Laborexperimente _____</b>	<b>106</b>
4.1.1 Eliminierung von HCH durch Zugabe von Reduktionsmitteln _____	106
4.1.1.1 Zugabe von Zinkpulver _____	107
4.1.1.2 Zugabe von Eisenpulver _____	109
4.1.1.3 Zugabe von Natriumsulfid _____	111
4.1.1.4 Zugabe von Natriumdithionit _____	112
4.1.2 Versuche zur Eliminierung von HCH unter anaeroben und aeroben Bedingungen nach Substratzugabe (Melasse und Vinasse) _____	114
4.1.3 Eliminierung von $\beta$ -HCH in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Durchlüftung des Bodens _____	118
4.1.4 Eliminierung von $\beta$ -HCH nach Zugabe von Substrat und Kalk _____	119
4.1.5 Eliminierung von $\beta$ -HCH nach Zugabe von Calciumhydroxid _____	122
4.1.6 Nachweis des mikrobiellen Abbaus von $\beta$ -HCH unter anaeroben Bedingungen _____	123
4.1.7 Untersuchungen zum Abbau von $\beta$ -HCH in Boden und Faulschlamm mit radioaktiv markiertem $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH _____	124
4.1.7.1 Bestimmung der Atmungsaktivität des Testbodens im Langzeitversuch _____	124
4.1.7.2 Nachweis des Verbleibs von markiertem $\beta$ -HCH beim aeroben Abbau _____	127
4.1.7.3 Untersuchungen zur Eliminierung von $\beta$ -HCH unter anoxischen Bedingungen im Testboden _____	129
4.1.7.4 Untersuchungen zur Eliminierung von $\beta$ -HCH unter anaeroben Bedingungen in Faulschlamm _____	132
<b>4.2 Gefäßexperimente _____</b>	<b>135</b>
4.2.1 Gehalte an $\beta$ -HCH in oberirdischem Pflanzenmaterial und Wurzeln und daraus resultierende Entzüge _____	135
<b>4.3 Feldexperimente _____</b>	<b>138</b>
4.3.1 Ausgangssituation – HCH-Gehalte des Bodens _____	138
4.3.2 Eliminierung von HCH unter anaeroben Bedingungen und Substratzugabe _____	139
4.3.3 Entzug von HCH durch Pflanzen: Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen und Borretsch _____	140
4.3.4 Entzug von HCH durch Aufwüchse an Weißem Gänsefuß ( <i>Chenopodium album</i> ) _____	143
4.3.5 Durchführung von Rammkernsondierungen zur Ermittlung eines vertikalen HCH-Konzentrationsprofils _____	145

<b>5 Diskussion</b>	<b>147</b>
<b>5.1 Laborexperimente zum Abbau von HCH durch Zusatz von Reduktionsmitteln</b>	<b>148</b>
<b>5.2 Laborexperimente zum Abbau von HCH unter anaeroben Bedingungen und Zusätzen von Substrat (Melasse und Vinasse)</b>	<b>149</b>
<b>5.3 Untersuchungen zum Abbaumechanismus von <math>\beta</math>-HCH durch Einsatz von radioaktiv markiertem <math>\beta</math>-HCH (<math>^{14}\text{C}</math>-<math>\beta</math>-HCH)</b>	<b>150</b>
<b>5.4 Gefäßversuche mit vier Pflanzenarten</b>	<b>150</b>
<b>5.5 Feldversuche</b>	<b>152</b>
5.5.1 Versuch zur HCH-Abbaubeschleunigung: Schaffung anaerober Bedingungen und Substratzugabe	153
5.5.2 $\beta$ -HCH-Entzüge im Freiland	153
5.5.3 Prüfung der vertikalen Verlagerung von $\beta$ -HCH	153
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>155</b>
<b>7 Summary</b>	<b>157</b>
<b>8 Literaturverzeichnis</b>	<b>159</b>
<b>9 Anhang</b>	<b>184</b>
<b>A 1 - Altlastensituation in Deutschland</b>	<b>184</b>
<b>A 2 - Gesetze, Regelungen, Grenzwerte und Empfehlungen</b>	<b>188</b>
A 2.1 Regelungen in der Bundesrepublik	189
A 2.1.1 Pflanzenschutzrecht im engeren Sinne	189
A 2.1.2 Pflanzenschutzrecht im weiteren Sinne	191
A 2.2 Europaweite Regelungen	193
A 2.3 Empfehlungen und Grenzwerte	195
<b>A 3 - Abbauraten im Laborexperiment</b>	<b>200</b>
<b>A 4 - Faulgasanalysen (<math>^{14}\text{C}</math>-Messungen)</b>	<b>201</b>
<b>A 5 - Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch</b>	<b>206</b>
<b>A 6 - <math>\beta</math>-HCH-Gehalte der Versuchspflanzen im Gefäßversuch</b>	<b>209</b>
<b>A 7 - Ergebnisse der Bodenuntersuchungen aus Rammkernsondierungen</b>	<b>214</b>
<b>Danksagung</b>	<b>215</b>

## **Abkürzungs- und Symbolverzeichnis**

---

BA	Bodenatmung [in mg O <sub>2</sub> /(kg·d)]
∅	Durchmesser
d	Schichtdicke (in μm, mm oder cm)
dpm	Desintegrations per minute (radioaktive Zerfälle pro Minute)
dps	Desintegrations per second (radioaktive Zerfälle pro Sekunde)
DLU	Digital light units
h	Stunden
H	Höhe
F[%]	Feuchte (Wassergehalt) in % (allgemein)
F[%] <sub>Bf</sub>	Feuchte (Wassergehalt) des feuchten Bodens in %
F[%] <sub>WKmax</sub>	Feuchte (Wassergehalt) des feuchten Bodens in % im wasser- gesättigtem Zustand (WK <sub>max</sub> = 100 %)
GV[% TS]	Glühverlust in % Trockensubstanz
LM	Lebendmasse
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
m <sub>Bf</sub>	Masse des feuchten Bodens in [g]
m <sub>G</sub>	Masse des Gefäßes in [g]
m <sub>G+Ff</sub>	Masse des Gefäßes mit feuchtem Feststoff in [g]
m <sub>G+Ft</sub>	Masse des Gefäßes mit trockenem Feststoff in [g]
m <sub>nG</sub>	Masse der Probe und des Tiegels in [g] nach dem Glühen
m <sub>vG</sub>	Masse der Probe und des Tiegels in [g] vor dem Glühen
m <sub>T</sub>	Masse des leeren Tiegels in [g]
Δm <sub>WS</sub>	Notwendiger Wasserzusatz (positives Vorzeichen) oder Was- serverlust (negatives Vorzeichen) um die gewünschte Wasser- sättigung zu erreichen.
min	Minute(n)
OS	Organische Substanz
p <sub>Mess</sub>	Druck [in bar] eines Gases bestimmt bei Umgebungsbedingun- gen
r	Radius
RZB	Relative Zentrifugalbeschleunigung [x-fache von g]
t	Zeit (z.B. Reaktions- oder Inkubationszeit in [min], [h] oder [Ta- ge])

---

## Fortsetzung Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\Delta t$	Zeitraum ([min], [h] oder [Tage])
T	Temperatur [in K], 0 °K (Kelvin) = - 273,16 °C
$T_{\text{Mess}}$	Temperatur [in K] eines Gases oder Gasgemisches bestimmt bei Umgebungsbedingungen
$T_{\text{VG}}$	Temperatur [in K] eines Gases oder Gasgemisches bei der Verbrennung
TS [%]	Trockensubstanzanteil in %
$V_{293\text{ K}}$	Volumen eines Gases oder Gasgemisches bei 293 K
$V_{\text{fr}}$	freies Gasvolumen (im Prüfansatz zur manometrischen Bestimmung der Bodenatmung)
$V_{\text{Mess}}$	Volumen eines Gases oder Gasgemisches bestimmt bei Umgebungsbedingungen
$V_{\text{norm}}$	Volumen eines Gases oder Gasgemisches bezogen auf Normbedingungen (273,15 K und 1,013 bar)
$V_{\text{VG}}$	Volumen von Verbrennungsgasen bei der Verbrennungstemperatur $T_{\text{VG}}$
$WK_{\text{max}}$	maximale Wasserkapazität
WS	Wassersättigung (in % der maximalen Wasserkapazität, $WK_{\text{max}}$ )

**Physikalische Größen, Konstanten, Umrechnungen**

Bq	Becquerel; 1 Bq = 1 dps; 1 dpm = 60 Bq 1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq
g	Erdbeschleunigungskonstante: $9,81 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-2}$
$M_{\text{R}}(\text{O}_2)$	Relative Molekülmasse des Sauerstoffs: $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
p	Druck: 1 bar = 1000 mbar = $100000 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 100 \text{ J} \cdot \text{L}^{-3}$ ; 1 mbar = $0,1 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$
R	Allgemeine Gaskonstante: $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bzw. $83,14 \text{ L} \cdot \text{mbar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 1:	Entwicklung der HCH-Gehalte in der Umgebung des Werkes Gernsheim der Fa. Merck in den Jahren 1980 - 1994	2
Tab. 2:	Wirkungstypen der Pflanzenschutzmittel	8
Tab. 3:	Angaben über die jährliche Produktionsmenge an b-HCH in technischem HCH nach SETHUNANTHAN et al., 1982	15
Tab. 4:	Geschätzter jährlicher Verbrauch an a- und g-HCH in den USA, in Kanada und in Mexico – Vergleich zwischen 1980 und 1990 nach DE MARCH et al., 1998	16
Tab. 5:	Übersicht über die Anwendungsgebiete des technischen HCH bzw. Lindan nach DE BRUIN (1979)	20
Tab. 6:	Schätzungen der in Deutschland eingesetzten b-HCH-Mengen [t] in folgenden Anwendungsbereichen nach IRPTC (1983) und DFG (1982)	22
Tab. 7:	Zusammensetzung des technischen Hexachlorcyclohexans nach Angaben verschiedener Autoren (z.B. Römpp, 1995)	24
Tab. 8:	Zusammensetzung des angereicherten Hexachlorcyclohexans nach DE BRUIN, 1979	24
Tab. 9:	Chemische Identität des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (technisches HCH) (z.B. Römpp, 1995)	25
Tab. 10:	Identität des b-Hexachlorcyclohexan	25
Tab. 11:	Daten zur Mobilität des b-Hexachlorcyclohexan nach versch. Quellen (s.u.)	26
Tab. 12:	Halbwertszeiten der HCH-Isomere im menschlichen Körper	30
Tab. 13:	Biokonzentrationsfaktoren für b-HCH	33
Tab. 14:	Rangordnung für die akute Neurotoxizität, unter Zugrundelegung der Hirnkonzentration (in mg/g) bei Eintritt der aufgeführten neurotoxischen Effekte (DFG, 1982; ANONYMUS, 1993)	35
Tab. 15:	„No effect levels“ bei Ratten aus Ergebnissen mehrerer Versuchsreihen nach HOFFMANN (1983)	35
Tab. 16:	Isomerenverhältnisse von technischem HCH und Deponiematerial (DFG, 1982)	38
Tab. 17:	Experiment zum anaeroben Abbau von b-HCH nach Substratzugabe	70
Tab. 18:	Experiment zur Eliminierung von b-HCH bei unterschiedlichem Wassergehalt und unterschiedlicher Durchlüftung der Ansätze	71

Tab. 19:	Experiment-Plan zur Untersuchung der HCH-Eliminierung durch Kalk- und Substratzugabe unter aeroben / anaeroben Wechselbedingungen _____	72
Tab. 20:	Eliminierung von HCH durch Zugabe von Branntkalk _____	73
Tab. 21:	Ansätze der Bodenbehandlung mit 3-%iger Calciumhydroxidlösung; Inkubation bei Raumtemperatur _	73
Tab. 22:	Versuchsansätze zum Nachweis des mikrobiellen Abbaus von HCH unter anaeroben Bedingungen _____	74
Tab. 23:	Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Abbauversuche von <sup>14</sup> C-b-HCH mit Klärschlamm _____	91
Tab. 24:	Konzentration der HCH-Isomere (mg / kg TS) im Ausgangsboden der Gefäßversuche _____	94
Tab. 25:	Aufstellung der Düngegaben _____	95
Tab. 26:	Parzellierung des Versuchsfeldes _____	97
Tab. 27:	Substratzusätze pro Parzelle von 25 m <sup>2</sup> _____	101
Tab. 28:	Kenndaten des Versuchsbodens: _____	106
Tab. 29:	Kontrollansätze _____	107
Tab. 30:	Reduktion von HCH mit Zinkpulver _____	108
Tab. 31:	Reduktion von HCH mit Eisenpulver _____	109
Tab. 32:	Reduktion von HCH mit Natriumsulfid _____	111
Tab. 33:	Reduktion von HCH mit Natriumdithionit _____	113
Tab. 34:	Abnahme der b-HCH-Konzentration (mg/kg Boden) unter anaeroben Bedingungen im Laborexperiment (Versuchsansatz 1) _____	114
Tab. 35:	Abbauraten von b-HCH unter anaeroben Bedingungen und Zugabe von Melasse und Vinasse _____	115
Tab. 36:	Abbauraten von b-HCH unter anaeroben Bedingungen und Zugabe von Melasse und Vinasse _____	116
Tab. 37:	Abbauraten von b-HCH unter aeroben (mit Belüftung) und anaeroben (ohne Belüftung) Bedingungen sowie unterschiedlichen Wassergehalten _____	118
Tab. 38:	Abnahme des b-HCH-Gehaltes nach Zugabe unterschiedlicher Mengen (0 – 270 g) Branntkalk _____	121
Tab. 39:	Eliminierung von b-HCH durch Bodenbehandlung mit Ca(OH) <sub>2</sub> _____	122
Tab. 40:	Abnahme des b-HCH-Gehaltes unter anaeroben Bedingungen im Vergleich zu mit Chloroform vergifteten Ansätzen (7.3 und 7.4) _____	123
Tab. 41:	Ermittlung der Grundatmung mit 30 und 200 g Boden _____	125
Tab. 42:	Ermittlung der substratinduzierten Atmung nach Acetonzusatz mit 30 g Boden _____	125

Tab. 43:	Ermittlung der substratinduzierten Atmung nach Acetonzusatz mit 200 g Boden _____	125
Tab. 44:	Aerober Abbau von HCH – Untersuchung der Natronlauge auf ihren Gehalt an Radioaktivität ( $^{14}\text{CO}_2$ ) _____	127
Tab. 45:	Aerober Abbau und alkalische Eliminierung von HCH – Untersuchung der Acetonextrakte auf ihren Gehalt an Radioaktivität _____	128
Tab. 46:	Messergebnisse der Radioaktivitätsbestimmungen der Acetonextrakte der beiden Prüfansätze mit Boden _____	129
Tab. 47:	Messergebnisse der Autoradiografie der Huminstofffraktionen der Bodenproben _____	131
Tab. 48:	Zusammenfassung der Ergebnisse der Faulgasanalysen.	133
Tab. 49:	Messergebnisse der Autoradiografie der Huminstofffraktionen der Faulschlammproben _____	134
Tab. 50:	Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßexperiment (Mittelwerte aus 6 Wiederholungen, Angaben in g/Gefäß) _____	135
Tab. 51:	b-HCH-Gehalte und Entzüge der Versuchspflanzen im Gefäßexperiment (Mittelwerte aus 6 Wiederholungen) _____	136
Tab. 52:	Kalkulierte $\beta$ -HCH-Entzüge pro ha, berechnet über Entzüge pro Gefäß und über Gehalte und mittlere Pflanzenerträge _____	137
Tab. 53:	Durchschnittliche HCH-Konzentrationen zu Beginn der Experimente _____	138
Tab. 54:	Konzentrationen an b-HCH im Boden nach Substratzugabe _____	139
Tab. 55:	Erträge der Versuchspflanzen im Feldexperiment _____	142
Tab. 56:	$\beta$ -HCH-Gehalte in der Trockenmasse und errechnete Entzüge pro ha anhand der Erträge _____	143
Tab. 57:	Entzugsraten für b-HCH mit der Pflanze "Weißer Gänsefuß" _____	144
Tab. 58:	$\beta$ -HCH-Gehalte in verschiedenen Bodenschichten (Mittelwerte aus 4 Messungen) _____	145
Tab. A 1.1:	Zusammenstellung des Umweltbundesamtes zur Altlastensituation in der Bundesrepublik Deutschland. Stand August 2005. _____	184
Tab. A 2.1:	Wichtige gesetzliche Vorschriften für den Bereich des Pflanzenschutzes _____	188
Tab. A 2.2:	HCH-Höchstmengen nach Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung _____	190
Tab. A 2.3:	Nutzungs- und schutzgutbezogene Bodenprüfwerte für HCH-Isomeren-gemische _____	196
Tab. A 2.4:	Niederländische Richtwerte für Boden _____	197

<b>Tab. A 2.5:</b>	<b>MAK-Werte für HCH in der Bundesrepublik Deutschland_</b>	<b>197</b>
<b>Tab. A 2.6:</b>	<b>ADI-Werte und duldbare Konzentrationen für HCH-Rückstände (HAPKE, 1983)</b>	<b>198</b>
<b>Tab. A 2.7:</b>	<b>Duldbare HCH-Konzentrationen im Fettanteil der Frauenmilch</b>	<b>198</b>
<b>Tab. A 2.8:</b>	<b>In Muttermilch (Fettanteil) ermittelten HCH-Konzentrationen</b>	<b>198</b>
<b>Tab. A 3.1:</b>	<b>Abbauraten von b-HCH unter anaerobem Bedingungen in gekalkten Ansätzen (Inkubationstemperatur 20° C; ½ WK<sub>max</sub>); Versuch 4.1.4</b>	<b>200</b>
<b>Tab. A 4.1:</b>	<b><sup>14</sup>C-b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>)</b>	<b>201</b>
<b>Tab. A 4.2:</b>	<b><sup>14</sup>C-b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>)</b>	<b>201</b>
<b>Tab. A 4.3:</b>	<b><sup>14</sup>C-b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>)</b>	<b>202</b>
<b>Tab. A 4.4:</b>	<b><sup>14</sup>C-b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>)</b>	<b>202</b>
<b>Tab. A 4.5:</b>	<b><sup>14</sup>C-b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>)</b>	<b>203</b>
<b>Tab. A 4.6:</b>	<b>Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 1, 75. Tag</b>	<b>203</b>
<b>Tab. A 4.7:</b>	<b>Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 2, 75. Tag</b>	<b>203</b>
<b>Tab. A 4.8:</b>	<b>Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 1, 82. Tag</b>	<b>204</b>
<b>Tab. A 4.9:</b>	<b>Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 2, 82. Tag</b>	<b>204</b>
<b>Tab. A 4.10:</b>	<b>Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 1, 118. Tag</b>	<b>204</b>
<b>Tab. A 4.11:</b>	<b>Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 2, 118. Tag</b>	<b>205</b>
<b>Tab. A 5.1:</b>	<b>Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch (1. Ernte)</b>	<b>206</b>
<b>Tab. A 5.2:</b>	<b>Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch (2. Ernte)</b>	<b>207</b>
<b>Tab. A 5.3:</b>	<b>Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch (1. und 2. Ernte)</b>	<b>208</b>
<b>Tab. A 6.1:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge der Sonnenblumen im Gefäßversuch (1. Ernte)</b>	<b>209</b>
<b>Tab. A 6.2:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge der Lupinen im Gefäßversuch (1. Ernte)</b>	<b>209</b>
<b>Tab. A 6.3:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge des Buchweizen im Gefäßversuch (1. Ernte)</b>	<b>210</b>

<b>Tab. A 6.4:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge des Borretsch im Gefäßversuch (1. Ernte)</b>	<b>210</b>
<b>Tab. A 6.5:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge der Sonnenblumen im Gefäßversuch (2. Ernte)</b>	<b>211</b>
<b>Tab. A 6.6:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge der Lupinen im Gefäßversuch (2. Ernte)</b>	<b>211</b>
<b>Tab. A 6.7:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge des Buchweizen im Gefäßversuch (2. Ernte)</b>	<b>212</b>
<b>Tab. A 6.8:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge des Borretsch im Gefäßversuch (2. Ernte)</b>	<b>212</b>
<b>Tab. A 6.9:</b>	<b>b-HCH-Gehalte und Entzüge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch (1. und 2. Ernte)</b>	<b>213</b>
<b>Tab. A 7.1:</b>	<b>Ergebnisse der Bodenuntersuchungen aus Rammkernsondierungen zur Ermittlung eines vertikalen HCH-Profiles</b>	<b>214</b>

**Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1:	Abbauwege des gamma-HCH nach (ENGST et al., 1978) _____	31
Abb. 2:	Schematische Darstellung des Pestizid-Verhaltens in Böden und Gewässern (DFG, 1982) _____	38
Abb. 3:	Lage des Versuchsfeldes zur Durchführung der Freilandexperimente _____	63
Abb. 4:	Darstellung der zeitlichen Trennung der einzelnen HCH-Isomere mittels Gaschromatographie _____	66
Abb. 5:	Schematische Darstellung des Untersuchungsplans zur <sup>14</sup> C-Abbau-Untersuchung _____	75
Abb. 6:	Darstellung des Prüfansatzes zur Bestimmung der Bodenatmung _____	77
Abb. 7:	Eudiometer zur Bestimmung der Faulgasbildung _____	78
Abb. 8:	Schematische Darstellung des Orsat-Gasanalytators (vereinfacht) _____	79
Abb. 9:	Schematische Darstellung der Apparatur zur Methanverbrennung _____	80
Abb. 10:	Schema der Huminstoff-fraktionierung aus Boden bzw. Klärschlamm (vereinfacht, nach SCHALLER, 1988). Details sind im Text beschrieben. _____	82
Abb. 11:	Autoradiografie von Präparaten _____	83
Abb. 12:	Ergebnisse einer Kalibrierung des Phospho-Imagers Cyclone (Packard, USA) mit <sup>14</sup> C-Flächenstandards _____	84
Abb. 13:	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Bodenatmung _____	86
Abb. 14:	Mitscherlichgefäße mit Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen und Borretsch _____	95
Abb. 15:	Mitscherlichgefäße mit Sonnenblumen _____	96
Abb. 16:	Lage der Parzellen auf dem Versuchsfeld _____	98
Abb. 17:	Niederbringen der Bohrung mit Sonde DN 50 _____	99
Abb. 18:	Transport der Vinasse-Lösung - 1000 L Ansatz _____	100
Abb. 19:	Aufbringen von Vinasse-Lösung auf Parzelle A11 des Versuchsfeldes _____	100
Abb. 20:	Abdecken der Parzellen mit Silofolie _____	101
Abb. 21:	Ackerboden unter der Silofolie (nach ca. 1 Monat) _____	102
Abb. 22:	Bepflanzungsplan _____	103
Abb. 23:	b-HCH-Gehalte nach Behandlung von kontaminiertem Boden mit Zinkpulver bei 20° C (cyan) und bei 80° C (weiß) im Vergleich zum Mittelwert der Kontrollen (Tab. 30; rot) _____	108

<b>Abb. 24:</b>	<b>b-HCH-Gehalte nach Behandlung (1, 7 und 14 Tage) von kontaminiertem Boden mit Eisenpulver bei 20° C (cyan) und bei 80° C (grün) im Vergleich zum Mittelwert der Kontrollen (Tab. 31; rot)</b>	<b>110</b>
<b>Abb. 25:</b>	<b>b-HCH-Gehalte nach Behandlung von kontaminiertem Boden mit Natriumsulfid bei 20° C (cyan) und bei 80° C (grün) im Vergleich zum Mittelwert der Kontrollen (Tab. 32; rot)</b>	<b>111</b>
<b>Abb. 26:</b>	<b>b-HCH-Gehalte nach Behandlung von kontaminiertem Boden mit Natriumdithionit bei 20° C (cyan) und bei 80° C (grün, blau, pink, gelb) im Vergleich zum Mittelwert der Kontrollen (Tab. 33; rot)</b>	<b>113</b>
<b>Abb. 27:</b>	<b>Anaerober Abbau von b-HCH in Abhängigkeit von der Inkubationszeit</b>	<b>116</b>
<b>Abb. 28:</b>	<b>Verlauf des pH-Wertes und des Redoxpotentials während des Abbaus von b-HCH</b>	<b>117</b>
<b>Abb. 29:</b>	<b>Abnahme des beta-HCH-Gehaltes in Abhängigkeit vom Wassergehalt</b>	<b>119</b>
<b>Abb. 30:</b>	<b>Anaerober Abbau von b-HCH in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer (gekalkte Ansätze, Einzelwerte in Anhangtabelle A 3.1)</b>	<b>120</b>
<b>Abb. 31:</b>	<b>Verlauf des pH-Wertes und des Redoxpotentials während des Abbaus von b-HCH (gekalkte Ansätze)</b>	<b>121</b>
<b>Abb. 32:</b>	<b>Mikrobieller Abbau von b-HCH in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer im Vergleich zu mit Chloroform vergifteten Ansätzen (7.3 und 7.4)</b>	<b>124</b>
<b>Abb. 33:</b>	<b>Vergleich der Grundatmung mit der substratinduzierten Atmung nach Zugabe von Aceton</b>	<b>126</b>
<b>Abb. 34:</b>	<b>Vergleich der Gasbildung von Faulschlammansätzen mit und ohne <sup>14</sup>C-b-HCH</b>	<b>132</b>
<b>Abb. 35:</b>	<b>Buchweizen-Pflanzen; ca. 2 Wochen nach Aussaat</b>	<b>140</b>
<b>Abb. 36:</b>	<b>Parzelle B5 - Buchweizen im Stadium der Blüte</b>	<b>141</b>
<b>Abb. 37:</b>	<b>Parzelle B4 - Borretsch im Stadium der Blüte</b>	<b>141</b>
<b>Abb. 38:</b>	<b>Quadratmeterschnitt beim bis zu 2 Meter hoch gewachsenen Weißen Gänsefuß</b>	<b>144</b>
<b>Abb. 39:</b>	<b>Zeichnerische Darstellung des Bohrprofils nach DIN 4023 (RKS 1)</b>	<b>146</b>

---

## 1 Einleitung und Problemstellung

In der Umgebung des Werkes Gernsheim der Fa. Merck, in dem von 1955 bis 1978 Lindan (Gamma-HCH) hergestellt wurde, kam es zu einer Kontamination landwirtschaftlicher Nutzflächen mit dem HCH-Isomer Beta-HCH, das als Neben- bzw. Abfallprodukt bei der Lindanherstellung anfällt.

Im Produktionsprozess von Lindan beträgt die nutzbare Ausbeute von Gamma-HCH nur etwa 10 %, der Rest besteht aus nicht verwertbaren Rückständen, darunter verschiedene HCH-Isomere, insbesondere Beta-HCH.

Diese Rückstände wurden mit behördlicher Genehmigung auf dem Werks Gelände der Fa Merck ohne ausreichende Abdeckung gelagert, so dass es zu Verwehungen auf die angrenzenden Ackerflächen kam.

Die ersten Hinweise auf eine Kontamination landwirtschaftlich genutzter Flächen ergaben sich Anfang der siebziger Jahre, als in der Milch einiger Bauernhöfe aus den Gemarkungen Biebesheim, Allmendfeld und Gernsheim Spuren von Beta-HCH gefunden wurden. Recherchen ergaben, dass die Kühe mit Grünfutter aus der Umgebung des Lindan-Produktionsstandortes gefüttert worden waren, so dass eine umfassende Untersuchung der Böden in einem weiten Areal um das Werk Gernsheim angeordnet wurde.

Nach den Analysenwerten wurde eine Gesamtfläche von etwa 220 ha als „belastet“ eingestuft, wobei je nach Höhe der ermittelten HCH-Gehalte eine Unterteilung in rote, gelbe und grüne Zonen vorgenommen wurde.

In der roten Zone von ca. 60 ha, die größtenteils aus Flächen bestand, die zum Werks Gelände gehörten, wurde die Produktion von Futter- und Nahrungsmitteln generell untersagt. In der gelben Zone von ca. 160 ha war der Anbau auf Getreide beschränkt und für die grüne Zone gab es Empfehlungen für eine Anbaubeschränkung einiger Sonderkulturen, z.B. für Pastinaken und andere Wurzel- und Knollenfrüchte.

Die HCH-Belastung in der roten Zone, mit einem Grenzwert  $> 1000$  ppb (Mikrogramm/kg Boden) war besonders in unmittelbarer Nähe der Lagerhalde teilweise extrem hoch mit Gehalten bis zu 50.000 ppb. In der gelben Zone, etwas weiter von der Lagerstätte entfernt, lag die Belastung zwischen 50 und 1000 ppb und in der grünen Zone, am Rande des kontaminierten Areals, unter 50 ppb. In periodisch durchgeführten Analysen durch das Amt für Landwirtschaft in Darmstadt und durch die Fa. Merck wurde im Laufe der Jahre eine stetige Abnahme

der HCH-Belastung festgestellt, wovon insbesondere die mittel und gering belasteten Flächen betroffen waren, in denen die Gehalte auf eine „normale Hintergrundbelastung“ deutscher Ackerstandorte absanken wie folgendes Beispiel zeigt (Dr. Amadori, Fa. Merck, persönliche Mitteilung):

**Tab. 1: Entwicklung der HCH-Gehalte in der Umgebung des Werkes Gernsheim der Fa. Merck in den Jahren 1980 - 1994**

Jahre	1980	1986	1994
Flur/ Flurstück	HCH [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	HCH [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	HCH [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]
7/3	140	82	11
7/7	110	82	15
7/6	97	46	20
7/8	47	21	6

Bei den erwähnten Analysen wurde zwar eine Abnahme festgestellt, aber es wurden keine Untersuchungen durchgeführt um zu klären, auf welchem Wege die Reduktion der Belastung erfolgte, z.B. durch HCH-Abbau und/oder Verlagerung in tiefere Bodenschichten oder gar Austrag in das Grundwasser, bzw. ob der Entzug durch Pflanzen eine wesentliche Ursache war. Auf den extrem belasteten Flächen fand zwar ebenfalls eine Abnahme der HCH-Belastung statt, in Relation zur Ausgangsbelastung war die Abnahmerate indes so gering, dass hier Sanierungsmaßnahmen angezeigt erschienen.

Im Rahmen der hier vorgelegten Dissertation sollte die Möglichkeit der Sanierung/Dekontamination von belasteten Ackerflächen durch einfache und ökonomische Verfahren untersucht werden. Ziel war die Entwicklung einer Sanierungsmethode für HCH-belastete Ackerböden.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sollte weiterhin geklärt werden, ob beim aeroben und anaeroben Abbau von  $\beta$ -HCH Zwischenprodukte gebildet werden, die persistent sind, oder ob eine vollständige Mineralisierung stattfindet. Zur Klärung der Frage wurde radioaktiv markiertes  $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH eingesetzt.

Das zu entwickelnde Sanierungsverfahren sollte folgende Bedingungen erfüllen:

1. Eignung des Verfahrens für einen weiten Bereich von Ausgangskonzentrationen.

2. Möglichst vollständige Mineralisierung der Schadstoffe. Sekundärkontaminationen sowie das Entstehen von toxischen Abbauprodukten sind unbedingt zu vermeiden.
3. Durchführbarkeit des Verfahrens vor Ort (on-site) mit geringem technischem Aufwand, um Investitions- und Betriebskosten für das Sanierungsverfahren möglichst gering zu halten. Die Kosten des Verfahrens sollten EUR 100,- pro Tonne Boden nicht überschreiten (etwa derzeitiger Preis für Verbrennung). Der Einsatz von Energie und Chemikalien ist möglichst gering zu halten.

Ein erfolgreiches Verfahren zur Sanierung der mit HCH kontaminierten Ackerflächen würde eine flächendeckende, uneingeschränkte landwirtschaftliche Nutzung der zeitweise nur sehr eingeschränkt nutzbaren Ackerböden ermöglichen.

Der Bedarf für ein ökonomisches Sanierungsverfahren besteht auch an anderen Standorten. Weltweit wird an der Lösung der im Zusammenhang mit der Produktion von HCH entstandenen Probleme und an der Aufklärung der in der Umwelt ablaufenden Prozesse gearbeitet.

Die meisten bis heute bekannten Abbauverfahren für Hexachlorcyclohexan sind nur für die wässrige Matrix bekannt. Weiterhin gibt es umfangreiche Erkenntnisse lediglich zum Lindan. Auch die heute schon genutzten biologischen Verfahren zum Abbau von HCH im Wasser sind zum größten Teil nur für das  $\gamma$ -Isomer (Lindan) geeignet. Ein geeignetes Verfahren zum Abbau der übrigen Isomere (vor allem für das persistente  $\beta$ -Isomer), die wegen ihrer Toxizität und Menge von besonderer Bedeutung sind, wird in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Untersuchung des vollständigen biologischen Abbaus der HCH-Isomere (vor allem des  $\beta$ -Isomers), da die Fa. Merck Verfahren bevorzugt, bei denen keine weiteren Abfälle entstehen.

Daneben sollte durch Rammkern-Sondierungen untersucht werden, ob eine HCH-Verlagerung in tiefere Bodenschichten oder gar ein Austrag in das Grundwasser stattfand.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Altlastenproblematik in Deutschland

Die moderne Analysentechnik erlaubt mittlerweile die Detektion von Umweltschadstoffen in einem sehr großen und besonders niedrigen Konzentrationsbereich. Es gibt auf der Welt nur noch einige Gebiete, in denen nur sehr wenige Schadstoffe oder diese nur im Spurenbereich festgestellt werden können. Diese ubiquitäre Verbreitung ist eine Folge der in den letzten zweihundert Jahren stattgefundenen Industrietätigkeit. Hierbei war man sich häufig nicht der von Schadstoffen ausgehenden Problematik bewusst oder hat sie billigend in Kauf genommen, um bei der Beseitigung von Rückständen aus Produktionsprozessen Kosten zu sparen. Die Anreicherung dieser Schadstoffe in der Nahrungsmittelkette wurde unterschätzt und die Selbstreinigung der Natur bei Einträgen in Gewässer, Böden und Luft wurde vielfach überschätzt.

Mittlerweile gibt es ein stärkeres „Umweltbewusstsein“ in der Bevölkerung und auch der Gesetzgeber hat sich dieser Problematik stärker angenommen. Die Stockholmer Konvention vom 23. Mai 2001 (ANONYMUS, 2001) über persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) formuliert das Ziel den weltweiten Eintrag an persistenten und bioakkumulierenden, organischen Schadstoffen zu minimieren und damit die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu schützen.

Als „Altlast“ bezeichnet man eine Bodenverunreinigung, von der nach Beurteilung einer zuständigen Behörde eine Gefahr für die öffentliche Sicherheit und Ordnung ausgeht (SONDERMANN, 1990). Deponien bezeichnet man als „Altablagerungen“, ehemalige gewerbliche Produktionsstätten als „Altstandorte“.

Altlasten im Sinne des BBodSchG (BGBl., 1998) sind „stillgelegte Abfallbeseitigungsanlagen sowie sonstige Grundstücke, auf denen Abfälle behandelt, gelagert oder abgelagert worden sind (Altablagerungen), und 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.“. Solange nur der Verdacht besteht spricht man von Altlastverdächtigen Flächen.

Die im Anhang beigefügte Tabelle A 1.1 (ANONYMUS, 2005) zeigt eine Zusammenstellung des Umweltbundesamtes zur Altlastensituation in der Bundesrepu-

blik Deutschland vom August 2005 auf der Grundlage von Angaben aus den Bundesländern.

Hiernach sind 272.168 altlastenverdächtige Flächen erfasst, die sich in 86.856 Altablagerungen und 185.312 Altstandorte aufteilen.

Die Zahlen geben den Stand der Erfassung altlastverdächtiger Flächen in den einzelnen Bundesländern an. Es wird angegeben, ob die Gefährdungsabschätzung abgeschlossen ist und in wie vielen Fällen eine Altlast festgestellt wurde. Nach Feststellung einer Altlast ist zu unterscheiden, ob sich diese im Sanierungsprozess befindet, die Sanierung bereits abgeschlossen ist oder ob sich die Altlast im Überwachungs-Status befindet.

Eine Studie zur Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern (ANONYMUS, 2003) zeigt, dass diese Verbindungen in relevanten Konzentrationen in der Umwelt vorliegen und ein kontinuierliches Monitoring zur Klärung des Verbleibs dieser Verbindungen ratsam ist. In den Depositionsproben wurden zwischen 5 und 55 ng/(m<sup>2</sup>·Tag) an Organochlorpestiziden nachgewiesen, wobei  $\gamma$ -HCH den größten Anteil an diesem Summenparameter hat.

Weitere Untersuchungen zeigen, dass die globale Minimierung des Einsatzes von persistenten Organochlorverbindungen Wirkung zeigt und bei Betrachtung über mehrere Jahrzehnte ein deutlicher Rückgang an diesen Verbindungen zu verzeichnen ist. So konnte beispielsweise gezeigt werden (WIBERG et al., 2001), dass die Konzentration an  $\alpha$ -HCH in der Ostsee von ca. 8 ng/L in den siebziger Jahren auf ca. 0,4 bis 2,2 ng/L in den neunziger Jahren zurückging.

## **2.2 Chemische Präparate als Pflanzenschutzmittel**

Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (Synonym: Pestizide) sind biologisch aktive Verbindungen, die zum Schutz der Nutz- und Kulturpflanzen sowie deren Erzeugnisse, zur Kontrolle tierischer Schädlinge und mikrobiell bedingter Krankheiten, zur Beeinflussung von Lebensvorgängen der Pflanzen, wie Keimung und Wachstum sowie zur Verminderung der Unkrautkonkurrenz eingesetzt werden (KEMPTER & JUMAR, 1991; SCHINNER & SONNLEITNER, 1997).

Da heute ohne den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln die grundlegende Nahrungsmittelversorgung und die Gesundheit der ständig wachsenden Bevölkerung keineswegs garantiert ist (SCHMIDT, 1986), sind die wesentlichen Ziele des Pflanzenschutzmitteleinsatzes die Sicherung bzw. die Erhöhung der landwirt-

schaftlichen Erträge und die Steigerung der Produktqualität, sowie die Reduktion des Einsatzes von Arbeit und Energie in der Agrarproduktion (KEMPTER & JUMAR, 1991; SCHINNER & SONNLEITNER 1997). Weiterhin zählen der Vorrats- und Materialschutz zu den entscheidenden Aufgaben der chemischen Schädlingsbekämpfung (KEMPTER & JUMAR, 1991).

### **2.2.1 Historische Entwicklung der Schädlingsbekämpfung**

Solange eine menschliche Kultur auf der Erde besteht, werden Schadorganismen tätig sein, den Ertrag der Arbeit des Menschen zu schmälern, in dem sie Ernten und Nahrungsmittel vernichten, Bauwerke und Kleidung zerstören, Gesundheit und Leben von Mensch und Tier bedrohen. Durch Jahrtausende stand ihnen der Mensch nahezu hilflos gegenüber und musste kahlgefressene Felder und durch Insekten verbreitete Epidemien (Flechtentyphus, Gelbfieber, Malaria, Pest) wie andere unvermeidbare Naturkatastrophen hinnehmen (SCHMIDT, 1986).

So wurde schon um 3000 v. Chr. in China erstmals mit Kalk, Holzasche und Kreide als Mittel gegen Vorratsschädlinge experimentiert, daneben erfolgten Versuche mit zu Schwefeldioxid verbranntem Schwefel (KEMPTER & JUMAR, 1991). Der Einsatz von arsenhaltigen Substanzen als Insektizide in China ist aus der Zeit um 900 v. Chr. bekannt (SCHMIDT, 1986), ergänzend wurde ab dem 16. Jahrhundert Nikotin in Form von Tabakextrakten gegen Schädlinge eingesetzt (HASSALL & KENNETH, 1990).

Im westlichen Teil der Erde reicht der Einsatz von Chemikalien zum Schutz gegen Schädlinge bis in die Zeit des klassischen Griechenlands und des alten Roms zurück. Schon HOMER bemerkte die ausräuchernde Wirkung brennenden Schwefels und PLINY der Ältere berichtete von der insektiziden Wirkung des Arsens und von guten Erfolgen bei der Saatgutbehandlung mit Soda und Olivenöl (HASSALL & KENNETH, 1990; KEMPTER & JUMAR, 1991). Im Großen und Ganzen wurden von der Frühzeit der Menschheit an bis ins hohe Mittelalter im Abendland Ernteschäden als Werke böser Geister oder Strafen Gottes interpretiert (KEMPTER & JUMAR, 1991), so dass insbesondere im Mittelalter die Kirche die vorherrschende Kraft war, die den Kampf gegen Schädlinge und Krankheitserreger in erster Linie mit dem Kirchenbann und Insektenprozessen führte (LEBER, 1983). Erst in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts erfolgte die breite Einführung von Arsenik zur Schädlingsbekämpfung (SCHMIDT, 1986).

Mitte des 19. Jahrhunderts begannen in Europa die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen über den Einsatz von Chemikalien zum Schutz von Getreide

(HASSALL & KENNETH, 1990; FEIDIEKER, 1993). Ab 1870 bis etwa 1940 erfolgte die Anwendung anorganischer Insektizide, insbesondere von Arsen und Wirkstoffen pflanzlicher Herkunft wie Nicotin, Rotenon (Derris) und Pyrethrum (LEBER, 1983; SCHMIDT, 1986).

In den Jahren zwischen den beiden Weltkriegen stieg der Bedarf an chemischen Schädlingsbekämpfungsmitteln rasant an und die Anzahl und Komplexität der Chemikalien nahm merklich zu (HASSALL & KENNETH, 1990). Der eigentliche Beginn des modernen Pflanzenschutzes wird zumeist auf das Jahr 1939 datiert, das Jahr der Entdeckung der insektiziden Eigenschaften des DDT durch den Schweizer PAUL MÜLLER (SCHMIDT, 1986; KEMPTER & JUMAR, 1991). Erst nach dem 2. Weltkrieg begann das „Zeitalter der chemischen Schädlingsbekämpfung“ in dessen Zusammenhang der Einsatz synthetischer Wirkstoffe als Pflanzenschutzmittel rapide anstieg. Ein Ende dieses stark anwachsenden Bedarfs an chemischen Pflanzenschutzmitteln erfolgte erst durch das Auftreten von Schädigungen an Mensch und Natur (LEBER, 1983; KEMPTER & JUMAR, 1991 u. FEIDIEKER, 1993). Ab 1945 wurden chlorierte Kohlenwasserstoffe als chemische Pflanzenschutzmittel auf den Markt gebracht, wenige Jahre später Organophosphorverbindungen (LEBER, 1983). Zwischen 1950 und 1960 trat eine zweite Generation organophosphatischer Insektizide in Erscheinung, die selektiver und weniger toxisch auf höhere Lebewesen wirkten als die alten Organophosphorverbindungen (HASSALL & KENNETH, 1990). Ab 1956 kamen insektizide Carbamate auf den Markt, ab 1975 synthetische Pyrethroide sowie Benzylharnstoffe und ab 1990 erfolgte die Einführung der Chloronicotinyne (LEBER, 1983).

Einen besonders großen Anteil am Pflanzenschutzmittel-Weltumsatz hatten bis Ende der 80er Jahre die sechs Länder USA, Bundesrepublik Deutschland, Schweiz, Großbritannien, Japan und Frankreich. Ursprünglich überwogen im Sortiment der Pflanzenschutzmittel auf dem internationalen Markt die Insektizide, seit einigen Jahren überwiegt der Anteil der Herbizide mit über 40 % (1991) auf dem Weltmarkt und hat somit die Insektizide mit einem Anteil von ca. 35 % (1991) von der Spitzenposition verdrängt (KEMPTER & JUMAR, 1991).

### **2.2.2 Einteilung der Pflanzenschutzmittel**

Die Wirkung von Pflanzenschutzmitteln auf Organismen kommt nach SCHINNER und SONNLEITNER (1992) vor allem durch deren Einfluss auf die Energiegewinnung, die Biosynthese, das Wachstum und das Nervensystem zum Ausdruck.

Hinsichtlich ihrer biologischen Wirkung auf Schadorganismen können die Pflanzenschutzmittel in verschiedene Wirkungstypen unterteilt werden (KEMPTER & JUMAR, 1991 und A.S. PERRY et al., 1998).

**Tab. 2: Wirkungstypen der Pflanzenschutzmittel**

Insektizide	(gegen Insekten)	Rodentizide	(gegen Säugetiere)
Akarizide	(gegen Milben)	Fungizide	(gegen pflanzenparasitäre Pilze)
Nematizide	(gegen Fadenwürmer, Älchen)	Bakterizide	(gegen pflanzenparasitäre Bakterien)
Algizide	(gegen Algen)	Virizide	(gegen pflanzenparasitäre Viren)
Molluskizide	(gegen Schnecken)	Herbizide	(gegen Unkräuter allgemein)
Piscizide	(gegen Fische)	Graminizide	(gegen Gräser)
Ovizide	(gegen Eier)	Arborizide	(gegen Gehölze)
Avizide	(gegen Vögel)		

Die Insektizide sind nach ihrer spezifischen Wirkungsweise klassifizierbar (BLOOMQUIST, 1999):

- Verbindungen, die die spannungsabhängigen Natriumkanäle beeinflussen;
- Verbindungen, die die Calciumkanäle beeinflussen;
- Acetylcholin-Imitatoren;
- Acetylcholinesterase-Inhibitoren;
- Octopamin-Imitatoren bzw. Verbindungen, die die Octopamin-Rezeptoren angreifen;
- Verbindungen, die die Chloridionenleitfähigkeit angreifen;
- Verbindungen, die den Energiemetabolismus unterbrechen;
- insektizide Wachstumsregulatoren;
- Verbindungen, die als Zellgifte durch die Aufnahme von *Bacillus thuringiensis* wirken.

Die Gruppe der Insektizide stellt eine Kategorie der Pflanzenschutzmittel dar, die dem Schutz von Mensch, Haustier und Pflanze gegen diejenigen Schädlinge dienen, die den Insekten, der mit über 750.000 Arten formenreichsten Klasse des Tierreiches, angehören. Nach KEMPTER & JUMAR (1991) und BÖRNER (1997) sind die Insektizide nach ihrer biologischen Wirkungsweise weiter differenzierbar in:

- *Kontaktgifte*, die nach äußerlicher Berührung in die Organismen eindringen und dort ihre Giftwirkung entfalten;
- *Fraßgifte*, die aktiv von den Insekten aufgenommen werden und im Verdauungstrakt beißender oder saugender Insekten ihre Wirkung entfalten (sog. Magengifte);

- *Atemgifte*, die mittels ihrer Dampfphase vom Insekt über die Intersegmentalhäute, Antennen, Tarsen und Rüssel in den Insektenkörper gelangen und dort ihre Giftwirkung entfalten.

Eine weitere Möglichkeit zur Differenzierung der Insektizide besteht anhand ihrer Wirkungsbreite in (KEMPTER & JUMAR, 1991):

- *universelle* Insektizide, die allgemein für alle Insekten giftig sind;
- *spezifisch wirkende* Insektizide, die nur ein bis wenige Schädlinge bekämpfen;
- *selektiv wirkende* Insektizide, die Nutzinsekten schonen.

Die verbreitetste Unterteilung der Insektizide erfolgt nach chemischen Gesichtspunkten bzw. nach ihrer Herkunft. Im Folgenden sind die Hauptgruppen der Insektizide aufgeführt (nach KEMPTER & JUMAR, 1991, BÖRNER, 1997, SCHINNER & SONNLEITNER, 1997; PERRY et al., 1998); DISSEMOND 2000):

- *Anorganische Insektizide* (Verbindungen, die die folgenden Elemente enthalten: Quecksilber, Thallium, Antimon, Selen, Fluor und Arsen);
- *Chlorierte Kohlenwasserstoffe* (Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Hexachlorcyclohexan (HCH), Cyclodien-Insektizide);
- *Organophosphorverbindungen* (Ableitungen von Ortho-, Thio-, Dithiophosphorsäure, Phosphonsäure und Dithiopyrophosphorsäure);
- *Insektizide pflanzlicher Herkunft* und *synthetische Analoga* (z.B. Rotenon, Nicotin, Pyrethrum und synthetische Pyrethroide);
- *Carbamate* (Ableitungen der Carbamidsäure);
- *Chloronicotinyne* (Nitroguanidine)
- *Benzoylharnstoffe* (Acylierte Harnstoffe)
- *Mineralöl, Rapsöl, Kali-Seife* u. a.

Die Suche nach neuen Wirkstoffen ist keineswegs abgeschlossen, da die Entwicklung von Resistenzen neue Wirkstoffe erfordert und zunehmende ökologisch-chemische und hygienisch-toxikologische Anforderungen an die Pflanzenschutzmittel gestellt werden (SCHMIDT, 1986; KEMPTER & JUMAR, 1991). Die Idealvorstellung für moderne Insektizide sieht unter anderem vor:

- eine breite Wirksamkeit gegen Schädlinge bei gleichzeitiger Schonung der Nützlingsfauna (insbesondere Honigbienen);

- eine ausreichende Wirkungsdauer der Chemikalien, ohne bedeutende Rückstandsbildungen;
- eine niedrige Warmblüter- und Fischtoxizität; eine gute Pflanzenverträglichkeit; keine Resistenzbildungen und
- geringe Kosten der Behandlung (KEMPTER & JUMAR, 1991).

Wegen der Problematik, der z.T. sich gegenseitig ausschließenden Forderungen, geht die Forschung nach neuen Prinziplösungen der Insektenbekämpfung in Richtung z.B. des Einsatzes biologischer Bekämpfungsmethoden (SCHMIDT, 1986 und KEMPTER & JUMAR, 1991):

- *Pheromone* zur Anlockung von Insekten;
- *Repellents* zu deren Abschreckung;
- *Insektenhormone* zur Metamorphosebeeinflussung;
- *Bakterien-, Pilze oder Viren* zur spezifischen, umweltfreundlichen und biozöseschonenden Schadinsektenbekämpfung;
- *Naturstoffmimetika*

## **2.3 Organochlorinsektizide**

Chlorierte Kohlenwasserstoffe gelangen als synthetische Verbindungen über verschiedene Wege in die Umwelt (SCHLÖMANN, 1998), wo die meisten Wirkstoffe sich, infolge ihrer Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation und ihrer relativ hohen Resistenz gegenüber einem abiotischen oder biotischen Abbau, anreichern. Aufgrund des Fremdstoffcharakters der synthetischen Wirkstoffe werden diese auch als *Xenobiotika* bezeichnet (zu grch. *Xenos*: fremd; *bios*: Leben). Nach KNACKMUSS (1992) ist die Ursache des Fremdstoffcharakters auf die elektrophilen Substituenten, wie Halogene, SO<sub>3</sub>H oder NO<sub>2</sub>, zurückzuführen, wodurch es ab einer substratspezifischen Schwellenkonzentration bei allen Lebewesen zu toxischen Reaktionen kommt.

Charakteristisch für die zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen gehörenden Insektiziden ist der verhältnismäßig hohe Chloranteil. Aufgrund der chemischen Konstitution werden sie in die drei Verbindungsgruppen DDT, HCH und Cyclo-dien unterteilt (BÖRNER, 1997).

### **2.3.1 Historische Entwicklung**

Heute spielen in der Bundesrepublik Deutschland aus toxikologischen und umweltrelevanten Gründen die chlorierten Kohlenwasserstoffe keine große Rolle

mehr, lediglich Lindan (Isomer des HCH) ist noch für eine geringe Zahl von Indikationen zugelassen, wie z.B. den Zierpflanzenbau und beim Futter- und Zuckerrübenanbau zur Ausschaltung des Moosknopfkäfers (BÖRNER, 1997).

Die Entdeckung der insektiziden Wirkung der Chlorkohlenwasserstoffe erfolgte während des Zweiten Weltkriegs. Damit war erstmals eine verhältnismäßig billige und einfache vollsynthetische Herstellung eines nach damaliger Auffassung wenig toxischen und breit wirksamen Insektizides gelungen (HASSALL & KENNETH, 1990), mit dessen Hilfe das stark giftige Arsen im Pflanzenschutz ersetzt werden konnte (BÖRNER, 1997).

Im Laufe der Zeit erwiesen sich allerdings einige Chlorkohlenwasserstoffe als sehr abbauresistent und somit sehr persistent in der Umwelt, so dass diese Wirkstoffe auch heute noch eine potentielle Gefahr für den Menschen darstellen. Neben dem häufigen Effekt der hohen Persistenz einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe werden von einigen Wirkstoffen nicht nur die Schädlinge, sondern auch die Nützlinge getötet und zunehmend Resistenzen von den zu bekämpfenden Schädlingen entwickelt. Schon der letztgenannte Aspekt reicht aus, die Beschränkungen zum Einsatz von Chlorkohlenwasserstoffen zu rechtfertigen, sobald andere Wirkstoffe mit vergleichbarer Effektivität eingesetzt werden können (HASSALL & KENNETH, 1990).

Die Unsicherheiten über die Langzeit-Effekte, insbesondere der stark persistenten Insektizide sowie der politische Druck als Reaktion auf die öffentliche Debatte über kontaminierte Nahrungsmittel führten zu freiwilligen und/oder gesetzlichen Anwendungskontrollen der chlorierten Kohlenwasserstoffe, so dass heute Organophosphorverbindungen, Carbamate und Pyrethroide die Chlorkohlenwasserstoffe in den meisten Ländern ersetzen. Leider gilt dies nicht für alle Nationen der Erde, so dass insbesondere in Entwicklungsländern aus Kostengründen die vergleichsweise billigen (bzgl. Herstellung und Import) Chlorkohlenwasserstoffe auch weiterhin zum Einsatz kommen (HASSALL & KENNETH, 1990).

Durch diesen breiten Einsatz waren seit Beginn ihrer Synthese Milliarden von Menschen den chlorierten Kohlenwasserstoffen ausgesetzt und sind durch diese bis heute nachweisbar belastet. Andererseits ist zu erwähnen, dass durch den Einsatz chlorierter Kohlenwasserstoffe, insbesondere durch DDT aufgrund seiner enorm erfolgreichen Kontrolle der Krankheitserreger von Malaria, Typhus, Flussfieber, Schlafkrankheit und Gelbfieber sehr viele Menschenleben erhalten bzw. gerettet werden konnten, wie durch keine andere synthetisch hergestellte Chemikalie (HASSALL & KENNETH, 1990).

Den Verantwortlichen muss an dieser Stelle zu Gute gehalten werden, dass die akute Toxizität des DDT bei den getesteten Anwendungskonzentrationen nicht

festgestellt werden konnte, da DDT mit dem Blutkreislauf im Körper schnell verteilt und in alle lipoidhaltigen Organe eingelagert wird. Aufgrund dieser schnellen Einlagerung wurde eine „kritische Konzentration“ im Körper nicht erreicht und konnte somit mit den damals üblichen Verfahren nicht nachgewiesen werden (BÖRNER, 1997).

### **2.3.2 Einsatz von Organochlorinsektiziden in der Landwirtschaft**

Insbesondere in Nord-Amerika und Europa erfolgten in der 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts dramatische Veränderungen in der Landwirtschaft (HASSALL & KENNETH, 1990). Neben der Zunahme der Hofgrößen ging auch eine Rationalisierung der Fruchtfolge einher im Hinblick auf einen kosteneffizienteren Einsatz von Maschinen, von Mineraldüngern und neuen Bewässerungs- und Bodenbearbeitungstechniken. Durch den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln war diese intensivisierte Landwirtschaft nicht mehr auf die Fruchtwechselwirtschaft als System zur Schädlingskontrolle und zur Sicherung der Erträge angewiesen, so dass die Ausbreitung von Monokulturen zunahm und der Pestizideinsatz weiter erhöht werden musste.

Heute sind Pestizide die am häufigsten zur Anwendung kommenden Kontrollmaßnahmen der meisten landwirtschaftlichen Betriebe in den Industrieländern. So wurden zu Beginn der 80er Jahre allein in der Bundesrepublik Deutschland jährlich etwa  $20 - 23 \times 10^3$  t Pflanzenschutzmittel (Wirkstoffe) eingesetzt (OTTOW, 1982). Durch den massiven Einsatz von Pestiziden während der letzten Jahrzehnte haben sich folgende Problemfelder herauskristallisiert (SCHMIDT, 1986 und HASSALL & KENNETH, 1990):

#### **1. Resistenzentwicklung gegenüber einer oder mehrerer Chemikalien**

Um solchen Entwicklungen entgegen wirken zu können, war eine erhebliche Erhöhung der Pestiziddosis und bei entstandener cross-Resistenz eine spezielle Pestizidmischung notwendig, um den Ernteertrag zu sichern bzw. das Seuchenproblem in Grenzen zu halten, was eine Steigerung der Kosten zur Folge hatte. Auch die Entwicklung neuer Pestizide gegen resistente Populationen von Schadinsekten wurde immer kostenintensiver.

#### **2. Unspezifität der eingesetzten Pestizide**

Hierdurch werden nicht nur Schadorganismen vernichtet, sondern auch Nützlinge und viele indifferente Tierarten. Dadurch stieg das Vermehrungspotential der Schadtierpopulation häufig stärker als das ihrer natürlichen Feinde an, so

dass wiederum ein gesteigerter Pestizideinsatz erforderlich wurde und somit zusätzliche Kosten entstanden.

### 3. *Ökologische Konsequenzen und potentielle Gefahr für die Konsumenten* durch Pestizidrückstände auf bzw. in den Nahrungsmitteln durch das Ausbringen der Pestizide

Aufgrund der hohen Lipidlöslichkeit und Persistenz war eine Bioakkumulation in den terminalen Gliedern der Nahrungskette zu erwarten. Dies kann somit auch heute noch zu erheblichen Schadwirkungen führen.

Bei dem Einsatz von Pestiziden in der modernen Landwirtschaft vieler Industrieländer ist heute nicht mehr die Maximierung der Erträge das Ziel, sondern die Qualität einschließlich der Freiheit von Rückständen ist in den Vordergrund gerückt (HAUG et al., 1990). Die Bemühungen gehen in die Richtung der hochselektiven, biologisch abbaubaren Pestizide, die in möglichst kleinen Mengen und somit ökologisch vertretbar anzuwenden sind (HASSALL & KENNETH, 1990).

Ein gesteigertes Umweltbewusstsein, gepaart mit einer mitunter überzogenen Toxiphobie, hat nun in jüngerer Zeit deutliche Auswirkungen auf Forschung, Produktion und Anwendung von Pflanzenschutzmitteln erkennen lassen. So war Anfang bis Mitte der 80er Jahre global ein Stillstand, mitunter sogar ein Rückgang, in der Entwicklung des Marktvolumens der Pflanzenschutzmittel, insbesondere auf nordamerikanischen und europäischen Märkten, zu verzeichnen, obwohl der finanzielle Wert der Produkte auf dem Weltmarkt auch weiterhin viel Steigerungsmöglichkeiten gehabt hätte (HASSALL & KENNETH, 1990; KEMPTER & JUMAR, 1991).

Die gegenwärtige Rolle der Pestizide in den Entwicklungsländern ist weniger gut definiert. Bei Betrieben die „cash crops“ in großem Umfang anbauen, ist die Bedeutung der Pestizide nach HASSALL & KENNETH (1990) vergleichbar mit der in Industrieländern. Abgesehen von solchen Betrieben dominieren in den Entwicklungsländern aber das Kleinbauerntum und die Subsistenzwirtschaft. Bei diesen Wirtschaftsformen spielen Herbizide keine Rolle, solange Familienmitglieder die mechanische Unkrautbekämpfung durchführen. Insektizide und Fungizide kommen teilweise zum Einsatz, zumeist ist deren Anwendung jedoch durch die Armut der Kleinbauern begrenzt, so dass in den Ländern des afrikanischen „*hunger belt*“ auch heute noch die Aussage „*Wir ernten, was uns die Schädlinge übrig lassen*“ häufig Realität ist (OTTOW, 1982).

Der nicht-landwirtschaftliche Einsatz von Insektiziden kann bezüglich der Kontrolle insektenübertragener Krankheiten in Entwicklungsländern auch eine tief-

greifende landwirtschaftliche Bedeutung haben, wenn z.B. Malaria, Schlafkrankheit, Flussfieber, Typhus und Gelbfieber die Arbeitsfähigkeit der Bauern dermaßen beschränken, dass die Landwirtschaft uneffizient wird (HASSALL & KENNETH, 1990).

## **2.4 Hexachlorcyclohexan**

### **2.4.1 Entdeckung, Produktion und Verwendung**

#### **Entdeckung und Entwicklung der Produktion**

Bereits 1825 berichtete FARADAY in den *Philosophical Transactions*, dass HCH aus Benzol und Chlor unter Einwirkung von Lichtenergie gebildet werden kann. Im Jahre 1912 gelang VAN DER LINDEN die Isolierung von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -HCH aus dem Isomerengemisch des technischen HCH. Ihm zu Ehren wurde später das allein insektizid wirksame  $\gamma$ -Isomer „Lindan“ genannt. Die insektizide Wirkung des technischen HCH wurde 1935 von BENDER entdeckt. Eingehender untersuchte dann DUPIRE 1940 die insektizide Wirksamkeit des technischen HCH. Im Jahre 1942 wies STADE das  $\gamma$ -HCH als das einzige insektizid wirksame Isomer des technischen HCH aus (LEBER, 1983). Nach Angaben von HEINISCH et al. (1991) wurde diese Entdeckung auch von DUPIRE 1941 in Frankreich und THOMAS 1942 in England gemacht. Nach der Entdeckung der insektiziden Wirkung des Lindans brachte die Fa. ICI (Großbritannien) 1945 ein Produkt unter dem Handelsnamen Gammexan auf den Markt, das dem bis dahin schon weit verbreiteten DDT Konkurrenz machen sollte (SCHULZ & WEISER, 1985). In den Jahren 1947 und 1948 wurde die notwendige Technologie zur Anreicherung von  $\gamma$ -HCH (Lindanherstellung) entwickelt. 1969 gründeten die damaligen Lindan-Produzenten die Organisation C.I.E.L. (Centre International d'Etudes du Lindan) mit Sitz in Brüssel mit dem Ziel, wissenschaftliche Untersuchungen zur Sicherheit der Herstellung und Anwendung von Lindan zu fördern (FALBE & REGITZ, 1995). Mit dem Verbot von DDT am 16.05.1971 in der BRD (in der DDR wurde es noch bis 1989 ausgebracht) stieg auch die Kritik an dem Insektizid Lindan, so dass Mitte der 70er Jahre die Produktion spürbar zurückging (WITTMANN, 1992).

In Deutschland begann nach dem zweiten Weltkrieg (im Zeitraum von 1945 - 1947) die Herstellung von HCH zur Schädlingsbekämpfung unter anderem bei den Firmen E. MERCK in Darmstadt und C.H. BOEHRINGER & SOHN in Ingelheim (LEBER, 1983). Lindan wurde schnell eine Konkurrenz zu DDT, so dass in den Nachkriegsjahren diese beiden Insektizide im Verbrauch aller synthetischen

Gifte nahezu weltweit an der Spitze standen (SCHMIDT, 1986). Im Jahr 1951 lief im Werk HAMBURG-MOORFLEET, das seit 1923 zum BOEHRINGER KONZERN gehörte, die Produktion von Schädlingsbekämpfungsmitteln mit der Herstellung von HCH und wenig später mit der Isolierung des Lindans an. Die Firma MERCK stellte Lindan im Werk Gernsheim her (ANONYMUS, 1993). Nachdem dieses Werk im Jahre 1972 die HCH-Produktion eingestellt hatte, gab es in der Bundesrepublik Deutschland nur noch den Lindanproduzenten BOEHRINGER Ingelheim im Werk HAMBURG MOORFLEET (DE BRUIN, 1979; DFG, 1982). Im Juni 1984 musste auch dieses Werk aufgrund von Überschreitungen der Emissionsgrenzwerte für 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD die Lindanproduktion einstellen. In der ehemaligen DDR wurde die Lindanproduktion in den Betrieben: BERLIN-CHEMIE, FETT-CHEMIE CHEMNITZ, CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD und FAHLBERG-LIST MAGDEBURG ab 1982 endgültig eingestellt.

Die jährliche Abfallmenge an  $\beta$ -HCH belief sich nach Angaben der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1982) weltweit 1981/82 auf 8.000 t/Jahr (in 100.000 t/Jahr technischem HCH), 1983 auf 15.000 t/Jahr (in 150.000 t/Jahr technischem HCH). In der Bundesrepublik Deutschland fielen 1977 2.400 t/Jahr in technischem HCH an, 1985 schon weniger als 1.000 t/Jahr. In Tab. 3 erfolgt eine Aufstellung der jährlichen Produktionsmengen an  $\beta$ -HCH diverser europäischer und außereuropäischer Länder.

**Tab. 3: Angaben über die jährliche Produktionsmenge an  $\beta$ -HCH in technischem HCH nach SETHUNANTHAN et al., 1982**

Land	Menge in technischem HCH [t/Jahr]
Frankreich	2.800
Spanien (1984)	~ 1.000
Österreich (vor 1987)	~ 100
Osteuropa (vor 1987)	~ 1.000
UdSSR (1984)	~ 2.000
Türkei (1977)	~ 300
Indien (1981)	~ 3.000
Pakistan (1979)	~ 100
Südamerika (1979)	~ 2.000
andere Länder (vor 1987)	~ 1.200

**Tab. 4: Geschätzter jährlicher Verbrauch an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH in den USA, in Kanada und in Mexico – Vergleich zwischen 1980 und 1990 nach DE MARCH et al., 1998**

	Menge an $\alpha$ HCH [t/Jahr]		Menge an $\gamma$ HCH [t/Jahr]	
	1980	1990	1980	1990
USA	0	0	268	114
Kanada	0	0	200	284
Mexico	105	1218	23	261

Noch bis 1992 wurde Lindan breitflächig eingesetzt (WITTMANN, 1992). In der ehemaligen DDR wurde technisches HCH bis 1982 produziert und noch bis 1989 durch Importprodukte ausgebracht (HEINISCH et al., 1991). Durch die breite Anwendung (z.B. Pflanzenschutz, Holzschutz) sind sowohl Lindan als auch die Produktionsisomere ubiquitär verbreitet. So findet man nicht nur hohe Belastungen auf Ackerböden, in Flüssen und Sedimenten, sondern auch in Holzmöbeln, Textilien und im Hausstaub. Die Schätzungen der weltweit in die Umwelt gelangten Mengen an  $\gamma$ -HCH belaufen sich auf 38.000 t/Jahr, die an  $\alpha$ -HCH auf 150.000 t/Jahr und an  $\beta$ -HCH auf 15.000 t/Jahr (RIPPEN, 1984).

1989 gab es in der EG noch folgende Lindanproduzenten (ECDIN, 1999):

- Protex (Belgien)
- Rhône Poulenc (Frankreich)
- Sarpop (Frankreich)
- BASF Ludwigshafen (BRD)
- Celamerck Ingelheim (BRD)

Weitere Hersteller für Lindan sind ICI, DREXEL, INQUINOSA, CHEVRON und die CHEMIE LINZ (LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993). RÖMPP (1995) gibt als Bezugsquelle (Hersteller und/oder Lieferfirmen) für Lindan und Lindanpräparate folgende Firmen an: BASF, BAYER, BOEHRINGER-INGELHEIM, CELAMERCK, CHEMIE LINZ, FLUKA, HELM, MERCK, RHÔNE-POULENC, SERVA etc..

### Produktionsprozesse

Aufgrund des hohen Anteils an Abfallisomeren begann im Jahre 1950 die Entwicklung einer Technologie zur Verwertung dieser Abfälle. Die Methode bestand darin, die Abfallprodukte durch Thermolyse in ein Gemisch aus Trichlor-

benzolen umzuwandeln, die ihrerseits als Ausgangsstoffe für viele andere Chemikalien (insbesondere Pflanzenschutzmittel) dienen (LEBER, 1983).

Bei der Herstellung von technischem HCH und Lindan finden die drei im Folgenden aufgeführten Prozesse statt:

- Darstellung von technischem HCH;
- Isolierung von Lindan und
- Aufarbeitung der HCH-Produktionsrückstände.

Die Synthese von HCH erfolgt durch additive Chlorierung von Benzol unter Einwirkung einer intensiven Lichtquelle mit einem hohen Anteil an UV-Strahlung. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur bei  $\sim 50^\circ \text{C}$ ) und Fernhalten katalytisch wirkender Verunreinigungen, wie z.B. Eisen, kann eine Substitution praktisch ausgeschlossen werden. Der Produktstrom wird mit Natronlauge neutralisiert und das Roh-HCH durch Verdampfen auskristallisiert. Dieses gewonnene Roh-HCH wird als technisches HCH vertrieben oder zu einem höherprozentigen Produkt weiterverarbeitet (DFG, 1982; LEBER, 1983; GALVAN LOPEZ, 1999). Das als Nebenprodukt entstehende Benzol und Monochlorbenzol wird durch Destillation entfernt.

Die Isolierung des  $\gamma$ -HCH erfolgt durch Extraktion mit Methanol. Dies ist möglich durch die höhere Löslichkeit von  $\gamma$ -HCH und  $\delta$ -HCH gegenüber  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH im Isomerengemisch. Das Filtrat wird eingeeengt und  $\gamma$ -HCH kristallisiert über mehrere Kristallisationsprozesse bis zu einem Reinheitsgrad von  $> 99,5\%$  aus (DFG, 1982; SCHULZ & WEISER, 1985). Das hierbei anfallende Isomerengemisch wird seit ca. 1973 in der Bundesrepublik Deutschland nicht mehr auf dem Werksgelände oder auf Deponien gelagert, sondern in einem pyrolytischen Prozess aufgearbeitet (DFG, 1982). In der ehemaligen DDR erfolgte aus Kostengründen keine Aufbereitung der Abfallisomere (HEINISCH et al., 1991). Bei der Aufbereitung wurden die HCH-Isomere unter alkalischen Bedingungen per Dehydrohalogenierung zu Trichlorbenzolen, hauptsächlich 1,2,4-Trichlorbenzol (60 – 75 %), und Salzsäure umgewandelt. Das Trichlorbenzol wird durch Destillation gereinigt und dient als Lösungsmittel oder als Ausgangsprodukt für diverse weitere chemische Reaktionen (DE BRUIN, 1979; DFG, 1982; WHO, 1992). Um eine vollständige Dehydrohalogenierung des  $\beta$ -HCH bei der Thermolyse zu erzielen, muss das 1.700 mal langsamere Reaktionsverhalten des  $\beta$ -Isomers bedacht werden, welches durch seine Molekülstruktur (äquatoriale Stellung aller Chlor-Substituenten) bedingt ist (DE BRUIN, 1979). Mit Hilfe der Gas-Chromatographie mit „electron capture detection“ (ECD) oder nach einer flüssig/flüssig-Trennung und anschließender Reinigung per Säulen-

Chromatographie besteht die Möglichkeit, das  $\beta$ -HCH-Isomer separat nachzuweisen (WHO, 1992; ECDIN, 1999).

### Anwendungsgebiete

Da die Entdeckung der insektiziden Wirkung des HCH in etwa den gleichen Zeitraum fiel, wie die des DDT, wurde HCH ebenso schnell und zunächst nahezu gleich unbedenklich in die chemische Schädlingsbekämpfung eingeführt. Der insektizide Wirkungsmechanismus als Kontaktgift ähnelt prinzipiell dem des DDT. Eine Anwendung dieser beiden Insektizide als Kombinationspräparat erfolgte häufig, wobei das DDT über die „Dauerwirkung“ und das Lindan über den „knock down“-Effekt verfügt. Mengenmäßig erreichte Lindan weltweit nie die Bedeutung des DDT, da die „Dauerwirkung“ fehlte. Neben diesem Unterschied bestehen auch aus human- und ökotoxikologischer Sicht erhebliche Unterschiede zwischen Lindan und DDT, die im Folgenden kurz dargelegt werden sollen (HEINISCH et al., 1991):

- Wesentlich höhere akute Toxizitätswerte des Lindan (z.T. Intoxikationen mit letalem Ausgang auch beim Menschen).
- Höhere Wasserlöslichkeit des Lindans und demzufolge deutlich geringere Lipophilie, was die wesentliche Begründung für die akute Warmblüter- (auch Human-) Toxizität und die weitaus geringere Bioakkumulation im Vergleich zum DDT ist (letzteres trifft nicht auf das  $\beta$ -HCH zu).

Weltweite Verbotsaktionen in ähnlichem Ausmaß wie beim DDT erfolgten nicht, so dass in vielen Ländern HCH bzw. Lindan, der ökonomisch am leichtesten zugängliche Wirkstoff war (insbesondere in osteuropäischen Staaten) und z.T. auch heute noch ist (HEINISCH et al., 1991).

Zu Beginn des Einsatzes wurde technisches HCH zur Bekämpfung von Kartoffelkäfern, Borkenkäfern im Forst und Ektoparasiten eingesetzt. In den folgenden Jahren wurden die Anwendungsgebiete auf die Kontrolle von Bodensekten, des Rapsglanzkäfers sowie von Obst- und Gemüseschädlingen erweitert. Nachdem die prozesstechnische Isolierung des  $\gamma$ -HCH gelungen war, begann 1950 die Einführung von Lindan in die Landwirtschaft und wurde parallel zum technischen HCH und den angereicherten HCH-Produkten eingesetzt, wobei die beiden letzteren mehr und mehr vom Markt verdrängt wurden (LEBER, 1983). Im Forst und Holzschutz sowie in der Veterinärmedizin behielt das technische HCH auch weiterhin seine große Bedeutung.

In den Jahren 1974 bis 1978 wurde in der Bundesrepublik Deutschland die Anwendung von technischem HCH im Forst, in der Landwirtschaft und im veterinärmedizinischen Bereich verboten. In der Bundesrepublik Deutschland wurde HCH nun ausschließlich zur Produktion von Lindan hergestellt (DFG, 1982). Der Einsatz von Lindan im Forst und Holzschutz bis heute ist begründet durch die vergleichsweise lange Wirkungsdauer des Lindans in der Baumrinde.

$\gamma$ -HCH wirkt als Fraß-, Atem- und Kontaktgift gegen Insekten. Von den vielen Anwendungsmöglichkeiten haben sich einige in der Bundesrepublik Deutschland als besonders bedeutend herausgestellt (DFG, 1982; FALBE & REGITZ, 1995):

- Bekämpfung des Kartoffelkäfers und des Rapsglanzkäfers, so wie die Kontrolle von Borken- und Rüsselkäfern im Forst;
- Bekämpfung von Bodenschädlingen;
- Bekämpfung von Ektoparasiten an nicht laktierenden Haustieren, insbesondere Räude milben an Schafen, Flöhe und Läuse an Schafen, Rindern und Schweinen,
- Beim Menschen wird Lindan gegen parasitäre Hautkrankheiten angewendet.

In anderen europäischen Ländern wird Lindan ebenfalls in den genannten Bereichen eingesetzt, wobei der Schwerpunkt auf der Bekämpfung von Bodenseksten liegt. Zusätzliche Anwendungsformen in außereuropäischen Ländern sind die Bekämpfung von Wanzen im Kakao, Käfern im Kaffee, Vorrats- und Hygieneschädlingen, stengelbohrende Raupen im Reis sowie Termiten, Ameisen und Heuschrecken (DFG, 1982; LEBER, 1983).

Der ursprünglich weit verbreitete Einsatz von Lindan zur Behandlung von Obst, Gemüse und anderen Kulturpflanzen war weltweit bereits in den 70er Jahren im Rückgang und wurde in Europa und Nordamerika weitgehend eingestellt, in anderen Ländern aber beibehalten (WHO 1975). In Indien wurde aus Kostengründen auch noch bis Ende der 70er Jahre technisches HCH in großen Mengen eingesetzt (DE BRUIN, 1979). Neben der Anwendung in der Nahrungsmittelproduktion fand bzw. findet Lindan Verwendung gegen Vorratschädlinge, in insektiziden Mitteln für Privathaushalte, zur Bekämpfung von Mückenlarven (Moskitos) in stehenden Gewässern und im Kabelbau, um diese vor Termitenfraß zu schützen (s. Tab. 5).

**Tab. 5: Übersicht über die Anwendungsgebiete des technischen HCH bzw. Lindan nach DE BRUIN (1979)**

Ackerbau	Bodenbehandlung
Gemüsebau	Saatgutbehandlung
Obstbau	Heuschreckenbekämpfung
Weinbau	Holzschutz, Termiten- und Ameisenbekämpfung
Genussmittelpflanzen	Vorrats- und Materialschutz
Gartenbau (Zierpflanzen)	Raumentwesung (Lager- und Arbeitsräume)
Grünland- und Futtermittelpflanzen	Allgemeine Hygiene
Forstwirtschaft	Tierhygiene

## 2.4.2 Altlastenproblematik durch Abfallisomere des HCH

Bei der früheren Beseitigung von Rückständen aus der Industrieproduktion wurden die vermeintlich einfachsten und kostengünstigsten Maßnahmen, wie z.B. die offene bzw. geschlossene Deponierung oder die Verwendung als Auffüllmaterial gewählt, ohne sich des Rückkopplungseffekts, d.h. der zunehmenden Einschränkung des menschlichen Lebensraums durch Grundwasserverunreinigungen, Emissionen und mit Schadstoffen angereicherten Nahrungsmitteln bewusst gewesen zu sein. Bei einer Vermutung solcher Zusammenhänge wurde die Selbstreinigungskraft der Natur massiv überschätzt. Weiterhin wurde das Gefährdungspotential vieler als nützlich erachteter Substanzen lange Zeit nicht erkannt. Die Überstrapazierung der Umweltkompartimente Boden und Grundwasser führt jedoch zur Störung des ökologischen Gleichgewichts, dessen gefährdete Balance nun immer stärker auf die Ökonomie zurückwirkt. Heute ist nicht die Quantität ausschlaggebend für die Brisanz der Schadensfälle, insbesondere solcher mit chlororganischen Substanzen, sondern die Dringlichkeit zur Sanierung und/oder Sicherung der Altlasten. Diese Dringlichkeit wird bestimmt durch das besondere Gefährdungspotential für den Menschen.

In der Bundesrepublik Deutschland existieren eine Vielzahl von Altlasten, die häufig auch mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kontaminiert sind, von denen rund 238.000 Flächen als Altlastverdachtsflächen erfasst wurden (vgl. Tab. A 1.1 im Anhang).

Bei Umweltkontaminationen ist zwischen punktförmigen und flächenhaften Kontaminationen zu differenzieren, wobei letztere meist geringere Schadstoffkonzentrationen erreichen. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Verunreinigungen, die verhältnismäßig alt oder durch den langfristigen Eintrag von Schadstoffen (z.B. durch den jahrelangen Pestizideinsatz in der Landwirtschaft) entstanden sind. Die Schadstoffe konnten daher im Laufe der Zeit – gelöst im Sickerwasser oder in eigener flüssiger Phase – in größere Tiefen transportiert werden und auch über die molekulare Diffusion in undurchlässige Bereiche

(Ton- oder Schlufflagen) sowie in kleinste Poren feinporöser Partikel eindringen (Tonaggregate, Sand-/Kieskörner) (GRATHWOHL, 1997).

Als punktförmige Quellen für HCH kommen folgende in Frage:

- **Produktionsstätten von technischem HCH bzw. Lindan**  
Die bei der Lindanproduktion anfallenden Abfallisomere wurden in der Bundesrepublik Deutschland bis ca. 1972 zeitweise auf offenen Abfallhalden, oftmals innerhalb des Betriebsgeländes, gelagert (DFG, 1982). Von hier konnte das HCH, hauptsächlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomere, über Verwehung und Verdampfung in damals nicht quantifizierbaren Mengen in die Umwelt gelangen (BRÜNE, 1979; KAMPE, 1979; LEBER, 1983). Darüber hinaus gelangt bei den Herstellungsprozessen HCH über das Abwasser in die Umwelt. Über die Abluftemissionen sind keine Daten verfügbar (ANONYMUS, 1993).
- **Formulieringsbetriebe**  
DE BRUIN (1979) geht von einer Belastung von 0,1 % der umgesetzten Lindanmenge im Prozesswasser von Formulierungsanlagen aus. Somit treten die HCH-Isomere als branchentypische Bodenkontaminationen in folgenden Betriebszweigen auf: Holzschutzmittelproduktion, Herstellung von Beizen, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Weichmacherproduktion und Holzimprägnierung (ANONYMUS, 1993).
- **Stillgelegte chemische Fabriken und Deponien / Holzbehandlungswerke**  
Auch hier geht DE BRUIN (1979) von einer Belastung von 0,1 % des verwendeten Lindans im Abwasser bei einem normalerweise geringen Abwasseranfall aus.
- **Kabelhersteller**  
Das verwendete Lindan wird in die Kunststoffe der elektrischen Kabel so eingearbeitet, dass hierdurch von keiner wesentlichen Kontaminationsquelle für die Umwelt auszugehen ist (ANONYMUS, 1993).

### Flächige Kontaminationen:

Flächig wird die Umwelt durch Verwendung HCH- oder lindanhaltiger Präparate in der Land- und Forstwirtschaft sowie in der Veterinärmedizin und in Haushalten kontaminiert. Als Verunreinigung anderer Präparate ist HCH nicht bekannt (DE BRUIN, 1979). Durch den Einsatz HCH- und lindanhaltiger Formulierungen in ausschließlich offenen Systemen (Forst, Landwirtschaft etc.) kann davon ausgegangen werden, dass die gesamten Verbrauchsmengen in die Umwelt gelangen (ANONYMUS, 1993). Die somit in der Umwelt nachweisbaren HCH-Isomere resultieren aus der früheren Anwendung des technischen HCH und aus dem unsachgemäßen Umgang mit den Abfallprodukten der Lindan-Produktion (SCHACHTSCHABEL et al., 1984). Der Anteil des in die Umwelt gelangten  $\beta$ -HCH wird auf 100 % geschätzt (SETHUNANTHAN et al., 1982) und in absoluten Zahlen mit ca. 15.000 t/Jahr weltweit beziffert (RIPPEN, 1984).

In Tabelle 6 sind aus den 70er Jahren für die drei Bereiche Forst, Holzschutz und Veterinärsektor die eingesetzten Mengen an  $\beta$ -HCH in t dargestellt. Der Einsatz von HCH in der Umwelthygiene (private Haushalte, Stallungen etc.) und somit der Grad der Umweltbelastung aus diesem Bereich ist nur schwer abschätzbar (ANONYMUS, 1993). In Form von reinem Lindan wird HCH als Arzneimittel zur Bekämpfung von Kopfläusen und der Krätze beim Menschen eingesetzt. In den Präparaten für die Landwirtschaft wurde HCH bereits im Jahre 1955 durch Lindan ersetzt, so dass hierdurch keine anderen HCH-Isomere mehr in landwirtschaftlichen Kulturen ausgebracht wurden (DFG, 1982). Eine exakte Quantifizierung von diesen Einträgen ist zumeist nicht möglich (BRÜNE, 1979).

**Tab. 6: Schätzungen der in Deutschland eingesetzten  $\beta$ -HCH-Mengen [t] in folgenden Anwendungsbereichen nach IRPTC (1983) und DFG (1982)**

	Forst	Veterinärsektor	Holzschutz
<b>1972</b>	0,015	0,02	2
<b>1973</b>	0,005	0,03	2
<b>1974</b>	0,006	0,02	11
<b>1975</b>	0,007	0,02	2
<b>1976</b>			3

Mittlerweile ist die Produktion und Anwendung einiger chlorierter Verbindungen aufgrund ihres Gefährdungspotentials verboten. Trotzdem werden die Probleme, die durch die Herstellung entstanden sind und durch die nachhaltige Ent-

sorgung der Produkte weiter bestehen, auf lange Sicht nicht gelöst sein, denn auch die Sanierung solcher Schadensfälle bereitet Schwierigkeiten.

Nach heutigem Kenntnisstand werden Altlasten zur Verminderung oder Beseitigung von Gefahren für die Allgemeinheit entweder gesichert (Immobilisierung bzw. Deponierung) oder saniert (Dekontamination). Dabei stellt die Deponierung nur eine zeitliche und räumliche Problemverlagerung dar. Auch der Einsatz von Sicherungsverfahren, wie der Immobilisierung organischer Schadstoffe durch Verfestigung oder andere Verfahren, wird oft nur vor dem Hintergrund politischer, gesetzlicher, wissenschaftlicher und verfahrenstechnischer Defizite oder finanzieller Engpässe akzeptiert (CLARIUS, 1998).

Da der Anteil des  $\gamma$ -HCH am Isomerengemisch nur ca. 14 - 15 % beträgt und nicht quantitativ isolierbar ist, fielen bei der Lindanherstellung ca. 9 Tonnen nicht insektizid wirksamer Abfallisomere pro Tonne hergestellten Lindans an. Dies waren neben  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH vor allem  $\alpha$ -HCH. Durch den hohen Rückstandsanteil (86 - 88%) gestaltet sich das Problem der Nebenproduktverwertung als dringlich (ANONYMUS, 1993; FEIDIEKER, 1993). Früher wurden diese Abfälle z.T. ohne Schutz gegenüber der Witterung gelagert, oder als Auffüllmaterial in verschiedenen Bereichen benutzt, so dass die Gebiete in der Nachbarschaft von Produktionsstätten stark mit HCH-Isomeren kontaminiert wurden (DFG, 1982; WHO, 1992). Von den Ablagerungsstätten kann eine Verteilung der chemischen Abfälle durch Versickerung oder durch Winderosion von offenen Lagerstätten stattfinden. In einigen verschmutzten Gebieten wurden in bis zu 2 m Bodentiefe hauptsächlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH gefunden (WHO, 1992).

### 2.4.3 Stoffeigenschaften des $\beta$ -Hexachlorcyclohexans

Die Ausbreitung und Verteilung von Schadstoffen in den Umweltkompartimenten Wasser, Boden, Sediment und Luft wird in erster Linie durch die physikochemischen Eigenschaften und die Verteilungskoeffizienten der Substanzen bestimmt. Darüber hinaus dienen Kenntnisse über die Stoffeigenschaften auch dem Verständnis abiotischer und biotischer Transformationsprozesse.

1,2,3,4,5,6-HCH ist ein monocyclisch chlorierter Kohlenwasserstoff. Der Cyclohexanring liegt nicht planar, sondern in der energieärmeren und stabileren Sessel-(trans-Form) oder in der Wannenform vor. Bei der Konfigurationsbezeichnung der HCH-Isomere werden, je nach Stellung der Chloratome, neun Stereoisomere unterschieden, wobei sieben Mesoformen sind und nur das  $\alpha$ -HCH als Enantiomer vorliegt (BUSER & MÜLLER, 1995). Die griechischen Buchstaben

geben die Notierung nach den *Chemical Abstracts* wieder (DE BRUIN, 1979 und FALBE & REGITZ, 1995).

Entscheidend für die physiko-chemischen Eigenschaften der HCH-Isomere ist vor allem die Stellung der Chloratome im Molekül.

Von den neun theoretisch möglichen Stereoisomeren sind nur sechs in nennenswerten, jedoch sehr unterschiedlichen Mengen, im technischen sowie im angereicherten HCH enthalten (s. Tab. 7 und 8). Beide Produkte enthalten daneben auch höher chlorierte Verbindungen wie Hepta- und Octacyclohexan. Die anderen Stereoisomere des HCH sind nur im Labor synthetisierbar.

**Tab. 7: Zusammensetzung des technischen Hexachlorcyclohexans nach Angaben verschiedener Autoren (z.B. Römpp, 1995)**

(55-) 65-70 %	alpha-HCH
7-(9)10(20) % (5-14 %)	beta-HCH
14-15 % (10-18 %)	gamma-HCH
~7 % (6-(8)10 %)	delta-HCH
~1-2 % (3-4 %)	epsilon-HCH
~0-1 %	andere HCH-Isomere
~0-1 %	Chlorbenzole (hauptsächlich Monochlorbenzole)
~0-2 %	Produkte mit unvollständiger Chlorierung des Benzolrings
~0,5-5 %	Benzol (1% nach DE BRUIN (1979))

**Tab. 8: Zusammensetzung des angereicherten Hexachlorcyclohexans nach DE BRUIN, 1979**

22-23 %	alpha-HCH
2-4 %	beta-HCH
42-44 %	gamma-HCH
19 %	delta-HCH
1 %	epsilon-HCH
9 %	Heptachlorcyclohexan

Im Folgenden wird kurz auf die physiko-chemischen Eigenschaften des technischen HCH eingegangen, wobei dem  $\beta$ -Isomer besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden soll.

**Tab. 9: Chemische Identität des 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (technisches HCH) (z.B. Römpp, 1995)**

Allgemeiner Name:	Hexachlorcyclohexan
Synonyme/Abkürzungen:	Benzolhexachlorid, HCH, BHC, HKhTsH (Russland), HCCH, TBH, 666 (Dänemark)
CA-Bezeichnung:	Cyclohexane, 1,2,3,4,5,6-hexachloro-, (1lc,2lb,3lc,4lb,5lc,6lb)-
CAS-Nr.:	608-73-1
EG-Nr.:	602-042-00-0
ECDIN-Nr.:	0018400
Summenformel:	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>
Molekulargewicht:	290,85
Aggregatzustand:	fest
Farbe:	weiß bis bräunlich
Geruch:	muffig
Dichte:	1,87

**Tab. 10: Identität des b-Hexachlorcyclohexan**

Konfiguration Chlor:	eeeeee (a = axial; e = äquatorial)
Kristallform:	kubisch (oktaedrisch)
CAS-Nummer:	319-85-7
RTECS-Nummer:	GV 4375000
ECDIN-Nr.:	0006683
Molare Masse:	290,83 g/mol (RIPPEN, 1984)
Aggregatzustand bei 25° C:	fest
Farbe:	farblos
Dichte:	bei 11° C: 1,89 g/cm <sup>3</sup> (RIPPEN, 1984) bei 20° C 1,89 g/cm <sup>3</sup> (GALVAN LOPEZ, 1999)
Relative Gasdichte (Luft = 1):	10,0 (RIPPEN, 1984)
Schmelzpunkt:	312 ° C (Subl.) (RIPPEN, 1984) 309° C (GALVAN LOPEZ, 1999) 297 ° C (VERSCHUEREN, 1983)
Dampfdruck (20 ° C):	4,3 x 10 <sup>-7</sup> hPa (RIPPEN, 1984) 4,9 x 10 <sup>-7</sup> hPa (DFG, 1982)

Das Dipolmoment als Maß der Polarität gibt Hinweise z.B. zur Resistenz und lässt Deutungen zur Sorbierbarkeit an der organischen Substanz des Bodens sowie zur Bioakkumulation zu (HEINISCH et al., 1991). Der aus Wasserlöslichkeit und Dampfdruck resultierende *Henry-Koeffizient* ermöglicht eine Aussage über die Volatilität einer Verbindung (FEIDIEKER, 1993). Der *n-Octanol/Wasser-Koeffizient* (log K<sub>OW</sub>) gibt den Grad der Lipophilie der Substanz an und zeichnet sich durch eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Biokonzentrationsfaktor und dem Adsorptionsverhalten der Substanzen aus (KARICKHOFF et al., 1979, SABLJIC, 1987 und PFLUGMACHER, 1992). Da die Adsorption der Substanzen an

die Bodenmatrix vom Kohlenstoffgehalt abhängt, wird der *Adsorptionskoeffizient* (K) auf die organische Masse im Boden bezogen (oc = organic concentration). Bei einer theoretischen Umrechnung des n-Octanol/Wasser-Koeffizienten in den Adsorptionskoeffizienten wird von einem einfachen Modell ausgegangen, nach dessen Darstellung die adsorbierenden Chemikalien in die organische Bodenmatrix reversibel gebunden werden. In Wirklichkeit stellen aber mineralische und huminstoffhaltige Fraktionen des Bodens durch irreversible Sorption oder kovalente Bindungen eine Senke für viele Verbindungen dar, so dass die gemessenen  $K_{oc}$ -Werte und die Korrelationen mit den n-Octanol/Wasser-Koeffizienten oft hohen Schwankungen bzw. Streuungen unterliegen (OTTOW, 1990, BOLLAG et al., 1992 und KORTE, 1992).

**Tab. 11: Daten zur Mobilität des b-Hexachlorcyclohexan nach versch. Quellen (s.u.)**

Wasserlöslichkeit:	bei 20-25° C:	0,2 mg/l <sup>5)</sup> ; 0,00032 g/l <sup>4)</sup>
	bei 20° C:	1,5 mg/l <sup>3)</sup> ; 5 ppm (g/l) <sup>2)</sup> ; 0,2 mg/l <sup>6)</sup>
	bei 28° C:	0,2 mg/l <sup>3)</sup> ; 1,5 mg/l <sup>7)</sup>
Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln bei 20° C:		
	Aceton	103,9 g/l <sup>2), 3)</sup>
	Benzol	19 g/l <sup>1), 2)</sup>
	Butanol	7 g/l <sup>1), 2)</sup>
	Chloroform	3 g/l <sup>1), 2), 3)</sup>
	Cyclohexanon	121 g/l <sup>1), 3)</sup>
	Dieselöl	3 g/l <sup>1), 2)</sup>
	Diethylether	18 g/l <sup>1), 2)</sup>
	Dioxan	78 g/l <sup>1), 2)</sup>
	Essigsäure	10 g/l <sup>1), 2)</sup>
	Essigsäureethylester	69 g/l <sup>1)</sup>
	Ethanol	11 g/l <sup>1), 2), 3)</sup>
	Methanol	16 g/l <sup>1), 2)</sup>
	i-Oktan	69 g/l <sup>1)</sup>
	Petrolether	1-2 g/l <sup>3)</sup> , 2 g/l <sup>1), 2)</sup>
	Tetrachlorkohlenstoff	3 g/l <sup>1), 2)</sup>
	Trichlorethylene	3 g/l <sup>2)</sup>
	Toluol	21 g/l <sup>1), 2)</sup>
	„White oil“	2 g/l <sup>2)</sup>
	Xylol	33 g/l <sup>1), 2), 3)</sup>
Sättigungskonzentration bei 20° C:		0,006 mg/m <sup>3</sup> <sup>4)</sup>
Henry-Koeffizient H=c(Luft)/c(Wasser) bei 20° C:		16x10 <sup>-6</sup> <sup>4)</sup>
Angaben zur Adsorbierbarkeit:		Boden: $K_{oc}$ : 1680 <sup>4)</sup> , Sediment: $K_{oc}$ :3800 <sup>4)</sup>
Log $K_{ow}$ bei 25° C:		3,85 <sup>4)</sup> ; 3,80 <sup>3)</sup>
Geruchsschwellenkonz. mg/l bzw. ppm/l Wasser:		0,00032 nach ECDIN (1999)
Quellen: <sup>1)</sup>	LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993	
<sup>2)</sup>	GALVAN LOPEZ, 1999	
<sup>3)</sup>	WHO, 1992	
<sup>4)</sup>	RIPPEN, 1984	
<sup>5)</sup>	EICHLER, 1983	
<sup>6)</sup>	DFG, 1982	
<sup>7)</sup>	AGTEREN, VAN MARTIN, KEUNING, SYTZE, JANSSEN, DICK, 1998	

#### 2.4.4 Verhalten von Hexachlorcyclohexan in der Umwelt

Während das Lindan Gegenstand zahlreicher und vielfältiger Untersuchungen war und z.T. auch noch heute ist, was den beabsichtigten und zumeist erfolgreichen Niederschlag in der Festsetzung von internationalen (WHO/FAO) und nationalen Grenz- und Schwellenwerten sowie in Einzelverboten fand, sind entsprechende Konsequenzen für die Abfallisomere höchst dürftig, obwohl die human- und ökotoxikologischen Eigenschaften von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH zumeist als weitaus gravierender zu bewerten sind (HEINISCH et al., 1991). Das  $\beta$ -HCH gilt als ein universelles Umweltgift, welches sich in erster Linie im Boden aufhält und von Pflanzen akkumuliert wird (WHO, 1992).

HCH-Isomere sind sehr stabil gegenüber oxidativen und hydrolytischen Einflüssen sowie gegenüber Säuren (DFG, 1982). Unter dem Einfluss von Alkalien erfolgt eine Dehydrohalogenierung, wobei das  $\beta$ -HCH am langsamsten reagiert. Die thermodynamisch besonders günstige äquatoriale Stellung der 6 Cl-Atome verleiht dem  $\beta$ -HCH die große Stabilität, die durch viele Untersuchungen belegt werden kann.  $\gamma$ -HCH ist die reaktivste Verbindung unter den 4 genannten HCH-Isomeren. Die thermodynamische Stabilität nimmt in der Reihenfolge:  $\gamma < \alpha < \delta < \beta$  zu (EICHLER, 1983) und die Persistenz in der Reihenfolge  $\alpha < \gamma < \delta \ll \beta$  (CHESSELLS et al., 1988).

Diese hohe Persistenz des  $\beta$ -Isomers ist verantwortlich für die nur sehr langsame Abnahme der  $\beta$ -HCH-Konzentrationen in allen Umweltmedien. Aufgrund der hohen Persistenz kann man beispielsweise auch anhand von Sedimentproben nach Datierung Korrelationen zu Produktionszeiträumen und -intensitäten, Nutzungsverböten etc. finden (ZHANG et al., 2002).

$\alpha$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -HCH weisen darüber hinaus höhere Werte für das Dipolmoment auf. Auch im Hinblick auf Dampfdruck und Schmelzpunkt verhält sich das  $\beta$ -HCH stark abweichend, so dass seine Sonderstellung unter den HCH-Isomeren noch stärker zur Geltung kommt (DFG, 1982; EICHLER, 1983).

In der Regel liegen in der Luft unbelasteter Gebiete nur die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomere vor, wobei doppelt so hohe  $\alpha$ - wie  $\gamma$ -Gehalte nachgewiesen wurden. Die übrigen Isomere finden sich im Allgemeinen nur in der direkten Umgebung von Depönen oder Produktionsstätten, wo sogar 100-fache und höhere Werte gemessen wurden. Der überwiegende Anteil der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomere liegt in der Gasphase vor, bei den  $\beta$ - und  $\delta$ -Isomeren liegen die Verhältnisse umgekehrt, d.h. der an Aerosolen gebundene Anteil überwiegt. Da in der Luft praktisch nur die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomere angetroffen werden, finden sich auch nur diese in den Niederschlä-

gen wieder. Wo  $\beta$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Isomere im Niederschlag erscheinen, liegt in der Regel eine Aufwirbelung von Staub aus kontaminierten Gebieten oder eine Beeinflussung durch HCH-haltigen Staub von Produktionsstätten vor.

Im Vergleich zu Regen enthält Schnee in unbelasteten Gebieten deutlich weniger HCH (DFG, 1982; SELENKA & ECKRICH, 1983; FISCHER, 1990).

In Oberflächengewässern kommt HCH aufgrund der Niederschlagsereignisse auch ohne produktions- bzw. anwendungsbedingte Einleitung vor. Meist sind auch hier nur  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomere nachweisbar, aber insbesondere in Fließgewässern können, durch (ehemalige) Einleitungen bedingt, auch erhöhte Gehalte an  $\beta$ -HCH auftreten (DFG, 1982).

Die Isomere des HCH konnten darüber hinaus sowohl in Meerwasser (WIBERG et al., 2001) als auch in Sedimenten und Meerestieren nachgewiesen werden. Der Eintrag von HCH in das marine Milieu ist über die Atmosphäre, durch Flüsse, über direkte Einleitung oder durch das Versenken von Abfällen möglich. Sedimente besitzen offenbar nur eine geringe Sorptionskapazität für  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH, im Seeton dagegen reichert sich HCH stärker an. Ebenso wird HCH von Meerestieren aus dem umgebenden Wasser akkumuliert (DFG, 1982; ERNST, 1983; WHO, 1992). Bei der weiträumigen Verteilung von  $\gamma$ -HCH ist der Austausch zwischen der Luft und dem Meerwasser von geringerer Bedeutung als bei anderen chlorierten Pestiziden wie beispielsweise dem Endosulfan (WEBER et al., 2006). Untersuchungen in der Arktis haben gezeigt, dass für  $\gamma$ -HCH nur eine geringe Verteilung über den Luft-Meerwasser-Austausch zu beobachten ist und eher die Einträge durch Flüsse und durch Fabriken an den Küsten bestimmend für eine Konzentrationsverteilung sind.

Futter- und Nahrungsmittel aus Kontaminationsgebieten zeigen erhöhte HCH-Werte. Beanstandete Milch enthält im Wesentlichen überhöhte Gehalte des persistenten  $\beta$ -HCH. Auch in weltweit erhobenen menschlichem Probenmaterial (Fett, Humanmilch, Blut) findet sich das  $\beta$ -Isomer in den vergleichsweise höchsten Konzentrationen (BRÜNE, 1979; KAMPE, 1979; JENSEN, 1983; WHO, 1992).

Durch ihre lipophilen Eigenschaften können die chlororganischen Substanzen relativ leicht resorbiert, im Organismus verteilt und angereichert werden. Dabei steigt die Tendenz zur Akkumulation mit steigendem n-Octanol/Wasser-Koeffizient. Generell besitzen alle HCH-Isomere eine geringe Wasserlöslichkeit, wobei jedoch  $\gamma$ - und  $\delta$ -HCH um ein Vielfaches besser löslich sind als  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH. Letzteres ist wegen seiner symmetrischen Struktur völlig unpolar, wo-

durch die im Vergleich zu den anderen Isomeren starke Anreicherung im Fettgewebe erklärt werden kann.

MA et al. (2003) haben ein Modell zum atmosphärischen Transport von Hexachlorcyclohexan entwickelt. Es berücksichtigt sowohl den Austausch zwischen Boden und Luft als auch den Austausch zwischen Wasser und Luft. Mit Hilfe dieses Modelles haben die Autoren die Auswirkungen der Verwendung von Lindan in kanadischen Prärien auf die Region der „Great Lakes“ untersucht.

## **2.4.5 Wirkungen von Hexachlorcyclohexan auf verschiedene Organismen**

### **2.4.5.1 Aufnahme und Metabolismus**

Pflanzen nehmen HCH aus dem Boden oder direkt aus der Atmosphäre aus der Gasphase auf (SELENKA & ECKRICH, 1983). Im Boden enthaltene HCH-Rückstände werden von darauf wachsenden Pflanzen in unterschiedlichster Menge aufgenommen. Vergleichende Untersuchungen mit vier HCH-Isomeren an Tabakpflanzen ergaben eine höhere Resorption über die Wurzel für  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH als für  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH (EICHLER, 1983). Bei Getreide, Futterpflanzen und einigen Gemüsearten wurden an belasteten Standorten im Freiland Transferfaktoren (Boden-Pflanze) für HCH von 0,6 - 1,6 ermittelt. In Gefäßversuchen wurden z.T. erheblich höhere Faktoren beobachtet (z.B. Weidegras 0,9 - 11,1) (BRÜNE, 1979).

Die Behandlung des Saatgutes mit Insektiziden kann einen nachteiligen Einfluss auf das Wachstum der Pflanzen haben. In einer dreijährigen Studie (SINGH & SINGH, 2005) konnte gezeigt werden, dass die Menge an pflanzenverfügbarem Stickstoff und die Aktivität der Arginin-Desaminase bei mit Lindan behandeltem Saatgut deutlich abnahm. Lindan-Rückstände konnten noch nach 120 Tagen nach der Behandlung nachgewiesen werden, die Halbwertszeit betrug ca. 53 Tage.

Lindan wirkt insektizid bei Aufnahme über den Verdauungs- und Respirationstrakt sowie bei äußerlichem Kontakt. Von dem gasförmig vorliegenden HCH wird jedoch nur ein Teil resorbiert. Beim Menschen wird die Aufnahme von HCH über die Atmung in unbelasteten Gebieten auf ca. 1% der sonstigen Quellen geschätzt. In Belastungsgebieten kann die Aufnahme allerdings erheblich höher sein (SELENKA & ECKRICH, 1983).

Aus einer oral verabreichten Lösung werden alle vier Isomere von Ratten zu mehr als 90 %, beim  $\beta$ -HCH sogar zu mehr als 95 % resorbiert (WHO, 1992). Die Verteilung nach einmaliger Applikation ist offenbar nach 24 Stunden abgeschlossen, wobei die Hauptmenge der applizierten Isomere erwartungsgemäß

im Fettgewebe akkumuliert wird, darüber hinaus in der Leber, im Hirn und in den Nieren. Der Mensch nimmt in Lipiden gelöste HCH-Isomere nach oraler Verabreichung schnell und weitgehend auf. Bei der Aufnahme spielen Micellen eine zentrale Rolle. Sie dienen als Transportvehicle für hydrophobe, organische Verbindungen (OOMEN et al., 2000). Demgegenüber wird HCH aus wässriger Suspension nur mäßig resorbiert. Über die Haut wird vor allem  $\gamma$ -HCH gut aufgenommen. Die initialen Halbwertszeiten in Gehirn und Fettgewebe sind praktisch identisch. Nach einmaliger Gabe relativ hoher Dosen werden während der ersten 3 Wochen die in Tabelle 12 wiedergegebenen Werte gefunden (WHO, 1992; ANONYMUS, 1993):

**Tab. 12: Halbwertszeiten der HCH-Isomere im menschlichen Körper**

	Weiblich	Männlich
$\alpha$ -HCH	6 Tage	1,6 Tage
$\beta$ -HCH	~ 20 Tage	~ 14 Tage
$\gamma$ -HCH	1,5 Tage	
$\delta$ -HCH	0,5 Tage	

Die Eliminierung erfolgt über Metabolisierung und Exkretion, wobei sich folgende Reihenfolge in der Eliminierungsgeschwindigkeit ergibt:  $\delta \approx \gamma > \alpha \gg \beta$ .

Als primäres Abbauprodukt kann 1,3,4,5,6-Pentacyclohexen-1 auftreten, welches unter Chlorkohlenwasserstoffabspaltung in isomere Tri- und Tetrachlorbenzole umgewandelt werden kann. Neben Spuren verschiedener chlorierter Benzole sind auch polare Metabolite nachweisbar, vornehmlich Penta-, Tetra- und Trichlorphenole, die entweder frei oder in konjugierter Form vorliegen. Die bei der Metabolisierung ablaufenden chemischen Reaktionen sind: Dehydrochlorierung, Dehydrierung, Dechlorierung und Hydroxylierung (EICHLER, 1983).

Studien zum Metabolismus von HCH wurden überwiegend mit  $\gamma$ -HCH an Ratten, Mäusen und Pflanzen durchgeführt (ANONYMUS, 1993).

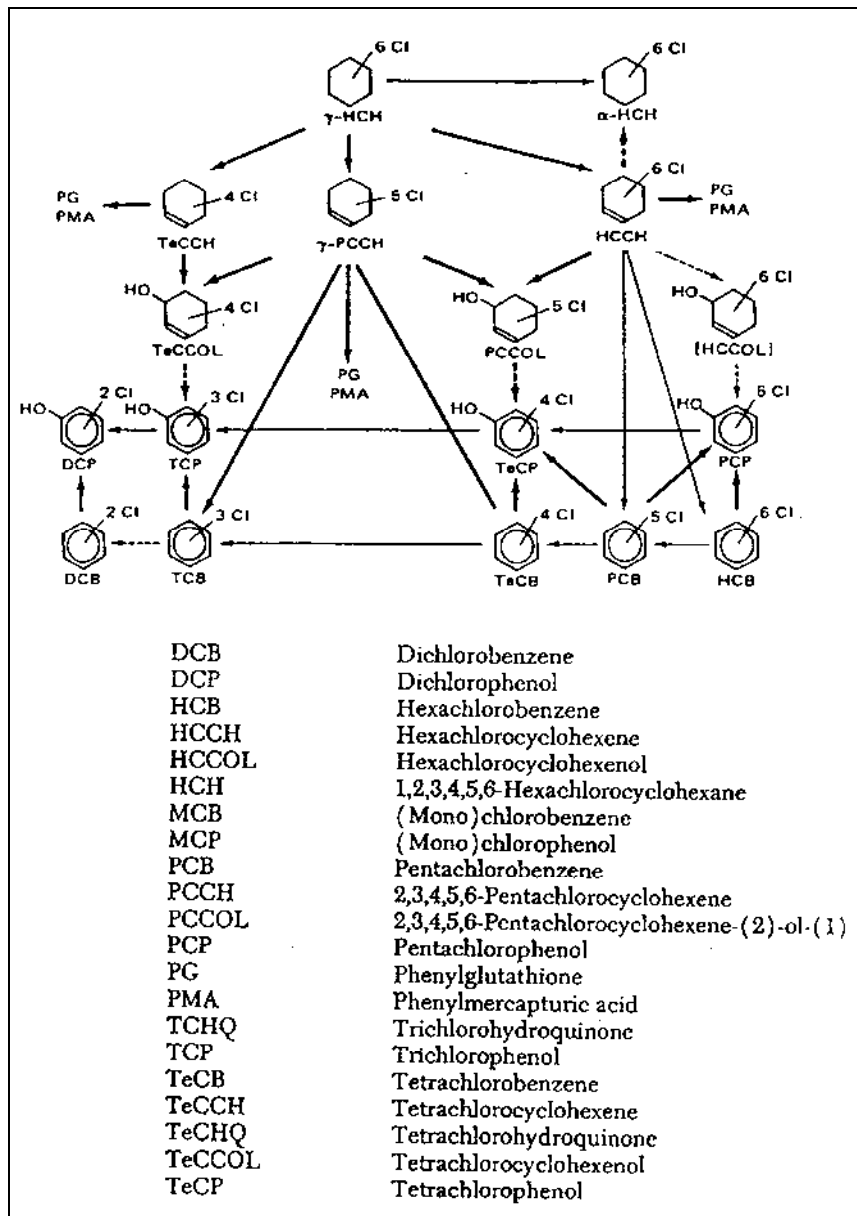


Abb. 1: Abbauewege des gamma-HCH nach (ENGST et al., 1978)

Das Schema (Abb. 1) veranschaulicht, dass Lindan über eine Vielzahl von Abbauewegen und Intermediärprodukten umgewandelt werden kann. Die skizzierten Abbauewege des Lindans dürften nach EICHLER (1983) auch für die anderen HCH-Isomere zutreffen, wobei die Geschwindigkeit der Verstoffwechslung bei den einzelnen Isomeren unterschiedlich ist. Aufgrund der sterischen Verhältnisse und der sehr geringen Wasserlöslichkeit sind insbesondere beim  $\beta$ -HCH die Abbaureaktionen stark behindert. Über den Metabolismus von HCH im Menschen liegen bislang nur wenige Befunde vor. Sowohl im Blut als auch im Harn exponierter Menschen wurden im Wesentlichen die gleichen Metabolite wie bei der Ratte gefunden (DFG, 1982).

Eine Exkretion der unveränderten Isomere erfolgt praktisch ausschließlich über den Darm. Bei  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH sind ca. 16 % einer einmaligen Dosis in den Fä-

ces zu finden; für  $\beta$ -HCH werden höhere Anteile erwartet (DFG, 1982), da dieses Isomer u.a. die Blut-Gehirn-Barriere weniger bereitwillig als die anderen Isomere passiert.

#### 2.4.5.2 Bioakkumulation

Obwohl sich die HCH-Isomere nur durch die Stellung der Chlorsubstituenten voneinander unterscheiden, treten bezüglich der Akkumulation Unterschiede zwischen den verschiedenen Isomeren auf (FEIDIEKER, 1993). Bei Untersuchungen von humanem Fettgewebe und Muttermilch konnte nachgewiesen werden, dass das  $\beta$ -HCH hier in vergleichsweise sehr hohen Konzentrationen vorkommt und in erster Linie in Geweben und Organen mit hohem Fettanteil akkumuliert wird, obwohl der produzierte und ausgebrachte Anteil des  $\beta$ -HCH geringer war als der Anteil der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomere (JENSEN, 1983; FEIDIEKER, 1993). Für diese im Vergleich höhere Akkumulation des  $\beta$ -HCH sind unter anderem die niedrige Wasserlöslichkeit, der langsamere Transport in die Zellen und die schlechtere metabolische Zersetzung verantwortlich (MACHOLZ, 1982), kurz die hohe Persistenz des  $\beta$ -HCH (WHO, 1992). Die bis ins hohe Alter stattfindende Akkumulation liegt daran, dass selbst bei geringer Exposition die aufgenommene Menge des  $\beta$ -HCH die mögliche Eliminierungsrate übersteigt, so dass insbesondere bei den terminalen Gliedern der Nahrungskette bis ins hohe Alter eine Akkumulation erfolgt (DFG, 1982; BAUMANN et al., 1983; WHO, 1992). Gegenüber dem  $\gamma$ -HCH bedeutet dies für das  $\beta$ -HCH eine ca. 10 - 30-fach größere Neigung zur Akkumulation im Fettgewebe. Einige Untersuchungen (STEINMETZ et al., 1996) ergaben, dass  $\beta$ -HCH aufgrund der hohen Akkumulation als Umwelt-Estrogen wirken könnte.

Während augenscheinlich die Gesamtsituation der Rückstände der chlorierten Kohlenwasserstoffe in zahlreichen Lebensmitteln seit Erlass der Höchstmengenverordnung eine deutliche Verbesserung gezeigt hat, waren im HCH-Bereich bis ca. 1980 keine vergleichsweise günstigen Entwicklungstendenzen gegeben (DFG, 1982), danach gingen die Werte deutlich zurück (<http://www.bayern.de>, 1997). In den Industrieländern stammen mehr als 90 % der Belastung aus der Nahrung (Milch und Milchprodukte, Ei, Fisch, Frauenmilch und z.T. Getreide) (DFG, 1982; WHO, 1992). Die mittlere Konzentration des  $\beta$ -HCH in menschlichem Fettgewebe wird in absoluten Zahlen (mg/kg Körperfett) wie folgt angegeben: Bundesrepublik Deutschland, 0,33 – 0,88; Niederlande, 0,40; USSR, 0,31; Schweiz, 0,90; USA, 0,27 und Großbritannien 0,31 (WHO, 1992). Da  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH keinerlei Nutzen haben, ist ihr Vorhandensein

als Verunreinigung in Lebensmitteln aufgrund ihres gesundheitlichen Risikos nicht tolerierbar (DFG, 1982).

Von aquatischen Lebewesen werden die HCH-Isomere aus dem umgebenden Wasser aufgenommen. Eine Anreicherung in der marinen Nahrungskette und auch in Süßwasserökosystemen (Biomagnifikation) ist, im Gegensatz zu den  $\beta$ - und  $\delta$ -Isomeren, für die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomere nicht zu erwarten (ERNST, 1983; HERRMANN et al., 1986).

Technisches HCH ist ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren.  $\alpha$ -HCH ist das einzige chirale Isomer. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Lipophilität, Dampfdruck und Polarität der Enantiomere sind gleich. Dennoch findet man (ausgehend von racemischen Gemischen aus technischer Produktion) nicht-racemische Enantiomerenverhältnisse in der Umwelt nach dem Durchlaufen verschiedener biotischer Prozesse. Die Änderung des Enantiomerenverhältnisses bei  $\alpha$ -HCH als Folge enantioselektiver biochemischer Prozesse in der Nahrungskette des Polarbären war Gegenstand diverser Untersuchungen (WIBERG et al., 2000).

In Tabelle 13 werden beispielhaft einige Biokonzentrationsfaktoren angeführt.

**Tab. 13: Biokonzentrationsfaktoren für  $\beta$ -HCH**

Algen (bzgl. Fettgehalt)	12.000 – 13.000	(VERSCHUEREN, 1983)
Alge (bzgl. FM)	180	(RIPPEN, 1984)
Belebtschlamm	1.200	(RIPPEN, 1984)
Ciliaten (bzgl. TS)	37-830	(RIPPEN, 1984)
Mikroorganismen	2.400	(RIPPEN, 1984)
Regenwurm (TS)	5,2 (Sandboden)	(RIPPEN, 1984)
	1,56 (Standardboden)	(RIPPEN, 1984)
	112, 104 (Bodenwasser)	(RIPPEN, 1984)
aquatische Lebewesen	2,9 $\pm$ 0,3	(WILLETT et al., 1998)
Muscheln	127	(RIPPEN, 1984; WHO, 1992)
Fische (bzgl. Fettgehalt)	1.700	(VERSCHUEREN, 1983)
Fische	70	(KORTE, 1979)
Fische (Muskeln)	273	
	658	
	973	
	1043	
	1485	(WHO, 1992)
Fische	9.000-22.000	(HEINISCH et al., 1991)
Fische (Fettgewebe)*	100.000-500.000	(WHO, 1992)
Vögel (Eier)	13	(WHO, 1992)
Vögel (Fettgewebe)	15	(WHO, 1992)
Mensch (Fettgewebe)	208	(EICHLER, 1983)
	527 $\pm$ 140 (310-744)	(WHO, 1992; WILLETT et al., 1998)
	530 (310-740)	(RIPPEN, 1984)
Mensch (Nassmasse)	370 (210-520)	(RIPPEN, 1984)

\* errechnete Werte

### 2.4.5.3 Toxizität

Erkenntnisse über akute und subakute, chronische und subchronische Effekte sowie über Cancerogenität, Mutagenität und Teratogenität stützen sich in der Regel auf tierexperimentelle oder biochemische Untersuchungen. Eine Verallgemeinerung der Ergebnisse ist nicht immer möglich, da zum einen die toxischen Wirkungen der HCH-Isomere von der Tierart und dem Geschlecht abhängen, zum anderen Langzeiteffekte in Tierexperimenten bisher nicht beobachtet wurden (FEIDIEKER, 1993). Darüber hinaus sind die Wirkungsmechanismen des  $\beta$ -HCH und die damit verbundenen toxikologischen Konsequenzen für den Menschen noch unklar (WILLET et al., 1998). Nach Angaben der WHO (1992) hat  $\beta$ -HCH trotz z.T. hoher Biokonzentrationsfaktoren im Allgemeinen nur eine mäßige Toxizität auf Algen, Pflanzen, wirbellose Tiere und Fische.

#### Akute Toxizität

$\gamma$ -HCH ist im Tierversuch akut toxischer als die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Isomere. Eine Bestimmung der LD<sub>50</sub> für  $\beta$ -HCH ist aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Substanz praktisch nicht möglich (DFG, 1982), AGERTEN, (1998) führt einen Wert von 2.400 - 2.000 mg/kg LM an. Die höchste einmalig oral applizierte Dosis von 200 mg/kg löste bei Ratten keine akut auftretenden neurotoxischen Symptome aus. Bei Verabreichung von  $\beta$ -HCH über mehrere Tage hinweg in Dosen von 50 - 100 mg/kg traten rasch neurotoxische Wirkungen auf, die bei einer kumulativen Dosis von ca. 500 mg/kg die Hälfte der Versuchstiere tötete. Bei Eintritt des Todes war im Gehirn der Versuchstiere, weitgehend unabhängig von der Applikationsart, eine Konzentration von ca. 20  $\mu$ g  $\beta$ -HCH / g LM vorhanden. Dies erlaubt den Rückschluss, dass  $\beta$ -HCH nicht so ungiftig ist, wie vielfach angenommen und seine Toxizität (Verkürzung der Lebensdauer) bei wiederholter Applikation zwischen der des  $\gamma$ - und des  $\alpha$ -HCH einzuordnen (DFG, 1982) bzw. höher als bei diesen beiden Isomeren ist (PORTIG & VOHLAND, 1983). Die Ursache für die schwierige Bewertung der Toxizitäten der einzelnen HCH-Isomere und somit auch die Einordnung des  $\beta$ -HCH ist in den z.T. stark differierenden physikalisch-chemischen und pharmakologischen Eigenschaften, insbesondere beim  $\beta$ -HCH, zu finden (PORTIG & VOHLAND, 1983).

Alle vier Isomere setzen im Tierversuch die Wirksamkeit zahlreicher Krampfgifte herab. Dieser antikonvulsive Effekt beruht z.T. auf einer induktiven Erhöhung der Aktivität fremdstoffmetabolisierender Enzyme. Andererseits können die HCH-Isomere auch durch direkte Einwirkungen auf das zentrale Nervensystem dessen chemische und elektrische Erregbarkeit herabsetzen.  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH zeigen den antikonvulsiven Effekt bereits in Dosierungen, die 3 - 5-fach unter den neurotoxisch wirksamen Mengen liegen. Beim  $\gamma$ -HCH treten dagegen anti-

konvulsive und neurotoxische Wirkungen bei ungefähr gleicher Konzentration ein (DFG, 1982).

HCH-Isomere wirken akut neurotoxisch bei Säugetieren, wobei jedes der vier HCH-Isomere seine eigene Form von Neurotoxizität hat. Bei entsprechend hoher Dosis können alle HCH-Isomere tödlich wirken (Tab. 14), wobei der Tod innerhalb von Minuten ( $\gamma$ -HCH), Stunden ( $\delta$ -HCH) oder Tagen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH) eintritt (DFG, 1982; PORTIG & VOHLAND, 1983).

**Tab. 14: Rangordnung für die akute Neurotoxizität, unter Zugrundelegung der Hirnkonzentration (in mg/g) bei Eintritt der aufgeführten neurotoxischen Effekte (DFG, 1982; ANONYMUS, 1993)**

$\gamma$ -HCH	> $\beta$ -HCH	> $\delta$ -HCH	> $\alpha$ -HCH
6-7	15 - 20	30 - 35	80 - 100
generalisierter kronischer Krampf	Ataxie	lokomotorische Exzitation	generalisierter Tremor

### Chronische Toxizität

Bei langfristiger Applikation der HCH-Isomere mit dem Futter an Ratten erwies sich  $\beta$ -HCH als wesentlich toxischer im Vergleich mit dem  $\alpha$ -HCH und dieses geringfügig toxischer als  $\gamma$ -HCH. Die wesentlichen Schäden treten an der Leber und an den Nieren auf (DFG, 1982). Alle HCH-Isomere induzieren mikrosomale Enzyme der Leber und führen sowohl bei Ratten und Mäusen, wie auch beim Menschen zu Lebervergrößerungen.

**Tab. 15: „No effect levels“ bei Ratten aus Ergebnissen mehrerer Versuchsreihen nach HOFFMANN (1983)**

$\alpha$ -HCH	10 mg/kg Futter
$\beta$ -HCH	2 - 5 mg/kg Futter
$\gamma$ -HCH	50 mg/kg Futter
techn. HCH	10 mg/kg Futter

Nach RIPPEN (1984) liegt der „no effect level“ des  $\beta$ -HCH für Ratten bei oraler Gabe bei 0,4 mg/kg Futter bzw. bei 0,02 mg/kg Körpergewicht und die Retentionsrate bei 33 %.

Beim Menschen können bei Blutkonzentrationen ab 0,02 mg  $\gamma$ -HCH/L klinische, insbesondere zentralnervöse Symptome auftreten. Sehr vereinzelt konnten beim Menschen allergische Reaktionen beobachtet werden (HERBST, 1983). HCH gehört in die Gruppe körperfremder Substanzen, die im Knochenmark des Menschen die Regeneration aller Blutzellen oder Zellreihen inhibieren können.

Nach intensivem Kontakt mit verschiedenen HCH-Isomeren wurden beim Menschen mehrfach isolierte Thrombozytopenien oder aplastische Anämien, manchmal Panmyelophthisen beschrieben. Die Erkrankungen führten vielfach zum Tode. Eine feste Beziehung zur eingenommenen Dosis oder zur Dauer der Exposition konnte jedoch nicht festgestellt werden (DFG, 1982; VOHLAND & KORANSKY, 1983).

### **Kanzerogenität**

Das  $\alpha$ -Isomer scheint die größte Wirksamkeit als Tumorauslöser zu besitzen (BÜSSER, 1987), aber auch nach der Behandlung mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -HCH sind in bestimmten Mäusestämmen Tumore beobachtet worden (DFG, 1982; SCHULTEHERMANN, 1983; WHO, 1992). Die Abfrage der Datenbank IRIS (Integrated Risk Information System; <http://www.epa.gov/iris/>) ergab für  $\beta$ -HCH die Zuordnung zur Gruppe C: *possible human carcinogen*.

### **Teratogenität und Embryotoxizität**

HERBST (1983) fand keinen Hinweis auf eine teratogene Wirkung des Lindans, ebenso fiel das Ergebnis der IRIS-Datenbankabfrage (Integrated Risk Information System; <http://www.epa.gov/iris/>) aus. Auch die anderen HCH-Isomere sind nach heutigen Erkenntnissen nicht teratogen (HOFFMANN, 1983), obwohl ein transplacentaler Transfer trächtiger Mäuse und Ratten an ihre Föten von 2 bzw. 40 % nachgewiesen werden konnte (WHO, 1992). Der Transfer über die (Mutter-)Milch liegt bei 60 % der verabreichten Dosis (WHO, 1992). Nach RIPPEN (1984) konnten reproduktionstoxische Wirkungen und Störungen des endokrinen Systems nachgewiesen werden. Einige Studien vermuten, dass das  $\beta$ -HCH wie ein Umweltöstrogen wirken könnte (WILLETT et al., 1998).

### **Mutagenität**

Sowohl  $\gamma$ -HCH als auch die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomere wurden einzeln und im Gemisch mit verschiedenen Verfahren auf ihre mutagene Wirkung getestet. Bei allen Untersuchungen waren keine mutagenen Wirkungen erkennbar (DFG, 1982; WHO, 1992). Allerdings erzeugt  $\beta$ -HCH Polyploidie in tierischen und pflanzlichen Zellen. Außerdem wurden Chromosomenbrüche und -lücken in Geweben von Versuchstieren und in menschlichen Lymphozytenkulturen beobachtet (DFG, 1982).  $\gamma$ -HCH stellt laut HERBST (1983) für den Menschen kein genetisches Risiko dar. Nach derzeitigem Kenntnisstand sind die anderen HCH-Isomere ebenfalls nicht mutagen (HOFFMANN, 1983).

### **Wirkung auf das Immunsystem**

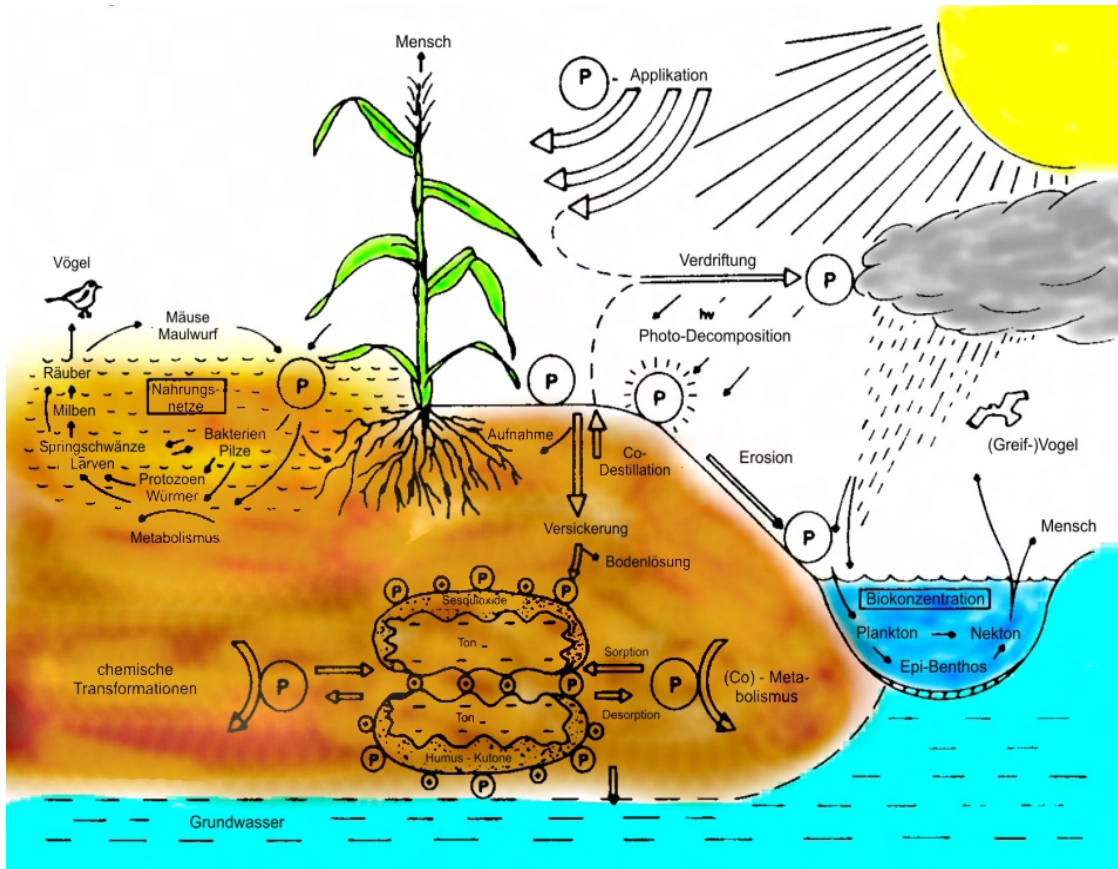
Während  $\gamma$ - und  $\delta$ -HCH die Proliferation von Lymphozyten hemmen, kann eine ähnliche Wirkung selbst bei hohen  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH-Konzentrationen nicht festgestellt werden (DFG, 1982; VOHLAND & KORANSKY, 1983).

### **2.4.6 Hexachlorcyclohexan in Boden und Grundwasser**

Pflanzenschutzmittel werden dem Boden direkt zugesetzt oder sie gelangen über die behandelten Pflanzen in den Boden. Letzteres geschieht durch Abwaschen von den Pflanzen bei Niederschlagsereignissen, Rückführung von Wirkstoffen oder Metaboliten durch nicht geerntete Pflanzenreste oder durch Wurzelexsudation. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Verbindungen, edaphische und klimatische Standorteigenschaften sowie Bewirtschaftungspraktiken beeinflussen das Verhalten von Pflanzenschutzmitteln im Boden, welches wiederum ein entscheidendes Kriterium für deren Umweltverträglichkeit darstellt. Das Verhalten der Chemikalie im Boden umfasst deren Mobilität, Sorption und Desorption, biologische und nicht-biologische Transformation, Persistenz und Bioakkumulation (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997).

Aufgrund der weiträumigen Verbreitung von HCH auf dem Luftweg sowie seiner vielseitigen land- und forstwirtschaftlichen Verwendung in ausschließlich offenen Systemen kann HCH in zahlreichen Böden nachgewiesen werden (DFG, 1982). Im Laufe der Jahre verändern sich die Anteile der einzelnen Isomere durch Verdunstung, mikrobiellen Abbau, Pflanzenentzug und Erosion. Während  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH relativ flüchtig sind und somit vergleichsweise leicht an die Atmosphäre abgegeben werden, ist dies beim  $\beta$ -HCH nicht der Fall (DFG, 1982).

Aufgrund dieser höheren Flüchtigkeit der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Isomere und deren besserer biologischer Abbaubarkeit nimmt der Anteil des  $\beta$ -HCH mit der Zeit stetig zu und erreicht in Böden, die vor 20 bis 30 Jahren mit zu deponierendem Material (HCH-Abfallisomere) kontaminiert wurden, heute  $\beta$ -HCH-Anteile am HCH-Gesamtgehalt von 95 - 99 %, z.T. sogar von 100 % (DFG, 1982). Neben dem Faktor Zeit beeinflusst die Entfernung von der Kontaminationsquelle das Isomerenmuster. Das frisch abgelagerte, feinkristalline Material von HCH-Deponien ist leicht vom Wind verwehbar.



**Abb. 2: Schematische Darstellung des Pestizid-Verhaltens in Böden und Gewässern (DFG, 1982)**

Dieser Primärverwehung folgt eine weitere Feinverteilung durch Weiterverfrachtung von mit HCH belasteten Boden- und Pflanzenpartikeln (Sekundärverwehung). Im Verlauf dieser Verlagerungsprozesse nehmen die Anteile an  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH stetig ab, so dass daraus eine relative Anreicherung des  $\beta$ -HCH resultiert (DFG, 1982; SELENKA & ECKRICH, 1983). Aus der Verteilung der HCH-Isomere kann auf die Quelle der Kontamination rückgeschlossen werden. Bei der Anwendung von technischem HCH bzw. einer Kontamination mit auf offenen Deponien gelagertem Material (Abfallisomere) wurden folgende Isomerenverhältnisse zunächst nachgewiesen:

**Tab. 16: Isomerenverhältnisse von technischem HCH und Deponiematerial (DFG, 1982)**

	Technisches HCH	Deponiematerial
$\alpha$ -Isomer	65 - 70 %	83 %
$\beta$ -Isomer	7 - 10 %	15 %
$\gamma$ -Isomer	14 - 15 %	1 %
$\delta$ -Isomer	6 - 10 %	0,5 % ( $\delta$ - + $\epsilon$ -Isomer)
$\epsilon$ -Isomer	1 - 2 %	

Hohe  $\gamma$ -HCH-Konzentrationen weisen auf eine örtliche Anwendung von Lindan hin. Treten ungewöhnlich hohe  $\beta$ -HCH Werte im Vergleich zum HCH-Gesamtanteil auf, so ist eine Bodenkontamination mit Deponiematerial oder technischem HCH anzunehmen (DFG, 1982).

#### 2.4.6.1 Mobilität, Volatilität

Die Verflüchtigung eines Stoffes bzw. einer Chemikalie aus dem Boden ist abhängig von der Lufttemperatur und der Luftbewegung. Weitere Faktoren sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bodens (z.B. Wassergehalt, Porenvolumen und -menge etc.) und der Chemikalien (Sorptionseigenschaften, Löslichkeiten etc.) und daraus resultierend die Adsorption und Diffusion (GUENZI, 1975). In einer Studie über die Verflüchtigung der HCH-Isomere aus wässrigen Lösungen über 2 Wochen bei 25° C wurden folgende Wiederfindungen ermittelt (DFG, 1982):  $\alpha$ -HCH = 0 %;  $\beta$ -HCH = 75 %;  $\gamma$ -HCH = 25 %;  $\delta$ -HCH = 75 %.

Versuche mit radioaktiv markiertem Lindan zeigten, dass  $\gamma$ -HCH eine größere Flüchtigkeit besitzt als andere Organochlorverbindungen wie Chlorpyrifos oder Coumaphos (MALEK et al., 1997). In einem Modeltrog konnte innerhalb von ca. 9 Wochen eine nahezu vollständige Eliminierung des Lindans beobachtet werden. Untersuchungen des Sedimentes des Modeltrogens zeigten, dass bereits nach kurzer Zeit ca. 14 % des zugesetzten Lindans gebunden (nicht-extrahierbar) waren und nach ca. 9 Wochen fast 60 % der Ausgangsmenge an fester Matrix gebunden waren.

#### Sorption und Desorption

Grundlage für das Adsorptionsverhalten der HCH-Isomere ist die Freundlich-Gleichung (HAMAKER & THOMPSON, 1972):

$$x/m = K * C^{1/n} \quad \text{Gleich. 1}$$

x = Menge des adsorbierten HCH (Adsorbat)  
 m = Anteil der adsorbierenden Bodenmenge (Adsorbens)  
 C = Gleichgewichtskonzentration des HCH in der wässrigen Lösung  
 K = Sorptionskonstante = Verteilungskoeffizient  
 $1/n$  = Konstante bzw. Steigung der Isothermen

Nach HAMAKER & THOMPSON (1972) ist K ein Maß für die Größenordnung bzw. die Stärke der Adsorption,  $1/n$  ist der Grad der Nichtlinearität zwischen der Konzentration der Lösung und der Adsorption. Nach Angaben der WHO (1992), EHRENSBERGER (1992), SCHINNER & SONNLEITNER (1997) beeinflussen folgende

Faktoren die Bindung und Wiederfreisetzung von Pflanzenschutzmitteln im Boden:

- chemische und physikalische Eigenschaften des Wirkstoffs (Wasserlöslichkeit, ionischer Zustand, Dampfdruck, Polarität und Polarisierbarkeit, Säure-/Baseeigenschaften, Molekülgröße, Konfiguration, Redoxeigenschaften);
- Konzentration des Wirkstoffs in der Bodenlösung;
- Bodeneigenschaften, wie Qualität und Quantität der Sorbenten (Tonminerale, Humus und Sesquioxide), Bodenreaktion, Wassergehalt, Kationenaustauschkapazität, Salinität und Temperatur;
- mikrobielle Aktivität und
- Aktivität spezifischer Enzyme.

Der Boden stellt eine komplexe Matrix dar. Ein in den Boden eingedrungenes Pestizid kann sowohl an dem Boden selbst als auch gelöst im Kapillarwasser oder in der Gasphase vorliegen. Das Kapillarwasser spielt, abgesehen von seiner Funktion als Lösungsmittel, noch zwei weitere wesentliche Rollen. Erstens konkurrieren die Wassermoleküle mit den Pestizidmolekülen um die verfügbaren Sorptions-Plätze, zweitens können durch Verdampfen des Wassers Pestizidmoleküle mitgerissen und in die Gasphase überführt werden (*codestillation*) (EHRENSBERGER, 1992).

Über das Sorptionsverhalten der HCH-Isomere im Boden lassen sich in der Literatur zahlreiche, z.T. widersprüchliche Aussagen finden. Eine Vielzahl chlorierter Kohlenwasserstoffe sind ungeladen und hydrophob, wie das  $\beta$ -HCH, was den spontanen Austritt aus der Bodenlösung und die rasche Adsorption bedingt. Ihnen ist gemein, dass der Gehalt an organischer Substanz maßgeblich für die Adsorption verantwortlich ist (DFG, 1982; ZIECHMANN & MÜLLER-WEGENER, 1990; ANONYMUS, 1993), da Humus neben einer relativ hohen spezifischen Oberfläche auch hydrophobe Bereiche und eine Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen aufweist (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997). Für die Mehrzahl der Pflanzenschutzmittel, so auch für das  $\beta$ -HCH, nimmt die Immobilisierung durch Bodenbestandteile in der Folge Humus > Tonminerale > Sesquioxide signifikant ab (OTTOW, 1985). Der Boden zeigt unterschiedlich stark ausgeprägte Fähigkeiten das  $\beta$ -HCH zu adsorbieren, indem Anteile zwischen 46 und 96 % des gesamten  $\beta$ -HCH adsorbiert werden können (WHO, 1992). Die Adsorption von  $\beta$ -HCH korreliert neben dem Humusgehalt auch positiv mit dem Gehalt an freien Eisenoxiden, nicht jedoch mit dem Gehalt an Tonmineralen (ANONYMUS, 1993).

Die Desorption der drei Isomere erfolgt nur in vernachlässigbar geringem Umfang. Das  $\alpha$ -Isomer wurde von oxidierten Böden durchweg besser desorbiert,

als die beiden anderen Isomere, was auch bei temperaturbedingter Desorption zutrifft und hier mit dem unterschiedlichen Temperaturverhalten der Löslichkeiten dieser Isomere zusammenhängt (ANONYMUS, 1993). Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der natürlichen Bodenlösung gibt es nach TRAMONTI et al. (1986) wenigstens vier Punkte, die bei einer Verteilung von Umweltschadstoffen zwischen wässriger Phase und humosen Komponenten eines Bodens berücksichtigt werden müssen:

- Protonisierungsgrad der Huminsäuren;
- Elektrostatische (ionische) Umgebung der organischen Substanz;
- Grad der Aggregation der organischen Substanz und
- Verteilung der organischen Substanz zwischen partikulärer und mobiler (kolloidaler) Phase.

Ein grundlegender Unterschied zwischen Böden und Grundwasserleitermaterialien besteht in dem wesentlich geringeren Gehalt an organischen Substanzen in den Aquifermaterialien im Vergleich zu den Böden. Daher sind Ausmaß und Intensität der HCH-Adsorption in einem Grundwasserleiter oftmals nur sehr gering (ANONYMUS, 1993). HCH-Adsorption findet nur in unmittelbarer Ufernähe statt (DFG, 1982).

Das **Auswaschverhalten** einer Chemikalie aus dem Boden wird in großem Maße durch Sorptionsprozesse bedingt, die vorwiegend vom Ton- und Humusgehalt abhängen. Ein hoher Gehalt an organischer Substanz im Boden erhöht dessen Adsorptionskapazität für HCH. Demzufolge kann HCH, besonders in humusarmen Sanden, relativ schnell verlagert werden und stellt somit eine Gefährdung für das Grundwasser dar. Weiterhin spielt der Transport von HCH in schnell drainenden Makroporen bezüglich Austragung über Auswaschung eine Rolle. Dies und ungleichmäßige Niederschlagsereignisse können zu starken Schwankungen der HCH-Gehalte in den verschiedenen Bodenhorizonten führen, wodurch auch die Schwankungen des  $\beta$ -Isomerenanteils erklärt werden können. Sorptionsverhalten, Wasserlöslichkeit und  $K_{OW}$ -Wert der HCH-Isomere lassen erwarten, dass das  $\beta$ -HCH insgesamt am wenigsten mobil ist.

Eine Kontamination des Grundwassers ist nicht auszuschließen, insbesondere nicht, wenn es sich um humusarme Sandböden oder Karstgebiete handelt. Aber auch unter weniger ungünstigen hydrogeologischen Bedingungen kann vor allem  $\gamma$ -HCH ins Grundwasser gelangen. Stärkere Verunreinigungen des Grundwassers, insbesondere mit den leicht löslichen HCH-Isomeren, sind über Sickerflüssigkeiten HCH-haltiger Deponien oder durch das strömende Grund-

wasser, trotz guter Adsorptionseigenschaften der organischen und der anorganischen Bestandteile des Bodens zu erwarten (DFG, 1982; WHO, 1992). Durch Infiltration kontaminierten Flusswassers kann es ebenfalls zu einer Verschmutzung des Grundwasserleiters mit HCH kommen (ANONYMUS, 1993). Nach Angaben der WHO (1992) ist allerdings der Transport des  $\beta$ -HCH in das Grundwasser aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit des Isomers und des anaeroben Abbaus nahezu unmöglich.

Zu Verlagerungsprozessen im Boden über **Diffusion** fehlen Untersuchungen bezüglich der HCH-Isomere. Nach Angaben der WHO (1992) erfolgt keine „Wanderung“ des  $\beta$ -HCH im Boden.

Nach Untersuchungen von KUSSMAUL & BORNEFF (1983) wird deutlich, dass die HCH-Isomere, insbesondere  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH, wenn sie einmal ins **Grundwasser** gelangt sind, zum einen durch Uferfiltration nur schlecht (weniger als ein Viertel der enthaltenden Gesamtmenge) eliminiert und zum anderen über weite Strecken ohne große Verluste transportiert werden können.

#### 2.4.6.2 Gebundene Rückstände

Organische Fremdchemikalien, welche durch herkömmliche Verfahren der Rückstandsanalyse im Boden nicht nachweisbar sind, sind als gebundene Rückstände bekannt, insbesondere wenn sie zur Bindung befähigte Substituenten besitzen (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997; SCHEUNERT, 1998). Eine Unterscheidung von an die organische oder anorganische Bodenfraktion gebundene bzw. in solche eingeschlossene Rückstände ist schwierig (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997). Die Quantität der nicht-extrahierbaren Rückstände nimmt nach Angaben von SCHEUNERT (1998) mit dem Chlorierungsgrad des Fremdstoffes ab. Zahlreiche Agrarchemikalien weisen Strukturähnlichkeit mit natürlich auftretenden organischen Verbindungen auf und können dadurch im Zuge der Humifizierung in die organische Bodensubstanz eingebaut werden (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997). Somit liegen die nicht-extrahierbaren Schadstoff-Rückstände als ein nicht unterscheidbarer Teil der organischen Substanz des Bodens vor (ESCHENBACH et al., 1998). Der Mechanismus der Rückstandsfreisetzung ist noch nicht eingehend untersucht, ebenso fehlen Informationen hinsichtlich der Wirkung gebundener Rückstände auf Organismen sowie der Wiederverfügbarkeit bzw. Transformierbarkeit für bzw. durch Mikroorganismen (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997). Nach Angaben von ESCHENBACH et al. (1998) kann eine Remobilisierung von nicht-extrahierbaren Rückständen gebunden an kolloidale oder gelöste organische Substanz des Bodens erfolgen. Bei längerer Anwesenheit im Boden zeigen die gebundenen Rückstände die Tendenz zur

Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber mikrobiellem Abbau bzw. einer Extraktion. Als Ursachen für dieses auch als „Altern“ von Rückständen bezeichnete Phänomen werden eine stärkere Bindung, der Einbau in Humuspolymere oder auch der physikalische Ausschluss von Mikroorganismen, z.B. in Tonlagen und -linsen, feinporösen Gesteinsfragmenten und in Aggregaten mit Feinporen  $< 0,2 \mu\text{m}$ , diskutiert (GRATHWOHL, 1997; SCHINNER & SONNLEITNER, 1997). In Abhängigkeit vom Standort, der Bindungsform der Chemikalien sowie von genetischen und physiologischen Eigenschaften der Mikroorganismen ist ein unterschiedliches Ausmaß der Freisetzung von gebundenen Rückständen sowie ein unterschiedlich rasch verlaufender Abbau zu erwarten. Die Freisetzung wird als ein langsamer gradueller Prozess angesehen (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997).

Eine wesentliche Bedeutung für die Verbreitung von potentiellen Schadstoffen in der Umwelt, auch in Form der gebundenen Rückstände, hat offenbar die Erosion von Bodenmaterial (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997).

#### **2.4.6.3 Persistenz von Hexachlorcyclohexan**

Die Kenntnisse über die persistenzbedingenden Mechanismen stellen einerseits die Grundlage für die Entwicklung von Techniken dar, die den biologischen Abbau beschleunigen, andererseits bietet die Kenntnis der Persistenzfaktoren, die in bestimmten chemischen Strukturelementen begründet sind, die Möglichkeit, unter Verwendung natürlicher bzw. naturverwandter Syntheseabbausteine und Bindungsinstrumente, neue umweltverträgliche Stoffe zu entwickeln (KNACKMUSS, 1998).

Allgemein stehen für die biologische Persistenz von Pestiziden im Boden folgende Einflussgrößen zur Diskussion (SCHÄFER, 1996; KNACKMUSS, 1998):

- mangelnde Bioverfügbarkeit;
- eingeschränkte Stoffaufnahme durch die Zellen;
- Comatabolismus (unproduktiver Stoffabbau);
- eingeschränktes Potential zur Evolution hybrider Abbauewege;
- Fehlen von wirksamen Abbauenzymen und
- einschränkende Umweltfaktoren wie die Verfügbarkeit von Nährstoffen und von Substraten, die als Kohlenstoff-, Energiequelle und Induktor dienen.

Diese genannten Einflussgrößen bewirken eine Rekalizitans, insbesondere der hochchlorierten Kohlenwasserstoffe, durch:

- die xenobiotischen Strukturelemente der Chlorsubstituenten, die zu einem elektrophilen Charakter der Kohlenstoffgerüste führen und somit einer oxidativen Dechlorierung nicht zugänglich sind (KNACKMUSS, 1998; WOHLFARTH, 1998),
- der Größe des Substituenten, die einen Umsatz durch Enzyme behindern kann und
- der Toxizität mancher chlorierter Kohlenwasserstoffe (KNACKMUSS, 1998; SCHLÖMANN, 1998).

Gefördert wird die Rekalizitans weiterhin durch:

- physiologische Limitierungen und/oder
- ein eingeschränktes Evolutionspotential der am Abbau beteiligten Mikroorganismen (WHO, 1992; KNACKMUSS, 1998).

Ökologische Faktoren, wie die Menge an organischer Substanz, der Wassergehalt und das Ausmaß der Co-Destillation und Evaporation des Bodens können zusätzlich einen Einfluss auf die biologische Persistenz von Pestiziden haben (WHO, 1992).

CHESSELLS et al. (1988) veröffentlichten für die vier häufigsten HCH-Isomere folgende Persistenzreihe:  $\beta \gg \delta > \gamma > \alpha$ . Die bedeutend höhere Persistenz des  $\beta$ -HCH ist auf seine hohe Stabilität und geringe Wasserlöslichkeit zurückzuführen. Die geringe Persistenz des  $\alpha$ -HCH wird auf die vergleichsweise hohe Flüchtigkeit zurückgeführt, beim  $\gamma$ -HCH spielen Flüchtigkeit, Wasserlöslichkeit und Bioabbau eine Rolle. Für das  $\delta$ -HCH ist die erstaunlich hohe Resistenz gegenüber einem Abbau auf den hohen  $K_{OW}$ -Wert zurückzuführen, der anzeigt, dass ein Transport über Verflüchtigung oder Auswaschung stark erschwert ist. Hinzu kommt, dass das  $\delta$ -HCH mit nur einem axialen Chlorsubstituenten ein thermodynamisch stabiles Isomer ist. Die Halbwertszeit nach der Einarbeitung in den Boden beträgt für das  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH bis zu einem Jahr, für das  $\beta$ -HCH ca. acht Jahre (RIPPEN, 1984).

#### **2.4.6.4 Abbau von Hexachlorcyclohexan**

##### **2.4.6.4.1 Abiotischer Abbau**

HCH-Isomere sind im Allgemeinen sehr stabile Verbindungen. Sie werden unter neutralen Bedingungen weder oxidiert noch hydrolysiert, sind gegen Luft und Feuchtigkeit beständig und selbst durch starke Säuren nicht angreifbar. Lediglich in alkalischem Milieu reagieren sie unter Dehydrochlorierung zu Pentachlorcyclohexan (CLARIUS, 1998), aber selbst hier zeichnet sich das  $\beta$ -HCH

durch seine äußerst geringe Reaktionsbereitschaft aus (DE BRUIN, 1979). Auch das photolytische Reaktionsvermögen der HCH-Isomere, insbesondere des  $\beta$ -HCH, scheint unter natürlichen Bedingungen nur sehr gering zu sein. Eine etwas höhere Bedeutung kommt dem photochemischen Abbau von HCH-Rückständen bei Wellenlängen des troposphärischen Sonnenlichts zu, wenn diese in der Luft oder an der Bodenoberfläche an Feststoffen gebunden vorliegen (DFG, 1982).

#### *Abiotische Isomerisierung*

Die thermodynamische Stabilität der HCH-Isomere nimmt in der bereits dargestellten Reihenfolge  $\gamma < \alpha < \delta < \beta$  zu. Für eine Isomerisierung des  $\gamma$ -HCH ist Aktivierungsenergie nötig, womit die Entstehung von  $\alpha$ -HCH aus  $\gamma$ -HCH bei Einwirkung energiereicher Strahlung erklärbar ist (RIPPEN, 1984). Die Umwandlung von  $\gamma$ -HCH in  $\beta$ -HCH wird als sehr unwahrscheinlich angesehen, da in solch einem Fall drei C-Cl-Bindungen gespalten und anschließend wieder neu aufgebaut werden müssten (DFG, 1982; EICHLER, 1983). Dennoch konnten Isomerisierungen in geringem Umfang bei allen HCH-Isomeren beobachtet werden (WHO, 1992), allerdings bedürfen die bisherigen Versuche noch der weiteren Absicherung, insbesondere unter umweltrelevanten Bedingungen.

#### *Hydrolyse*

Die HCH-Isomere sind gegenüber hydrolytischen Einflüssen in saurem und neutralem Milieu relativ stabil (EPA, 1979), unter alkalischen Bedingungen erfolgt hingegen eine Dehydrohalogenierung. Im Vergleich der HCH-Isomere reagiert das  $\beta$ -HCH aufgrund der thermodynamisch günstigen äquatorialen Stellung seiner sechs Chlorsubstituenten am langsamsten (EICHLER, 1983; RIPPEN, 1984). DE BRUIN (1979) bezeichnete  $\beta$ -HCH sogar als stabil gegenüber Laugen.

#### *Oxidation und Reduktion*

Zur Oxidation von HCH gibt es nur wenige Untersuchungen. In Bezug auf die wenigen Studien über Lindan und durch Berechnung von Molekülorbitalen, Dipolmomenten und Oxidationsenergien kann davon ausgegangen werden, dass auch die anderen HCH-Isomere, somit auch das  $\beta$ -Isomer, sehr stabil gegenüber der Oxidation sind (BLOCK & NEWLAND, 1975; EPA, 1979).

Verschiedene Studien beschäftigten sich weiterhin mit der elektrochemischen Reduktion von Lindan, um das Verhalten unter anaeroben Verhältnissen abzuschätzen (BELAND et al., 1976; BLOCK et al., 1977). Eine Untersuchung über den

Abbau von  $\gamma$ - und  $\beta$ -HCH in überfluteten Reisböden zeigte, dass die HCH-Isomere schnell abgebaut werden, wenn das Redoxpotential der Böden auf -40 bis -100 mV gesenkt wird (EPA, 1979).

#### *Photoabbau*

HCH-Isomere sind gesättigte chlorierte Cycloalkane. Aufgrund ihres äußerst geringen Adsorptionskoeffizienten für Licht oberhalb von 290 nm (Sonnenlicht), ist lediglich von einer langsamen Photolyse der HCH-Isomere auszugehen (EPA, 1979). Nach einer Studie von KAWAHARA (1972) ereignet sich das Verschwinden der HCH-Isomere aus einer wässrigen Lösung in folgender Reihenfolge:  $\alpha$  (4 - 6 Tage) >  $\gamma$  >  $\beta$  >  $\delta$  (10 - 22 Tage) (KAWAHARA, 1972). Im Zuge einer weiteren Untersuchung konnte drei Stunden nach der Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bei keinem der vier HCH-Isomere ein Photoabbauprodukt nachgewiesen werden (EPA, 1979). Daher ist anzunehmen, dass die von KAWAHARA (1972) berichteten Halbwertszeiten für die Photolyse auf zusätzliche Prozesse, wie Verflüchtigung, Adsorption an Glas und Photoreaktion mit Verunreinigungen, zurückzuführen sind (EPA, 1979). Eine weitere Studie zeigt bei einer UV-Bestrahlung von  $\beta$ -HCH in 2-propanol-Lösung über 16 h die Entstehung eines Isomers des Pentachlorocyclohexens (WHO, 1992). Diese Substanz scheint durch die Wanderung eines äquatorialen Chloratoms zur benachbarten axialen Position an das dazwischenliegende Pentachlorcyclohexyl-Radikal zustande gekommen zu sein (CHESSELLS et al., 1988).

NIEßEN (1987) konnte zeigen, dass Lindan in adsorbiertem Zustand (Suspension) besser photolytisch abgebaut wird, als in Lösung, was auf eine nur untergeordnete Bedeutung des direkten Photoabbaus deutet. Somit scheinen sekundäre Einflüsse, wie z.B. die Adsorption an Bentonit, Bodenpartikeln, Humin- und Aminosäuren eine Beschleunigung des photochemischen Abbaus in wässrigem Milieu zu bewirken. SCHINNER & SONNLEITNER (1997) berichten von einer katalytischen Aktivität an Bodenpartikeloberflächen.

FU et al. (2004) untersuchten den Photoabbau von  $\gamma$ -HCH in verschiedenen Lösungen. Die Anwesenheit von aufgelöster organischer Materie hemmte den Photoabbau von  $\gamma$ -HCH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> förderte ihn. Mittels FTIR-Untersuchung konnte gezeigt werden, dass humin-gebundenes  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Oberfläche Fe(III)-carboxylat-Komplexe durch Ligandenaustausch bilden kann. Im humin-gebundenen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt die Absorption eines Photons zu einem angeregten Ligand-Metall-Komplex. Hierbei auftretende freie Radikale ermöglichen zahlreiche Reaktionen, wie beispielsweise die Bildung von Hydroxylradikalen, welche einen Abbau von HCH induzieren können.

### *Thermische Zersetzung*

Beim Erhitzen der HCH-Isomere auf 100° C und darüber entstehen, ähnlich wie unter Einwirkung stärkerer Alkalien, isomere Trichlorbenzole (EICHLER, 1983; CLARIUS, 1998) und bei vollständiger Mineralisation Kohlendioxid und Salzsäure.

Versuche mit subkritischem Wasser (KUBÁTOVÁ et al., 2002) bei Drucken zwischen 1,3 und 170 bar und Temperaturen zwischen 105 und 350 °C zeigten, dass die Abnahme an Lindan mit steigender Temperatur zunehmend schneller erfolgte. So betrug die Halbwertszeit von Lindan in subkritischem Wasser ca. 1000 Minuten bei 125 °C und nur ca. 12 Minuten bei 200 °C. Bei 250 °C war Lindan in 15 Minuten vollständig in andere Verbindungen umgesetzt. Als erstes Zwischenprodukt entsteht Pentachlorcyclohexen durch Dehydrohalogenierung. Durch weitere Dehydrohalogenierung entstehen Trichlorbenzole, v.a. 1,2,4-Trichlorbenzol. Durch weitere Reaktionen entstehen Dichlorphenole und weiter Dichlor- und Monochlorbenzol. Die Bildung von Monochlorphenol ist ebenfalls zu beobachten. Als Endprodukt der Dehalogenierung in subkritischem Wasser konnte nach 18 Stunden bei 350 °C Phenol in einer Konzentration von 18 mol % der Ausgangsmenge an Lindan beobachtet werden.

### **2.4.6.4.2 Biotischer Abbau (Biodegradation)**

Die HCH-Isomere können, trotz ihrer Toxizität unter natürlichen Umweltbedingungen biologisch metabolisiert und mineralisiert werden (ANONYMUS, 1993). Die Bedeutung des biologischen Abbaus von Pflanzenschutzmitteln im Boden wird generell höher bewertet als physikalische und chemische Mechanismen, wobei mikrobiell vermittelte Prozesse bei der biologischen Transformation dominieren (ANONYMUS, 1993; HOLLIGER & SCHINK, 1997; SCHINNER & SONNLEITNER, 1997). Die wichtigsten mikrobiell induzierten Wechselwirkungen mit Pflanzenschutzmitteln sind nachfolgenden aufgeführt (SCHINNER & SONNLEITNER, 1997):

- Bioabbau und Nutzung der Chemikalien als Nährstoff- und Energiequelle;
- Cometabolische Transformation;
- Konjugationsreaktionen;
- Kopplungsreaktionen mit der organischen Bodensubstanz bzw. Polymerisation und

- Akkumulation von Pestiziden in Mikroorganismen.

Der Abbau der HCH-Isomere im Boden ist abhängig von der Bodenart, dem Bodentyp und den Umgebungsbedingungen wie beispielsweise Bodentemperatur, Bodenwasser (YULE et al., 1967), Humusgehalt, Sauerstoffmilieu, Nährstoffangebot, Transportbedingungen, Bewuchs und Bodenbearbeitung (HEINISCH et al., 1991; ANONYMUS 1993; SCHÄFER, 1996). Weiterhin ist, bevor ein biologischer Abbau überhaupt stattfinden kann, eine Desorption der Schadstoffe in die wässrige Phase notwendig (GRATHWOHL, 1997). Hohe Gehalte bzw. eine hohe Zufuhr an organischer Substanz begünstigen den mikrobiellen Abbau, da dies die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen unterstützt (CHESSELLS et al., 1988; HAIDER, 1996). Hohe Bodenwassergehalte wirken sich ebenfalls günstig auf einen raschen mikrobiellen Abbau aus (CHESSELLS et al., 1988). Weiterhin wird der mikrobielle Abbau der HCH-Isomere, insbesondere des  $\beta$ -Isomers, von deren physiko-chemischen Eigenschaften beeinflusst.

#### *Biologische Isomerisierung*

Durch Biotransformation können aus dem  $\gamma$ -Isomer neben  $\alpha$ -HCH auch  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH gebildet werden (EPA, 1979). Dies wurde in zahlreichen Studien ermittelt, in denen diese Isomere als Metabolite des  $\gamma$ -HCH in Mikroorganismen und Pflanzen gefunden wurden (ENGST et al., 1977; ENGST et al., 1979; MACHOLZ & KUJAWA, 1985; BUSER & MÜLLER, 1995), wobei sich das Ausmaß der Umwandlung allerdings im unteren Prozent- bis Promille-Bereich bewegte (ANONYMUS, 1993). Für die anderen HCH-Isomere konnte bisher keine Isomerisierung nachgewiesen werden (BUSER & MÜLLER, 1995).

#### *Mikrobieller Abbau*

Eine Voraussetzung für die vollständige Mineralisation eines Fremdstoffes ist die Eliminierung des xenobiotischen Strukturelements, folglich seiner elektrophilen Substituenten. Bei den Chlorkohlenwasserstoffen erfolgt die mikrobielle Chloridspaltung entweder als erster Schritt einer Abbausequenz oder nach mehreren enzymatischen Sequenzen unter Bildung chlororganischer Intermediate (FEIDIEKER, 1993). Fünf Mechanismen der mikrobiellen Chloridspaltung sind beim mikrobiologischen Abbau zu unterscheiden (MÜLLER & LINGENS, 1988, REINEKE, 1989; HARDMAN, 1991):

- Hydrolytische Dechlorierung
- Oxygenolytische Dechlorierung
- Reduktive Dechlorierung

- Dechlorierung nach Ringspaltung
- Dehydrodechlorierung

Zu den enzymgesteuerten Reaktionen beim biologischen Abbau von Kontaminanten sind folgende Prozesse zu zählen (WEBER, 1990):

- Dehalogenierung
- Desaminierung
- Decarboxylierung
- Hydroxylierung
- Methyloxydation
- Beta-Oxidation
- Ketonbildung
- Epoxidbildung
- Hydrogenierung
- N-Oxidation
- S-Oxidation
- Doppelbindung-Reduktion
- Ringspaltung
- Doppelbindung-Hydratation

Der mikrobielle Abbau der HCH-Isomere kann unter anaeroben wie unter aeroben Bodenverhältnissen stattfinden (FEIDIEKER, 1993; SCHÄFER, 1996; AGERTEN et al., 1998), wobei sich nach ihrer Abbaubarkeit folgende Reihenfolge der HCH-Isomere ergibt:  $\gamma$ -HCH >  $\alpha$ -HCH >  $\delta$ -HCH  $\approx$   $\beta$ -HCH (SUZUKI et al., 1975, SETHUNANTHAN et al., 1982; HAIDER, 1983; BUSER & MÜLLER, 1995; AGERTEN et al., 1998). Diese Reihenfolge korreliert mit der Anzahl der Chlorsubstituenten in axialer Stellung (BUSER & MÜLLER, 1995; AGERTEN et al., 1998), wodurch wiederum die hohe Persistenz des  $\beta$ -Isomers auf seine stabile räumliche Struktur zurückzuführen ist (RIPPEN, 1984, DOELMAN & HAANSTRA, 1988; BACHMANN et al., 1988; DOELMAN & HAANSTRA, 1990; BEURSKENS et al., 1991; WHO, 1992; MIDDELDORP et al., 1996).

Der erste Schritt der Mineralisierung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH unter aeroben Bedingungen ist die Umwandlung in 1,3,4,6-tetrachloro-1,4-cyclohexadiene und die Dechlorierung zu 2,5-dichloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-diol (AGERTEN et al., 1998). Neben diesen Hauptabbauprodukten entstehen mehrere Nebenprodukte, zu denen unter anderem auch Phenole und hochchlorierte Aromate zu rechnen sind (ANONYMUS, 1993; AGERTEN et al., 1998).

Das  $\beta$ -HCH wird hingegen im ersten Schritt der Mineralisierung zu Pentachlorocyclohexanol und weiter zu Tetrachlorocyclohexandiol umgewandelt (AGER-

TEN et al., 1998). Bisher konnte nur ein Bakterium (*Pseudomonas spec.*) isoliert werden, das die Fähigkeit besitzt,  $\beta$ -HCH unter aeroben Bedingungen abzubauen (MIDDELDORP et al., 1996). Insgesamt zeigt sich aber das  $\beta$ -HCH unter den vier Redoxbedingungen: aerob, methanogen, sulfatreduzierend und denitrifizierend, als sehr beständig (ANONYMUS, 1993), was neben der hohen Stabilität dieses Isomers auch z.T. daran liegt, dass die zum Abbau fähigen Mikroorganismen in kontaminiertem Boden nicht lang genug überleben (MIDDELDORP et al., 1996).

Im Gegensatz zum langsamen Abbau der HCH-Isomere, insbesondere des  $\beta$ -Isomers, unter aeroben Verhältnissen, werden diese im Anaeroben meist rascher metabolisiert (ANONMUS, 1993; OKEKE et al., 2002), was auf einen mikrobiellen Abbau unter anaeroben Bedingungen hinweist (MC RAE et al., 1967; SIDDARAMAPPA & SETHUNATHAN, 1975; HAIDER, 1996; AGERTEN et al., 1998). Nicht nur die Abbauraten der HCH-Isomere, sondern auch die Abbaumechanismen sind je nach Sauerstoffmilieu unterschiedlich. Der anaerobe Abbau kann sowohl von strikten Anaerobiern als auch von fakultativen Anaerobiern erfolgen, wobei letztere ihre Fähigkeit zum raschen HCH-Abbau nur unter anaeroben Bedingungen entwickeln (ANONYMUS, 1993). Der genaue Transformationsweg ist bisher nur unzureichend bekannt (MIDDELDORP et al., 1996; AGERTEN et al., 1998). Penta- und Tetrachlorocyclohexene wurden bisher als wichtigste Zwischenprodukte ermittelt, die über chlorierte Cyclohexadien oder Tetrachlorbenzole zu einer Mischung aus Benzolen und Monochlorbenzolen weiter abgebaut werden (AGERTEN et al., 1998). Nach neusten Erkenntnissen wird das  $\beta$ -HCH durch Dehalogenierung umgeformt zu  $\delta$ -TCCH, anschließend dechloriert zu DCCH und weiterhin umgeformt in Benzol (Dehalogenierung) und Chlorbenzol (Dehydrohalogenierung); Phenole treten hierbei nicht auf (ANONYMUS, 1993; MIDDELDORP et al., 1996; 1999), wobei das Verhältnis von Benzol zu Chlorbenzol bei ca. 1 : 3 liegt (MIDDELDORP et al., 1999). Für die Entstehung des Chlorbenzols aus dem vorherigen instabilen DCCH werden spontane nicht-biologische Reaktionen verantwortlich gemacht, wohingegen die Entstehung des Benzols eine biologisch katalysierte Reaktion ist. Die HCH-Dechlorierung unter anaeroben Bedingungen ist allgemein verbreitet, wobei das entstehende Verhältnis der Abbauprodukte Benzol zu Chlorbenzol von den jeweiligen Umweltbedingungen abhängt. Durch eine Erhöhung des Biomasseanteils der Mikroorganismen kann dieses Benzol/Chlorbenzol-Verhältnis deutlich erhöht werden, resultierend aus einer Erhöhung des Benzolanteils (MIDDELDORP et al., 1999). Benzol wiederum ist eine Substanz, die am besten unter mikroaerophilen Bedingungen abbaubar ist, so dass für den vollständigen Abbau von  $\beta$ -HCH zu Wasser, Kohlendioxid und Salzsäure anaerobe/mikro-aerophile Um-

weltbedingungen am geeignetsten erscheinen (MIDDELDORP et al., 1996; MIDDELDORP et al., 1999), wie auch schon in älteren Untersuchungen vermutet wurde (HAIDER, 1983).

Andere Untersuchungen haben gezeigt, dass  $\beta$ -HCH unter anaeroben Bedingungen in die Zwischenprodukte Monochlorbenzol, Benzol und Chlorphenol mikrobiell abgebaut werden können. Da diese Verbindungen unter anaeroben Bedingungen akkumuliert werden, kann ein weiterer Abbau erst unter aeroben Bedingungen erfolgen, so dass auch hier eine vollständige Mineralisation der HCH-Isomere in einer Mischung aus anaeroben und aeroben Milieubedingungen erreicht werden kann (LIERE et al., 1999). HAIDER (1983) konnte im Gegensatz dazu zeigen, dass nur die Chlorsubstituenten, nicht aber die Wasserstoffsubstituenten unter anaeroben Bedingungen abgespalten werden, was die Entstehung hochchlorierter Benzole und Phenole während des Abbaus unwahrscheinlich macht. Die schwere Abbaubarkeit von  $\beta$ - und  $\delta$ -HCH wird dadurch allerdings nicht beantwortet, da diese Isomere aufgrund ihrer zahlreichen in trans-Stellung angeordneten Chlorsubstituenten ebenso oder sogar noch leichter abbaubar sein müssten (HAIDER, 1983). SETHUNATHAN et al. (1982) unterstreichen in ihrem Bericht den erheblich besseren Abbau der HCH-Isomere unter anaeroben Bedingungen. Begünstigt wurde der Abbau in überfluteten Reisfeldern durch Zugabe von organischem Material, durch hohe pH-Werte, durch ein niedriges Redoxpotential und durch für die mikrobielle Aktivität optimale Temperaturen. Im deutschen Klimabereich mit Bodentemperaturen von 5 - 17° C findet unter anaeroben Bedingungen kein mikrobieller Abbau (auch nicht von Lindan) statt (MC RAE et al., 1984). In einer japanischen Studie konnten unter aeroben sowie anaeroben Bedingungen aus der Transformationsrate Halbwertszeiten von 91 und 122 Tagen bei Böden mit einem Gehalt an organischer Substanz von ~ 4 % abgeleitet werden (SCHACHTSCHABEL et al., 1984).

#### *Entzug durch Pflanzen*

Pflanzen vermögen HCH sowohl über die Wurzeln aus dem Boden als auch über die Blätter aus der Atmosphäre aufzunehmen. In Gefäßversuchen konnte gezeigt werden, dass die HCH-Gehalte im Pflanzenaufwuchs mit steigenden Bodengehalten zunehmen, wobei Unterschiede in Abhängigkeit von der Pflanzenart auftreten (BRÜNE, 1979; HEYN et al., 1986). Dass Nutzpflanzen auf lange Sicht eine dekontaminierende Wirkung haben, beschreibt KAMPE (1979 und 1983) in einem hypothetischen Denkmodell, das auf unter Freilandbedingungen ermittelten Transferfaktoren (Transfer Boden/Pflanze) beruht. Hierbei wurde eine Halbwertszeit des  $\beta$ -Isomers im Boden von acht Jahren und ein Transfer-

faktor von eins zugrunde gelegt. Bei einem Ernteertrag von 50 dt/ha Pflanzentrockensubstanz würde demnach, bei einem Ausgangsgehalt des Bodens von 1 mg  $\beta$ -HCH/kg, ein Zeitraum von ca. 30 Jahren benötigt, um den Wert auf 0,01 mg  $\beta$ -HCH/kg Boden zu senken. Die Pflanzen wären an dieser  $\beta$ -HCH-Reduktion mit einem Entzug zu ca. 17 % beteiligt. Bei der Aufnahme durch die Pflanzen handelt es sich (fast ausschließlich) um Entzug und nicht um einen Abbau, da von der Pflanze HCH kaum verstoffwechselt werden kann. Auch nach Angaben der DFG (1998) kann eine Translokation des  $\beta$ -HCH bei Nutzpflanzen in die oberirdischen Pflanzenteile in beträchtlichen Mengen (bis zu ca. 200 mg/kg TS) erfolgen, allerdings ist der Anteil der aufgenommenen  $\beta$ -HCH-Menge im Verhältnis zum im Boden verbleibenden Anteil relativ gering, so dass eine langfristig angelegte Sanierungsmaßnahme bei stark kontaminierten Böden durch Pflanzenentzug nicht empfehlenswert ist.

## **2.5 Verfahren zur Sicherung und Sanierung kontaminierter Standorte**

Böden stehen als offene Systeme in intensivem Austausch mit anderen Umweltbereichen. Aus diesem Grund stellen Bodenkontaminationen gleichzeitig eine Gefährdung für diese, insbesondere für das Grundwasser (die Trinkwasserreserven), dar. Das Ziel von Sanierungsmaßnahmen ist in der Regel die Beseitigung vorhandener Gefahren und/oder die „nutzungsbezogene Reaktivierung“ ehemaliger Industriestandorte. Zur Auswahl steht den Sanierungspflichtigen zunächst eine Vielzahl an Lösungsmöglichkeiten. Diese reichen von der Sicherung (z.B. Abdichtung, Immobilisierung etc.), über die Entsorgung (Depotierung, Thermische Behandlung) bis hin zur Aufbereitung der Materialien durch chemisch-physikalische (Bodenwäsche) oder biologische Verfahren. Die Auswahl des jeweiligen Verfahrens erfolgt fallspezifisch. Dabei muss sich die Sanierung an den Schutzziele, die sich durch die vorliegende Gefahr und die spätere Nutzung des Standortes ergeben, orientieren. Es ist keineswegs sinnvoll, generell die Multifunktionalität des Bodens, also die Eignung aller Flächen für alle Nutzungsarten, an einem Standort zu fordern, da dies realitätsfern und oftmals weder technisch noch wirtschaftlich erreichbar ist. Bei vorliegenden Kontaminationen sind aus diesem Grunde Maßnahmen des Bodenschutzes in folgender Reihenfolge abzuleiten (HULPKE et al., 1997):

- Erfassung und Diagnose von Bodenkontaminationen;

- Bewertung der Befunde im Hinblick auf mögliche erforderliche Maßnahmen zum Bodenschutz und damit zusammenhängender Schutzziele;
- Durchführung von Maßnahmen zur Sanierung (Sicherung/Dekontamination) und
- Überwachung/Kontrolle der Maßnahmen.

Bei den Sicherungsverfahren unterscheidet man zwischen Deponierung und Einkapselungsverfahren. Diese **Sicherungsmaßnahmen** bestehen aus einem Bodenaustausch oder einer durch bauliche Maßnahmen bewirkten Isolierung des kontaminierten Standortes. Sie sind meist nur bei vergleichsweise kleinen Flächen wirtschaftlich durchführbar (WEBER, 1990; SCHOEPPER, 1990; WILHELM et al., 1996; SCHINNER & SONNLEITNER, 1997).

### **Sanierungsmaßnahmen**

Bis Mitte der 80er Jahre wurde angenommen, dass bautechnische Sicherungsmaßnahmen, wie z.B. die Einkapselung, eine endgültige „Sanierung“ darstellten. Heute hat sich jedoch die Erkenntnis durchgesetzt, dass dies nur ein zeitlich befristetes Verschieben des Problems um 50 - 100 Jahre ist (ANONYMUS, 1997).

Da es mit Hilfe der Sanierungsmaßnahmen in den meisten Fällen technisch und/oder wirtschaftlich nicht möglich ist, den Zustand des Bodens vor dessen Kontamination wiederherzustellen, müssen in der Regel für solche Standorte Nutzungseinschränkungen ausgesprochen werden (ANONYMUS, 1997). Das Ziel von Sanierungsmaßnahmen muss sein, dass von der Altlast nach der Sanierung keine Gefährdung mehr für die belebte und die unbelebte Umwelt ausgeht.

Für die Durchführung von Dekontaminationsmaßnahmen stehen thermische, chemisch-physikalische und (mikro-)biologische Verfahren zur Verfügung (CLARIUS, 1998).

Vor der Wahl der am besten geeigneten Sanierungsmethode muss eine standortspezifische Analyse erfolgen, bei der folgende Parameter zu berücksichtigen sind (SCHOEPPER, 1990; FEIDIEKER, 1993; CLARIUS, 1998):

- bisherige Nutzung des Geländes und Beschaffenheit der Umgebung (z.B. Zugänglichkeit des Areals);

- Art und Ausmaß der Kontamination (Gefährdungspotential, Abbaubarkeit des Kontaminanten);
- Boden- und Standortverhältnisse (Bodentyp, Bodenart, Wasserdurchlässigkeit, Grundwassersituation);
- angestrebte Folgenutzung des Bodens/Standorts;
- Wirtschaftlichkeit/Effizienz des Sanierungsverfahrens.

Besteht aufgrund der Standortsanalyse die Möglichkeit einer Sanierung, so stellt sich die Frage der räumlichen Umsetzung. Eine Dekontamination kann durch

- „off-site“ Verfahren (Behandlung des ausgekofferten Bodenmaterials in einer zentralen Anlage an einem anderen Standort),
- „on-site“ Verfahren (Behandlung des ausgekofferten Bodenmaterials außerhalb des Untergrundes, jedoch am Standort der Kontamination) oder
- „in-situ“ Verfahren (Behandlung des Bodens und des Grundwassers ohne Aushub kontaminierten Materials)

erfolgen (SCHOEPPER, 1990; ANONYMUS, 1991; WILHELM et al., 1996; CLARIUS, 1998).

### 2.5.1 Ex-situ Verfahren (off- und on-site Verfahren)

Der grundlegende Unterschied zwischen on- und off-site Verfahren ist der Ort der Sanierung des ausgekofferten Materials. Dieser grundlegende Unterschied führt bei der Realisierung der on- bzw. off-site Maßnahmen zu größeren genehmigungsrechtlichen Unterschieden, vor allem hinsichtlich des Umgebungs-schutzes, des Anlagendesigns und z.T. auch der Ausführungstechnik (WILHELM et al., 1996).

Dies bedeutet konkret, dass on-site Maßnahmen im Allgemeinen als projektbezogene, zeitlich befristete Einzelmaßnahmen betrachtet und deshalb nach BImSchG in einem vereinfachten Verfahren genehmigt werden, d.h. im Vergleich zu ortsfesten off-site-Anlagen meistens weniger strenge Auflagen bezüglich des Emissionsschutzes erfüllen müssen (WILHELM et al., 1996).

Weitere Vorteile der **on-site** Sanierungen sind nach WILHELM et al., 1996:

- Beschränkung der Gefahr der oberirdischen Verschleppung auf das Sanierungsgelände,
- schnelle Beseitigung der Schadstoffquelle,
- Böden verbleiben an ihrem Ursprungsort,

- gegebenenfalls die Erhaltung der Bodenstruktur,
- meist keine hydrologischen Maßnahmen.

Nachteilig wirken sich nach WILHELM et al. (1996) folgende Aspekte aus:

- Gefahr vor Ort durch oberirdische Verschleppung,
- Kontaminationsgefahr für das Sanierungspersonal,
- Böden und Bauschutt werden nach dem Gesetz zu Abfall,
- notwendige Verbaumaßnahmen.

Die Vorteile der **off-site** Sanierungen sind demgegenüber (WILHELM et al., 1996):

- in der Regel sind keine hydrologischen Maßnahmen notwendig,
- schnelle Beseitigung der Schadstoffquelle,
- schnelle Wiederbenutzung des Geländes,
- geringere Sanierungskosten in Großanlagen.

Nachteile stellen folgende Aspekte dar (WILHELM et al., 1996):

- Gefahr der weiträumigen oberirdischen Verschleppung,
- Kontaminationsgefahr für alle Kontaktpersonen,
- notwendige Verbaumaßnahmen,
- mehrfacher Umschlag des Materials,
- zusätzlich anfallende Lager- und Transportkosten.

### 2.5.2 In-situ-Verfahren

In-situ-Verfahren sind die im Ausland, vor allem in den USA, bevorzugten Sanierungsverfahren für kontaminierte Standorte.

In Deutschland sind einige aussichtsreiche innovative In-situ-Methoden am Markt vorhanden, jedoch gibt es keine ausreichende Datengrundlage für deren Beurteilung und darüber hinaus gibt es nur wenig auswertbare „positiv verlaufende Referenzprojekte“ (STUPP, 2007).

Bei einer in-situ Sanierung war das kontaminierte Bodenmaterial bis Mitte der neunziger Jahre nach dem Abfallgesetz (BGBl., 1986) nicht als Abfall zu behandeln, da sich der Besitzer der beweglichen Sache nicht entledigen will. Somit war beim Einsatz von in-situ Verfahren keine Genehmigung nach dem Ab-

fallrecht bzw. nach dem BImSchG erforderlich, in der Regel war jedoch eine Genehmigung nach dem Baurecht zu beantragen (KOLB, 1997).

Probleme bei der behördlichen Akzeptanz bereitet in Deutschland der Einsatz von Hilfsstoffen, z.B. alternativen Elektronenakzeptoren oder von organischen Co-Substraten zur Stimulation anaerober Abbauprozesse, zur Unterstützung des biologischen Abbaus unter in-situ Bedingungen (KLEIN, 1996).

In-situ Sanierungsverfahren sind Verfahren, bei denen der kontaminierte Boden in seiner standortspezifischen Lagerung verbleibt (ANONYMUS, 1991), so dass der zumeist sehr teure und aufwändige Aushub des Bodens vermieden wird (SCHOEPPER, 1990). Da in-situ Verfahren ohne Störung des im Untergrund befindlichen Gefüges arbeiten, sind alle Prozess- und Hilfsstoffe, wie z.B. Nährsalze, Sauerstoff etc. über Infiltration (z.B. Versickerung) an den Reaktionsort heranzuführen. Möglich ist dies im Wesentlichen durch die Nutzung der Strömungs- und Diffusionsvorgänge des Untergrundes. Aus diesem Grund sind unter anderem vor einer in-situ Sanierung des Bodens die geologischen/hydrogeologischen, die schadstoffspezifischen und die mikrobiologischen Parameter im Rahmen standortspezifischer Sanierungsuntersuchungen zu ermitteln (ANONYMUS, 1991), um die Wirtschaftlichkeit der Maßnahmen zu gewährleisten. Bei der Bewertung der Effizienz einer in-situ Sanierung ist eine Übertragung aus vorherigen Sanierungserfolgen bzw. Misserfolgen nicht möglich, so dass jede Sanierungsmaßnahme mit ihren spezifischen Grundvoraussetzungen nur individuell beurteilt werden kann. Eine Bilanzierung der zum Einsatz gekommenen Sanierungsmaßnahmen ist allerdings nur mit einem sehr hohen Aufwand möglich, so dass in den meisten Fällen lediglich näherungsweise eine Bilanzierung der Schadstoffeliminierung vorgenommen wird (KLEIN, 1996).

Die Vorteile der **in-situ** Verfahren liegen somit in

- der geringen Gefahr der oberirdischen Verschleppung von Schadstoffen,
- der weitgehenden Erhaltung der Bodenstrukturen,
- der Möglichkeit schlecht zugängliche Flächen zu sanieren,
- der Möglichkeit einer gleichzeitigen Sanierung von gesättigter und ungesättigter Zone im Boden,
- der Reinigung von insbesondere großflächigen Kontaminationsstandorten ohne Aushub des Bodenmaterials,
- geringerem Aufwand für die Sicherheitstechnik und den Arbeitsschutz und daraus folgend geringeren Kosten im Vergleich zu anderen Sanierungsverfahren und darin,

- dass Boden und Gebäude rechtlich nicht zu Abfall werden (WEBER, 1990, SCHÄFER, 1996; WILHELM et al., 1996).

Die Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der in-situ Verfahren sind bisher noch nicht umfassend untersucht, so dass in diesem Bereich noch ein hoher Forschungsbedarf besteht.

Nachteile sind hingegen (SCHÄFER, 1996; WILHELM et al., 1996):

- die zum Teil sehr langen Sanierungszeiten (durchschnittlich 1 - 3 Jahre);
- die aufwändigen hydrologischen Maßnahmen und
- durch Ausfällungen anorganischer Komponenten oder unkontrolliertes Wachstum von Mikroorganismen besteht die Gefahr, dass es zu Verstopfungen der Porenräume, und damit zu Stausituationen kommen kann mit der Folge, dass nur ein ungenügender Abbau stattfindet und Restkontaminationen verbleiben, was wiederum die große Gefahr der unterirdischen Verschleppung nach sich zieht.

### 2.5.2.1 Chemisch-Physikalische Verfahren

Speziell zu den chemisch-physikalischen in-situ Verfahren zählen das Absaugen von leichtflüchtigen Stoffen durch Unterdruck, die Extraktion (Bodenwäsche) mit schadstoffspezifischen Lösungsmitteln, hydraulische Maßnahmen (Abpumpen) mit Dekontamination des geförderten Wassers bei hydrophilen Schadstoffen und die Immobilisierung bzw. Reduzierung der Löslichkeit des Kontaminanten (WEBER, 1990; KOLB, 1997).

Die Vorteile **chemisch-physikalischer** Verfahren sind (CLARIUS, 1998):

- die Verringerung des Gefahrenpotentials;
- die Einsparung von Deponieraum;
- die z.T. geringeren Kosten (z.B. im Vergleich zu thermischen Verfahren);
- die große Auswahl verfahrenstechnischer Prinzipien und
- die guten Prozesssteuerungsmöglichkeiten.

Von Nachteil sind nach CLARIUS (1998):

- die unvollständige bzw. nicht endgültige Schadstoffbeseitigung;
- der verfahrenstechnische Aufwand;

- das Auftreten unerwünschter Reaktionsprodukte bzw. Lösungsmittelreste und ggf.
- die Beeinträchtigung des Bodengefüges.

### 2.5.2.2 Biologische Verfahren

In den letzten Jahren nahm die Bedeutung biologischer Sanierungsverfahren, insbesondere bei mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Standorten, erkennbar zu (WERNER, 1992).

Vor der Durchführung einer biologischen Bodensanierung muss der Boden nicht nur bezüglich der Schadstoffe analysiert werden, sondern auch dahingehend, ob andere Inhaltsstoffe vorhanden sind, die einen biologischen Abbau hemmen oder sogar verhindern würden bzw. ob nicht weiter zersetzbare evtl. toxische Metabolite entstehen, so dass ein anderes Verfahren gewählt werden sollte, obwohl die eigentliche Kontamination einem biologischen Abbau zugänglich wäre (SCHOEPPER, 1990; CLARIUS, 1998).

Für eine Dekontamination mittels biologischer Sanierungsmaßnahmen ist es wichtig, mögliche negative Wechselwirkungen auf ein Minimum zu beschränken und die Abbaubarkeit des Kontaminanten zu fördern (WEBER, 1990). Für die Dekontamination von Altlasten mit Hilfe biologischer Methoden kommen im Prinzip 2 Organismengruppen in Frage (ANONYMUS, 1997):

- die Dekontamination durch Mikroorganismen (mikrobieller Abbau) und
- die Dekontamination durch höhere Pflanzen (Phytoremediation).

Biologische Verfahren werden zurzeit nur bei Kohlenwasserstoffen in größerem Maßstab angewendet (CLARIUS, 1998). Die Reinigungsleistung biologischer Sanierungsverfahren liegt für Cycloalkane zwischen 60 und 99 % bei einer maximalen Ausgangskonzentration von 1g/kg Boden (WILHELM et al., 1996).

Die Vorteile der biologischen Bodensanierung liegen in der Zerstörung der chemischen Struktur der organischen Schadstoffe bei gleichzeitig hoher Umweltverträglichkeit, indem keine ökologischen Veränderungen beim Einsatz autochthoner Mikroorganismen, beim Schadstoffumbau bzw. -abbau keine Problemverlagerung in ein anderes Medium und bei vollständiger Schadstoffmineralisation keine Abfallprodukte zu erwarten sind. Der Einsatzbereich umfasst sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Schadstoffe (Voraussetzung: Produktion von Biotensiden durch Mikroorganismen). Es ist ein relativ preiswertes Verfahren, und zumeist sowohl in technischer als auch in energetischer Hinsicht wenig anspruchsvoll (WILHELM et al., 1996).

### **Mikrobiologische Bodensanierung**

Ziel aller mikrobiologischen Verfahren ist die weitestgehende Zerstörung der chemischen Struktur der Schadstoffe und deren vollständige Mineralisation (ANONYMUS, 1997).

Das Prinzip der mikrobiologischen Sanierung beruht auf der Fähigkeit von Mikroorganismen (Bakterien und Pilze), organische Schadstoffe als Nährstoff- und Energiequelle zu nutzen und diese idealerweise bis zu Kohlendioxid und Wasser abzubauen (SCHOEPFER, 1990; HINTERBERGER, 1998), wobei der mikrobiologische Abbau aerob oder anaerob erfolgen kann.

Die wichtigste Voraussetzung für eine biotechnologisch betriebene Sanierungsmaßnahme ist das Vorhandensein einer aktiven Mikroflora (WEBER, 1990), daneben der Ausschluss toxischer Einflüsse auf die Mikroorganismen (ZEHNDER, 1992; DOTT, 1992), die Abbaubarkeit oder Transformierbarkeit der Schadstoffe sowie der Nachweis der Aktivierungsmöglichkeit zum mikrobiellen Abbau (DOTT, 1992). Für den vollständigen Abbau halogenierter Aromaten müssen Mikroorganismen insbesondere zwei Fähigkeiten besitzen: Die Dehalogenierung an unterschiedlichen Positionen des aromatischen Rings und die Ringspaltung (WEBER, 1990). Mikroorganismen besitzen eine große Anpassungsfähigkeit, kurze Generationszyklen und eine hohe Stoffumsatzrate, die durch die relativ große Oberfläche dieser Organismen bedingt ist (CLARIUS, 1998).

Eine maximale mikrobielle Bodenaktivität stellt sich bei einem Wassergehalt von ca. 50 % der maximalen Wasserhaltekapazität ein. Bei diesem Wassergehalt liegt der Übergang von teilweiser zu vollständiger kapillarer Sättigung des Bodens vor. Eine stärkere Sättigung führt zu einem plastischen Verhalten des Bodens, was wiederum Auswirkungen auf verschiedene physikalische Bodeneigenschaften, wie Verdichtbarkeit, Belüftbarkeit und die Festigkeit bzw. die Fließfähigkeit sowie die Wandhaftung haben kann. Hierdurch kann indirekt die mikrobielle Bodenaktivität aufgrund einer schlechten Sauerstoffversorgung sowie durch die schlechtere Verfügbarkeit der Schadstoffe beeinflusst werden (SCHOLZ & SCHWEDES, 1999).

### **Mikrobiologische in-situ Sanierungsverfahren**

Die mikrobiologischen in-situ Verfahren sind so konzipiert, dass sie die natürlichen, im Boden ablaufenden Abbaureaktionen beschleunigen. Unterschiede zwischen den einzelnen Verfahren bestehen lediglich in der Art und Weise wie der „Bioreaktor“ Boden gesteuert wird (WILHELM et al., 1996).

Voraussetzung für die mikrobiologische in-situ Sanierung kontaminierter Standorte ist der Nachweis lebensfähiger Mikroorganismen im Boden, der Nachweis

ihres Abbaupotentials bezüglich der auftretenden Schadstoffe sowie ihrer Aktivierungsmöglichkeit. Aus diesem Grund sollten mikrobiologische Voruntersuchungen möglichst unter standortnahen Bedingungen erfolgen (Mikrokosmos), um alle Faktoren und Randbedingungen zu erfassen, die die Abbauprozesse beeinflussen könnten (FEIDIEKER, 1993).

Da die Verfahrensmaßnahmen an Ort und Stelle zum Tragen kommen und der Boden nicht ausgekoffert werden muss, können auch unzugängliche Böden, wie z.B. bebaute Areale, ohne Abreißen der Bausubstanz saniert werden, sofern es die geologischen und hydrogeologischen Gegebenheiten zulassen.

Das ist besonders ein wirtschaftlicher Faktor, da die kostenintensiven Maßnahmen (Ausheben oder Freilegen des Geländes) eingespart werden können. Anwendbar sind die mikrobiologischen in-situ Sanierungsmethoden bei fast allen organisch-chemischen Substanzen, die Reaktionszeiten sind nur sehr unterschiedlich.

Die Verfahren sind in verschiedene Ausführungsarten differenzierbar. Zum einen kann das Bodenmilieu durch Zufuhr von Nährstoffen und Sauerstoff so optimiert werden, dass die vorhandene Bodenflora die Kontamination beseitigen kann. Zum anderen besteht auch die Möglichkeit die Zahl der Mikroorganismen zu erhöhen, indem die Bodenbakterien isoliert und im Labor in hohen Konzentrationen gezüchtet werden und dieses Bakterienkonzentrat dann wiederum dem Boden als Suspension oder immobilisiert an Trägermaterialien zugeführt wird.

Von Bedeutung ist hierbei immer, dass Bedingungen geschaffen und gehalten werden, die einem Wachstum der Mikroorganismen förderlich sind, damit der mikrobielle Abbau überhaupt stattfinden kann (ANONYMUS, 1991; WILHELM et al., 1996). Hierzu müssen eine Reihe von Parametern, wie pH-Wert, Redoxpotential, Wassergehalt, Temperatur, osmotischer Druck, Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis, Besiedlungsfläche, Rückhaltevermögen für Ionen und Oberflächenpotential, die die Umweltbedingungen im Boden definieren, in engen Grenzen gehalten werden.

Des Weiteren müssen auch die Nährstoffe in geeigneten Konzentrationen vorhanden sein. Dies sind neben dem Kohlenstoff (im Allgemeinen stellen die Schadstoffe hierfür die Quelle dar) auch im Wesentlichen noch Stickstoff, Schwefel und Phosphor, die in einer für Mikroorganismen geeigneten chemischen Form vorliegen müssen. Die ebenfalls benötigten Spurenelemente sind zumeist in ausreichender Menge vorhanden. Das Optimum für den jeweiligen Schadensfall muss durch vorangegangene Untersuchungen ermittelt werden. Hierbei sollten die Fragen bezüglich des Feuchtegrades, der Zusatzstoffe, der Temperatur, der Art der Einbringung der Mikroben (frei oder fixiert), der Bodenbehandlung (Oberflächenvergrößerung) geklärt werden. Alle genannten Para-

meter verändern sich im Verlauf der biotechnologischen Prozesse mehr oder weniger stark im Boden (WILHELM et al., 1996).

Die Vorteile der biologischen in-situ Verfahren sind: ein weitgehender Abbau der organischen Schadstoffe zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, die weitgehende Erhaltung des Bodengefüges und die geringen Kosten, so dass der Boden nach der Behandlung wieder verwendbar ist, in Abhängigkeit von der Reststoffkonzentration und den beigemengten Zusatzstoffen (SCHOEPFER, 1990; ANONYMUS, 1991). Darüber hinaus haben in-situ Verfahren den großen Vorteil, dass keine Emissionen durch das Ausheben und den Transport auftreten können (WILHELM et al., 1996). Von Nachteil sind hingegen, dass es für jeden Schadstoff, z.T. auch für einzelne Schadstoffgruppen, speziell angepasste Mikroorganismen gibt, dass die Verfahren sehr zeitintensiv sind, unerwünschte Abbauprodukte auftreten können und dass aufgrund der schlechten Prozesssteuerungsmöglichkeiten, eine Anreicherung des Bodens mit überschüssigen Nährstoffen, Geruchsbelästigung und Kosten der verzögerten Folgenutzung ein hohes Erfolgsrisiko darstellen.

Über die mikrobiologischen Bodensanierungstechniken hinaus besteht die Möglichkeit einer Sanierung kontaminierten Bodens über die Nutzung der pflanzlichen Aktivität (Phytoremediation). Diese Technologien beruhen auf der Stimulierung des biologischen Selbstreinigungspotentials belasteter Flächen und schließen Prozesse der Rekultivierung ein. Durch das Aufbringen geeigneter Vegetation auf kontaminierte Böden kann die biologische Aktivität der autochthonen Organismengemeinschaft und damit der Schadstoffabbau gefördert werden. Darüber hinaus beeinflussen Pflanzen Transport, Degradation und Festlegung von organischen Schadstoffen (GÜNTHER & FRITSCHKE, 1996). Aufgrund der guten Erfolge bei der Sanierung von Schwermetallkontaminationen besteht die Hoffnung, höhere Pflanzen auch bei der Sanierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen erfolgreich einsetzen zu können (ANONYMUS, 1997). Die Phytoremediation ist wegen der vergleichsweise niedrigen Kosten und der bisher in Freilanduntersuchungen ermittelten niedrigen Transferraten Bodenpflanze lediglich für großflächige, oberflächennahe, gering- bis mittelkontaminierte Böden interessant (GÜNTHER & FRITSCHKE, 1996; HINTERBERGER, 1998)

## **3 Material und Methoden**

### ***3.1 Standortbeschreibung der mit HCH kontaminierten Ackerflächen***

Die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Ackerflächen liegen östlich des Rheins zwischen Gernsheim und Allmendfeld. Sie gehören zur Flussaue des Rheins. Das Gebiet ist ein Teil des als Hessisches Ried oder auch als Rheinisches Ried bezeichneten Areals zwischen Rhein, Main, Odenwald und südlicher Landesgrenze (Hessen).

Die Bodenverhältnisse im Hessischen Ried sind sehr unterschiedlich. Man findet sowohl sehr leichte Sandböden (v.a. Spargelanbau) als auch schwere alluviale tonhaltige und anmoorige Böden. Die Zusammensetzung der Böden in Flussnähe ergibt sich aus ihrer Entstehung. In naher Entfernung zum Rhein sedimentierten vorwiegend die groben Substrate (Sand) und mit zunehmender Stromferne vorwiegend die feinen Schlämmsubstrate Schluff und Ton. Die für die landwirtschaftliche Nutzung sehr gut geeigneten Böden entstanden letztlich durch unterschiedlich starke Durchmischung der Substrate, so dass man eine Mischung aus Sand und Schlämmsubstraten (Lehm und Ton) vorfindet. Zwischen 1930 und 1940 wurde das Gebiet östlich des Rheins durch Damm- und Vorfluterbau trockengelegt und die landwirtschaftliche Nutzung begonnen. Für eine ausreichende Wasserversorgung in der Vegetationszeit wurde 1979 ein Brunnen- und Rohrleitungssystem errichtet.

Das Hessische Ried ist das größte hessische Gemüseanbaugebiet. Hier werden ca. 80 % des hessischen Gemüses und 7 % des deutschen Gemüses produziert.

Die HCH-Immission betrifft vorwiegend das stromnahe Gebiet östlich des Werksgeländes der Fa. Merck (Werk Gernsheim). In diesem Areal wurde eine Versuchsfläche angelegt.

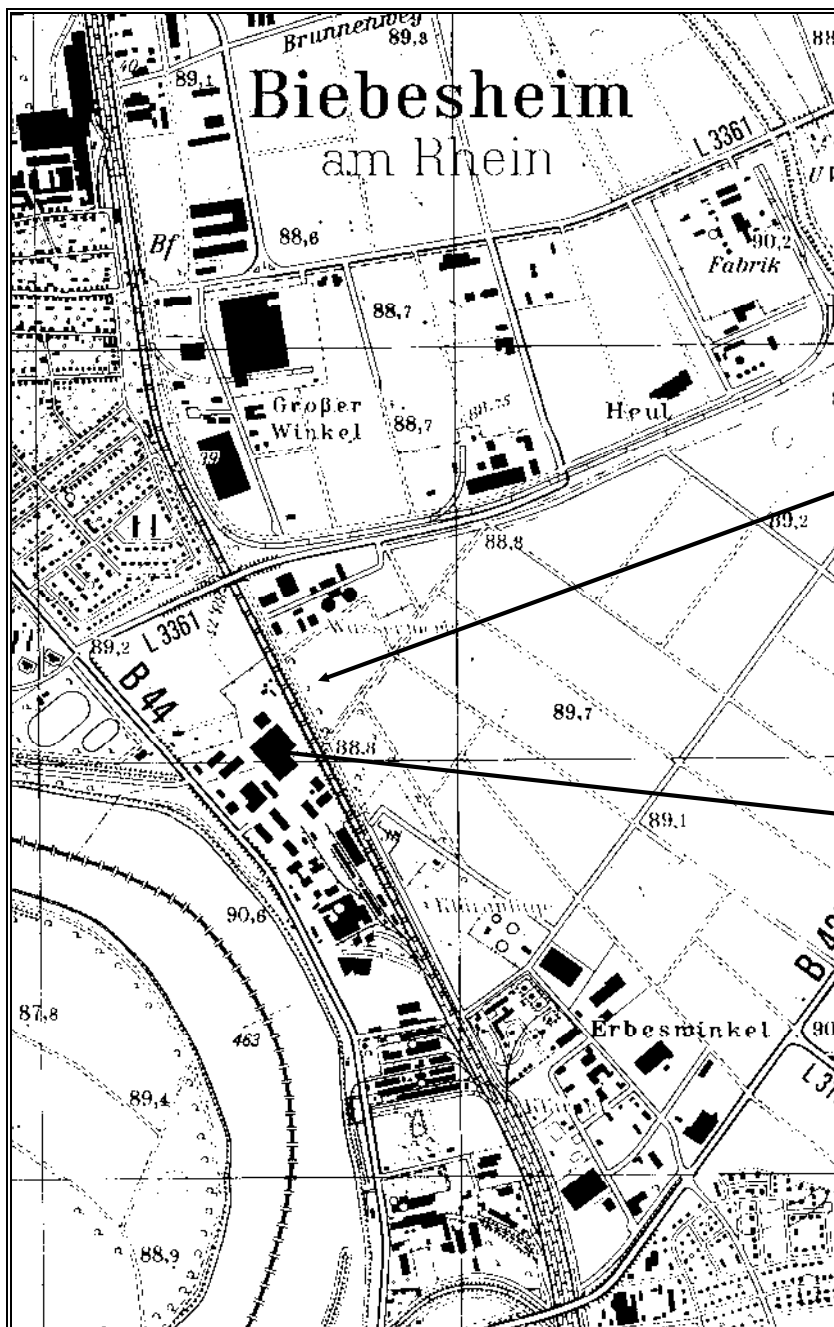


Abb. 3: Lage des Versuchsfeldes zur Durchführung der Freilandexperimente

Versuchsfeld

Fa. Merck  
Werk Gernsheim

## 3.2 Laborexperimente

### 3.2.1 Untersuchung des kontaminierten Bodens

Zur Charakterisierung des Bodens wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Korngrößenverteilung (Textur) nach DIN 18123
- Trockensubstanzgehalt nach DIN 38414-S2
- Glühverlust nach DIN 38414-S3
- Maximale Wasserkapazität nach ÖHLINGER, 1993
- pH-Wert (0,01 M CaCl<sub>2</sub>) nach LUFA-Methode (VDLUFA Methodenbuch I, 1991)
- Kationenaustauschkapazität (KAK) nach Peter und Markert (MARKERT, 1994)
- K und P im CAL-Auszug nach LUFA-Methode (VDLUFA Methodenbuch I, 1991)
- Mg im CaCl<sub>2</sub>-Extrakt nach LUFA-Methode (VDLUFA Methodenbuch I, 1991)
- Schwermetalle im Königswasseraufschluss nach LUFA-Methode (VDLUFA Methodenbuch I, 1991)
- HCH-Konzentration nach u.a. Vorgehensweise:

Die **analytische Bestimmung von b-HCH** in Böden erfolgt durch organische Extraktion, ggf. Aufreinigung des Extraktes und gaschromatographische Identifizierung und Quantifizierung. Grundlage für die nachfolgend beschriebene Vorgehensweise ist die Standardarbeitsanweisung Nr. 116 der Fa. BIO-DATA GmbH, 1997, die inhaltlich an DIN EN ISO 6468 „Bestimmung ausgewählter Organochlorpestizide“ angelehnt ist.

#### Extraktion

30 g luftgetrockneter und gemahlener Boden oder Faulschlamm werden in einen Erlenmeyerkolben (300 mL) eingewogen, mit 100 mL Aceton (zur Rückstandsanalyse, Merck, Darmstadt, FRG) sowie 200 µL interner Standardlösung (PCB 28 50 mg/L und PCB 52 20 mg/L, beide Fa. Dr. Ehrenstorfer) versetzt und mit einem Schliffstopfen verschlossen. In einem Ultraschallbad (Bandelin, Sonorex RK 100) wird die Suspension für 15 min. beschallt und anschließend durch einen Faltenfilter (Schleicher & Schuell 0790 ½) in eine Braunglasflasche (100 mL) filtriert.

Dicht verschlossen und auf 4° C gekühlt wird der Extrakt bis zur Messung z.T. mehrere Wochen lang aufbewahrt.

### Gaschromatographische Bestimmung

Die gaschromatographische Bestimmung erfolgte nach dem Hausverfahren der BIO-DATA GmbH (SOP 116, 1997).

Um möglichst einen weiten Konzentrationsbereich bei der gaschromatographischen Bestimmung zu erfassen (hohe Gehalte beim  $\beta$ -HCH, niedrige Gehalte beim  $\alpha$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -HCH), wird neben dem Extrakt auch eine Verdünnung des Extraktes und der aufkonzentrierte Extrakt vermessen.

Zur Herstellung von Extraktverdünnungen wird ein Aliquot des Extraktes in ein Vial pipettiert und mit n-Hexan auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

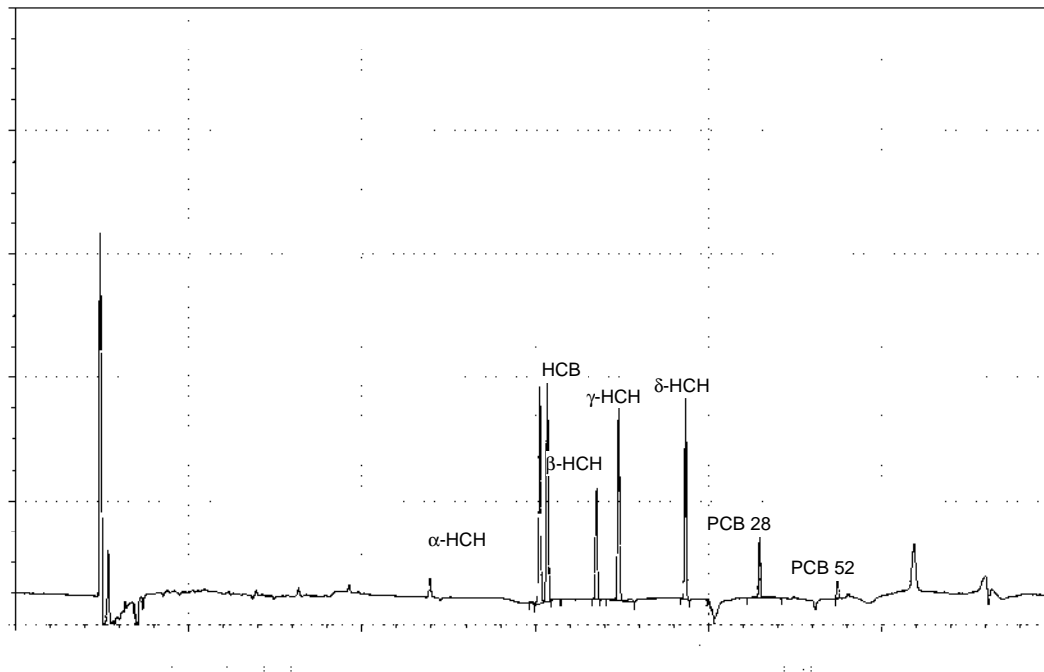
Zur Aufkonzentrierung von Extrakten werden 50 mL des Extraktes in einen 100 mL Standkolben überführt und mit einem Rotationsverdampfer (Typ BÜCHI 461; Laboratoriums-Technik AG) auf wenige Tropfen eingeeengt. Der Rückstand wird mit Hexan quantitativ in ein Einengröhrchen überführt. Der Extrakt wird mittels Luftstrom auf ein Endvolumen von 1 mL eingeeengt.

Zur gaschromatographischen Messung werden je 0,5 mL des verdünnten, des aufkonzentrierten und des unbehandelten Extraktes in je ein Vial überführt, verschlossen und bis zur Messung aufbewahrt.

Die Identifizierung und die Quantifizierung von HCH werden nach gaschromatographischer Auftrennung und Detektion mit ECD im Vergleich zu synthetischen Standardproben durchgeführt. Die Berechnung der Gehalte erfolgt nach Integration der Peakflächen.

Kenndaten der Gaschromatographischen Bestimmung:

Gaschromatograph:	Carlo Erba, HRGC 5160
Trärgas:	Wasserstoff, 160 kpa
Make up Gas:	Stickstoff, 110 kpa
Injektor:	Split/splitless, 225° C; Split 20 mL/min
Detektor:	ECD, 325° C
Säule:	DB-5ms, Länge = 60 m, ID = 0,25 mm, Filmdicke = 0,25 $\mu$ m
Temperaturprogramm:	160° C, 5 min; 2,5° C/min; 190° C; 3,7° C/min; 220 ° C; 220° C, 5 min



**Abb. 4:** Darstellung der zeitlichen Trennung der einzelnen HCH-Isomere mittels Gaschromatographie

### 3.2.2 Versuche zur Eliminierung von HCH durch chemische Reduktion mittels Zinkpulver, Eisenpulver, Natriumsulfid und Natriumdithionit

Das für die Untersuchung der Eliminierung von HCH mit Hilfe von klassischen Reduktionsmitteln eingesetzte Bodenmaterial wurde von der Versuchsfeldfläche in Gernsheim entnommen ( $\beta$ -HCH Gehalt ca. 25 mg/kg TS).

Der Boden wurde bei Raumtemperatur getrocknet und auf < 2 mm abgesiebt. Darüber hinaus wurde auch ein auf < 0,063 mm abgesiebter Quarzsand mit  $\beta$ -HCH kontaminiert. Hierzu wurden 300 mg  $\beta$ -HCH (Reinheit 99,9 %, Fa. Merck) eingewogen und mit 50 mL Aceton versetzt. Diese HCH-Lösung wurde zu 100 g Sandmaterial gegeben und durch Vermischen homogenisiert. Mit dem Rotationsverdampfer (Typ BÜCHI 461) wurde das Aceton verdampft.

Als Reduktionsmittel wurden die nachfolgend aufgeführten Substanzen eingesetzt:

- Zink-Pulver
- Eisen-Pulver, Korngröße ca. 10  $\mu\text{m}$
- Natriumsulfid,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $x = 7$  bis 9)
- Natriumdithionit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; Fa. E. Merck

Der kontaminierte Boden wurde in den einzelnen Experimenten mit den genannten Reduktionsmitteln behandelt. Die Konzentration der Reduktionsmittel entsprach jeweils ca. 30 mmol/L, somit lagen die Reduktionsmittel etwa im 1000-fachen Überschuss gegenüber dem HCH vor.

Je 30 g des aufbereiteten Bodens wurden in Steilbrustflaschen eingewogen und mit der entsprechenden Reduktionslösung versetzt. Die Flaschen wurden randvoll gefüllt, um möglichst gute Reduktionsbedingungen zu erreichen. Die Ansätze wurden aufgeschüttelt und bei Raumtemperatur (20° C) und bei 80° C für 1, 7 und/oder 14 Tage inkubiert. Eine Kontrollprobe (Boden mit Wasser) wurde für 14 Tage inkubiert. Während der Inkubationsphase wurden die Ansätze 1 Mal pro Tag aufgeschüttelt, nach der Inkubationsphase über einen Faltenfilter filtriert, der Rückstand bei Raumtemperatur getrocknet und die HCH-Konzentration wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben bestimmt.

Für die Experimente mit kontaminiertem Sand (nur mit Zink; Ausgangsgehalt 3 g/kg) wurde zunächst eine Verdünnung vorgenommen. Hierzu wurden 2 g des Sandes mit 198 g geglühtem Sand versetzt und homogenisiert. Der vorbehandelte Sand wurde analog der Vorgehensweise mit dem kontaminierten Boden im Experiment eingesetzt.

#### **Zugabe von Zinkpulver**

Zu 30 g kontaminiertem Boden bzw. synthetisch kontaminiertem Sand wurden 0,197 g Zinkpulver und 100 mL destilliertes Wasser zugesetzt (Zinkkonzentration 30 mmol/L) und homogenisiert. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 1 molarer Salzsäure auf pH 2 eingestellt, da das Reduktionspotential von Zink eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt. Die Ansätze wurden aufgeschüttelt und bei 20°C inkubiert. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurde der Boden bzw. der Sand luftgetrocknet und der HCH-Gehalt bestimmt.

Bei jeder Serie wurde eine Kontrollvariante ohne Zinkzugabe mitgeführt.

In Analogie zu den Ansätzen mit Boden wurden Ansätze mit synthetisch kontaminiertem Sand hergestellt, die bei 80°C inkubiert wurden.

#### **Zugabe von Eisenpulver**

Zu 30 g kontaminiertem Boden wurden 0,169 g Eisenpulver und 100 mL destilliertes Wasser zugesetzt (Eisenkonzentration 28 mmol/L) und homogenisiert. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 1 molarer Salzsäure auf pH 1 - 2 eingestellt, da das Reduktionspotential von Eisen eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt. Die Ansätze wurden aufgeschüttelt und bei 20 °C über unterschied-

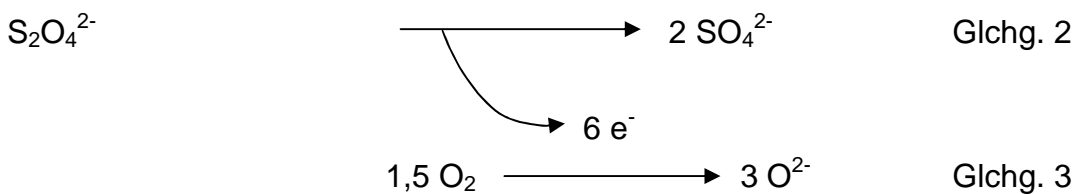
liche Zeiträume inkubiert. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurde der Boden luftgetrocknet und der HCH-Gehalt bestimmt.

### Zugabe von Natriumsulfid

Zu 30 g kontaminiertem Boden wurden 100 mL einer 15 mmol Natriumsulfidlösung (0,295 g Na<sub>2</sub>S ad. 250 mL) zugesetzt und homogenisiert. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 1 molarer Salzsäure auf pH 6 - 7 eingestellt. Die Ansätze wurden aufgeschüttelt und bei 20°C und 80°C über unterschiedliche Zeiträume inkubiert. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurde der Boden luftgetrocknet und der HCH-Gehalt bestimmt.

### Zugabe von Natriumdithionit

Natriumdithionit ist ein starkes Reduktionsmittel, das auch mit Sauerstoff reagiert. Hierbei wird der Sauerstoff gemäß nachfolgender Reaktion reduziert:



Durch die Reaktion des Reduktionsmittels mit Sauerstoff ist die Reduktionskraft für die Reduktion von beta-HCH vermindert. Deshalb muss im nachfolgend beschriebenen Experiment ein deutlicher Überschuss an Natriumdithionit zugegeben werden. Rein formal ist 1 mol Natriumdithionit zur Reduktion von 1,5 mol Sauerstoff notwendig. Da in 100 mL destilliertem Wasser ca. 1 mg O<sub>2</sub> enthalten ist, für dessen Reduktion 0,26 g Natriumdithionit notwendig sind, bleibt bei einer Einwaage von 5,2227 g Natriumdithionit in 1 Liter Wasser (entspricht einem Gehalt von 30 mmol/L) noch etwa die Hälfte des Reduktionsmittels zur Reaktion mit HCH übrig.

Zu 30 g kontaminiertem Boden wurden 100 mL einer 30 mmol Natriumdithionitlösung zugesetzt und homogenisiert. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 1 molarer Natronlauge auf pH 6 - 7 eingestellt. Die Ansätze wurden aufgeschüttelt und bei 20°C und 80°C über unterschiedliche Zeiträume inkubiert. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurde der Boden luftgetrocknet und der HCH-Gehalt bestimmt.

Um die Reaktion des Natriumdithionit mit Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde in einem weiteren Ansatz 1 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> direkt zugegeben und mit destilliertem

Wasser vollständig aufgefüllt. Die Flaschen wurden blasenfrei dicht verschlossen. Der  $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Gehalt betrug in diesen Ansätzen 54 mmol/L.

### **3.2.3 Versuche zur Eliminierung von HCH unter anaeroben und aeroben Bedingungen nach Substratzugabe**

In den nachfolgend beschriebenen Experimenten wurden Melasse und Vinasse als Substrate eingesetzt. Die Zuckerrübenmelasse besteht zu etwa 50 % aus Saccharose, 23 % Wasser, 20 % Nicht-Zuckerstoffe wie Dextrine, Betaine und Milchsäure sowie zu 2 % aus Stickstoff-Verbindungen und etwa 1 % Invertzucker.

Durch weitere Entzuckerung der Melasse mittels Fermentation erhält man Vinasse mit ca. 65 - 75 % TM, bestehend aus 48 - 50 % organischer Substanz und 18 - 20 % Rohasche mit 6 - 9 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 2 - 3,5 % N, 0,8 - 1,2 %  $\text{CaO}$  und je 0,2 - 0,5 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ . Sie wird in Frankreich, Italien, Ungarn und Holland seit längerem schon als Bodenverbesserungsstoff eingesetzt. In Deutschland wurde die Vinasse nach mehrjährigen Untersuchungen als Bodenhilfsstoff in das Düngemittelgesetz aufgenommen. Vinasse ist vor allem für Betriebe des ökologischen Landbaus als Stickstoffdünger von Bedeutung (DEBRUCK & LEWICKI, 1995).

Ziel dieser Experimente war die Simulation der im Freiland parallel durchgeführten Versuchsansätze zur HCH-Eliminierung nach Substratzugabe unter Laborbedingungen unter Verwendung des "Original-Bodens".

In einem Vorversuch wurden die Ansätze des Freilandexperimentes auf eine Bodenmasse von ca. 600 g heruntergerechnet.

Die Zugabe von Melasse erfolgte über eine Stammlösung von 16,8 g Zuckerrübenmelasse in 1000 mL mit Leitungswasser aufgefüllt.

Es wurden drei Ansätze hergestellt, indem jeweils ca. 600 g kontaminierter Boden ( $\beta$ -HCH-Gehalt ca. 25 mg/kg TS) in ein Einmachglas (500 mL) eingewogen und mit 100 mL (weitere Ansätze mit 300 mL und 600 mL) Stammlösung versetzt wurden.

Ansätze in Einmachgläsern haben den Vorteil, dass man hier durch Verschließen des Deckels auf einfache Weise anoxische/anaerobe Bedingungen erhalten kann. Sie wurden dunkel in einem Brutschrank aufbewahrt (Inkubationstemperatur ca. 37° C) und durch Messung des pH-Wertes und des Redoxpotentials beobachtet.

Diese anoxischen/anaeroben Bedingungen wurden nach 6, 9 und 25 Wochen zum Belüften und zum Homogenisieren des Bodens aufgehoben. Hierbei wurden die Ansätze auch jeweils geteilt, um den HCH-Gehalt in den Böden zu ermitteln.

### 3.2.3.1 Anaerobe HCH-Eliminierung bei konstanter Feuchte in Abhängigkeit von der Inkubationstemperatur und der Substratzugabe

Die im Vorexperiment erzielten Ergebnisse deuteten darauf hin, dass unter anoxischen/anaeroben Bedingungen ein Abbau bzw. eine Eliminierung von beta-HCH möglich ist. Diese Erkenntnisse sollten mit dem folgenden Experiment verifiziert werden. Eine regelmäßige Messung des Redoxpotentials und des pH-Wertes diene der Charakterisierung der Reaktionsbedingungen.

Die Reaktionsansätze wurden auch hier in Einmachgläsern hergestellt, indem ca. 550 g Boden eingewogen und mit verschiedenen konzentrierten Melasse- und Vinasselösungen versetzt, auf die halbe maximale Wasserkapazität ( $1/2 WK_{max}$ ) eingestellt wurden. Alle Ansätze wurden 2-fach hergestellt, so dass eine Bebrütung bei verschiedenen Inkubationstemperaturen stattfinden konnte. Die Substratmengen und die Inkubationsbedingungen sind Tabelle 17 zu entnehmen.

**Tab. 17: Experiment zum anaeroben Abbau von b-HCH nach Substratzugabe**

Bezeichnung	Substrat / Ansatz	Wasser	Rktsbed. / Temperatur
A1	-	-	20 ° C
A2	-	$1/2 WK_{max}$	20 ° C
A3	406 mg Melasse auf 550 g Boden	$1/2 WK_{max}$	20 ° C
A4	1218 mg Melasse auf 550 g Boden	$1/2 WK_{max}$	20 ° C
A5	2437 mg Melasse auf 550 g Boden	$1/2 WK_{max}$	20 ° C
A6	846 mg Vinasse auf 550 g Boden	$1/2 WK_{max}$	20 ° C
A7	2538 mg Vinasse auf 550 g Boden	$1/2 WK_{max}$	20 ° C
A8	5077 mg Vinasse auf 550 g Boden	$1/2 WK_{max}$	20 ° C

Bei einem identischen zweiten Versuch betrug die Reaktionstemperatur 37°C. Die Ansätze wurden nach 34, 76 und 132 Tagen geöffnet, homogenisiert und repräsentative Teilproben zur Bestimmung des HCH-Gehaltes entnommen.

### 3.2.3.2 Eliminierung von HCH in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Durchlüftung des Bodens durch Bearbeitung

Zur Herstellung der Reaktionsansätze in Einmachgläsern (Volumen 500 mL, Hersteller J. Weck GmbH & Co. KG, Wehr) wurden ca. 500 g des kontaminierten Bodens (HCH-Ausgangsgehalt ca. 25 mg/kg TS) eingewogen und mit Leitungswasser zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes ( $0, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$  und  $1 \frac{1}{2} WK_{max}$ , s. 2.2.5.1.2) versetzt. Alle Ansätze wurden 2-fach hergestellt. Jeweils ein Ansatz wurde wöchentlich durchlüftet und der zweite analoge An-

satz wurde ohne wöchentliche Durchlüftung bei Raumtemperatur inkubiert. Eine tabellarische Zusammenstellung der Versuchsansätze gibt Tabelle 18 wieder.

**Tab. 18: Experiment zur Eliminierung von  $\beta$ -HCH bei unterschiedlichem Wassergehalt und unterschiedlicher Durchlüftung der Ansätze**

Bezeichnung	Zugabe Wasser [mL]	Wassergehalt	Durchlüftung
6.1	0	-	ohne
6.2	0	-	wöchentlich
6.3	17,5	$\frac{1}{8} WK_{\max}$	ohne
6.4	17,5	$\frac{1}{8} WK_{\max}$	wöchentlich
6.5	35	$\frac{1}{4} WK_{\max}$	ohne
6.6	35	$\frac{1}{4} WK_{\max}$	wöchentlich
6.7	70	$\frac{1}{2} WK_{\max}$	ohne
6.8	70	$\frac{1}{2} WK_{\max}$	wöchentlich
6.9	105	$\frac{3}{4} WK_{\max}$	ohne
6.10	105	$\frac{3}{4} WK_{\max}$	wöchentlich
6.11	140	$WK_{\max}$	ohne
6.12	140	$WK_{\max}$	wöchentlich
6.13	210	$1 \frac{1}{2} WK_{\max}$	ohne
6.14	210	$1 \frac{1}{2} WK_{\max}$	wöchentlich

### 3.2.3.3 Eliminierung von HCH nach Zugabe von Kalk und Substraten

Durch das nachfolgend dargestellte Experiment sollte geprüft werden, ob eine Eliminierung von HCH durch Kalk- und Substratzugabe auf die kontaminierten landwirtschaftlich genutzten Böden möglich ist. Die Zugabe von Kalk-Dünger (Branntkalk) sollte hierbei eine Anhebung des pH-Wertes bewirken. Die unter 3.2.3.1 beschriebenen Ansätze wiesen zu Beginn des Experimentes einen pH-Wert von ca. 4,4 auf. Durch die Zugabe des Kalk-Düngers konnte eine Anhebung des pH-Wertes auf mindestens pH 5,5 erzielt werden. Die Anhebung des pH-Wertes sollte optimale Bedingungen für einen mikrobiellen Abbau schaffen. Tabelle 19 zeigt die Zusammensetzung der gewählten Ansätze. In allen Ansätzen wurde 550 g kontaminierter Boden (Ausgangsgehalt ca. 18 mg  $\beta$ -HCH / kg) eingesetzt, der durch die Zugabe von Melasse- und Vinasselösungen auf die halbe maximale Wasserkapazität eingestellt wurde. Darüber hinaus wurde Branntkalk (CaO) in unterschiedlichen Mengen zugegeben. Während der ersten neun Wochen des Experimentes wurden die Ansätze wöchentlich geöffnet um die Bestimmung des pH-Wertes und des Redoxpotentials vornehmen zu können. Hierbei wurden die Ansätze durchmischt. Die Entnahme von Teilproben für die Bestimmung der Gehalte an alpha-, beta-, gamma- und delta-HCH erfolgte

nach 40, 95 und 121 Tagen. Im Ergebnisteil dieser Arbeit sind nur die Gehalte an beta-HCH dargestellt.

**Tab. 19: Experiment-Plan zur Untersuchung der HCH-Eliminierung durch Kalk- und Substratzugabe unter aeroben / anaeroben Wechselbedingungen**

Bezeichnung	Substrat-Zugabe	Wasser	Kalk-Zugabe	Temperatur
AA1	-	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>10 g</b>	20 ° C
AA2	-	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>20 g</b>	20 ° C
AA3	-	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>30 g</b>	20 ° C
AA4	406 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>10 g</b>	20 ° C
AA5	406 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>20 g</b>	20 ° C
AA6	406 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>30 g</b>	20 ° C
AA7	1218 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>10 g</b>	20 ° C
AA8	1218 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>20 g</b>	20 ° C
AA9	1218 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>30 g</b>	20 ° C
AA10	2437 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>10 g</b>	20 ° C
AA11	2437 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>20 g</b>	20 ° C
AA12	2437 mg Melasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>30 g</b>	20 ° C
AA13	846 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>10 g</b>	20 ° C
AA14	846 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>20 g</b>	20 ° C
AA15	846 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>30 g</b>	20 ° C
AA16	2538 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>10 g</b>	20 ° C
AA17	2538 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>20 g</b>	20 ° C
AA18	2538 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>30 g</b>	20 ° C
AA19	5077 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>10 g</b>	20 ° C
AA20	5077 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>20 g</b>	20 ° C
AA21	5077 mg Vinasse auf 550 g Boden	1/2 WK <sub>max</sub>	<b>30 g</b>	20 ° C

#### 3.2.3.4 Eliminierung von HCH durch Zugabe von Branntkalk (CaO)

Ziel des nachfolgend beschriebenen Experimentes ist die Prüfung einer möglichen HCH-Eliminierung durch das in der landwirtschaftlichen Praxis übliche „Aufkalken“ von Ackerböden. Um auch auswertbare Ergebnisse innerhalb kurzer Beobachtungszeiten zu erhalten, wurden die Versuchsansätze deutlich konzentrierter gewählt als es den üblichen Kalkzugaben entspricht.

Zu 500 g Boden wurden 30, 60 bzw. 90 g Branntkalk gegeben und in den Ansätzen 4.5 bis 4.10 nach jeweils 1 Woche wiederholt. Die Zugabe von Wasser erfolgte derart, dass sich eine breiige Masse ergab. Nach 1, 7, 20, 27, 36, 41 Tagen wurden Teilproben zur Bestimmung des HCH-Gehaltes entnommen. Die maximale Inkubationszeit betrug 6 Wochen.

**Tab. 20: Eliminierung von HCH durch Zugabe von Branntkalk**

Bezeichnung	Menge Kalk pro Zugabe [g]	Anzahl der Kalkzugaben	Entspricht einer Kalkmenge pro ha [to]
4.1; Kontrolle	-	-	-
4.2	30	1	180
4.3	60	1	360
4.4	90	1	540
4.5	30	2	360
4.6	60	2	720
4.7	90	2	1080
4.8	30	3	540
4.9	60	3	1080
4.10	90	3	1620

### 3.2.3.5 Eliminierung von HCH durch Zugabe von Calciumhydroxid [Ca(OH)<sub>2</sub>]

Ziel der im Folgenden beschriebenen Experimente ist die Simulation einer Bodenbehandlung mit chemischen Agenzien.

Zu 30 g des kontaminierten Bodens (Ausgangsgehalt ca. 25 mg  $\beta$ -HCH / kg) wurden 13 mL einer 3-%igen Calciumhydroxidlösung gegeben (entspricht Einstellung auf WK<sub>max</sub>) und für 1, 7 und 14 Tage bei Raumtemperatur bzw. bei 80° C in einem abgedeckten Glasgefäß inkubiert.

**Tab. 21: Ansätze der Bodenbehandlung mit 3-%iger Calciumhydroxidlösung; Inkubation bei Raumtemperatur**

Bezeichnung	Einwaage kont. Boden [g]	Zugabe Ca(OH) <sub>2</sub> -Lsg. (3-%ig) [mL]	Inkubationszeit [Tage]	Inkubationstemperatur [° C]
Kontrolle 1	30	13 mL deion. Wasser	14	22
1.5	30	13	1	22
2.5	30	13	7	22
3.5	30	13	14	22
Kontrolle 2	30	13 mL deion. Wasser	14	80
4.5	30	13	1	80
5.5	30	13	7	80
6.5	30	13	14	80

### 3.2.3.6 Nachweis des mikrobiellen Abbaus unter anaeroben Bedingungen

Mit dem nachfolgenden Experiment sollte geklärt werden, ob die Abnahme des HCH-Gehaltes bei Inkubation von entsprechend feuchten Böden und anaeroben bzw. partiell anaeroben Bedingungen aufgrund von mikrobiellen Abbauprozessen erfolgt. Hierzu wurden 4 Ansätze unter anaeroben Bedingungen inkubiert. Zwei dieser Ansätze wurden durch Zugabe von Chloroform „vergiftet“, so dass hier keine mikrobiellen Aktivitäten zu erwarten waren.

Zur Herstellung der Ansätze wurden je 500 g Boden (Ausgangsgehalt ca. 30 mg HCH/kg TS) in Einmachgläsern mit Gummidichtung und Deckel (550mL Volumen, niedrige Bauform) eingewogen. Anschließend wurden jeweils 140 mL Leitungswasser (entspricht  $WK_{max}$ ) zugegeben und gut durchmischt. Die Ansätze 7.1 und 7.2 (s. Tabelle 22) wurden mit einem Glasdeckel dicht verschlossen. Die Ansätze 7.3 und 7.4 wurden zusätzlich mit jeweils 4 Tropfen Chloroform versetzt und in einen Inkubationskasten gestellt, in dem eine Petrischale mit Chloroform stand. Nach dem dichten Verschließen des Inkubationskastens ist eine Sättigung der Atmosphäre mit Chloroform gewährleistet. Alle Ansätze wurden bei Raumtemperatur inkubiert.

**Tab. 22: Versuchsansätze zum Nachweis des mikrobiellen Abbaus von HCH unter anaeroben Bedingungen**

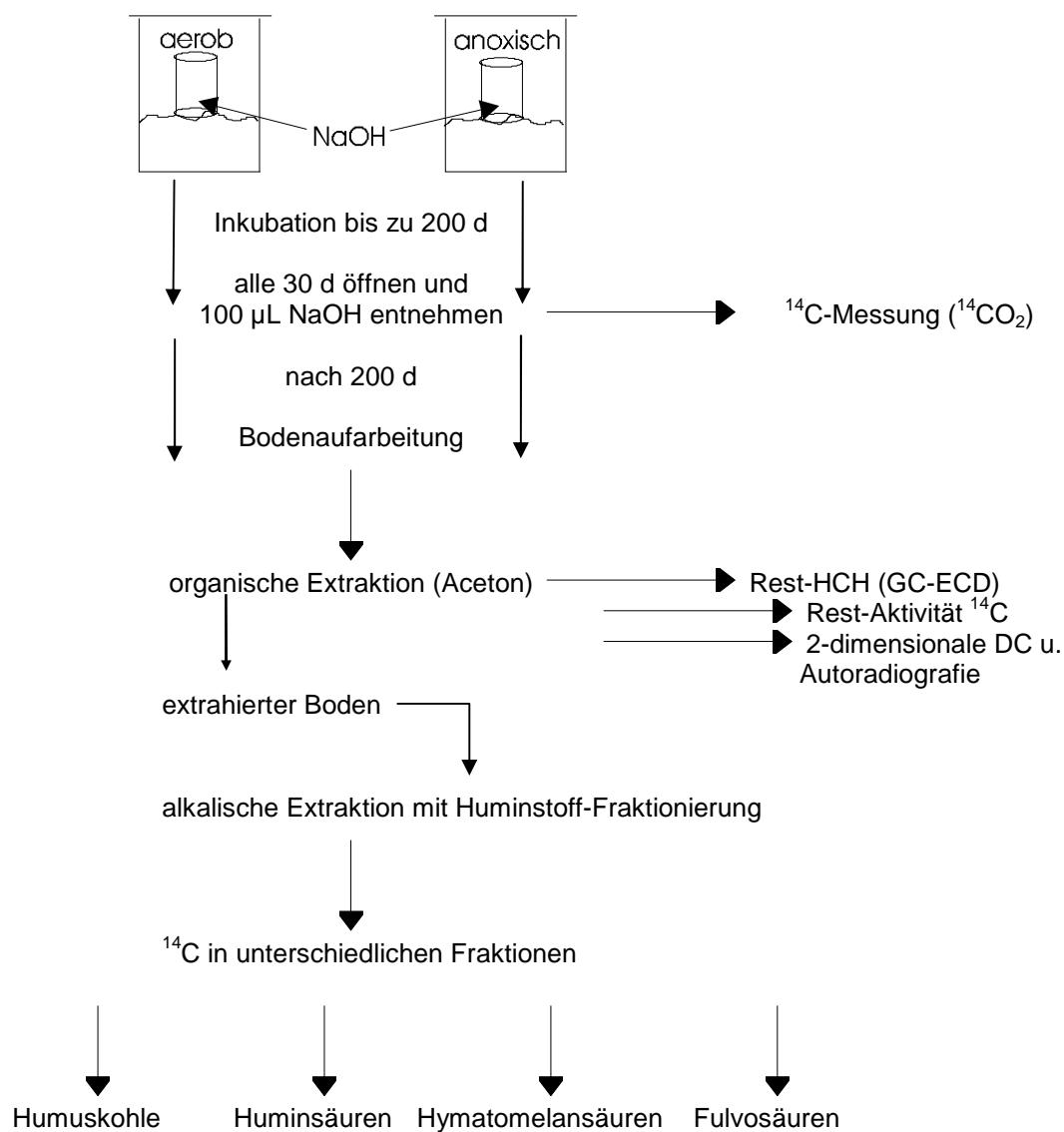
Lfd. Nr.	Bezeichnung	Vol. H <sub>2</sub> O [mL]	Chloroform	Bemerkung
1	7.1	140	-	
2	7.2	140	-	
3	7.3	140	4 Tropfen	Inkubationskasten, Chloroform
4	7.4	140	4 Tropfen	Inkubationskasten, Chloroform

Die Ansätze 7.1 und 7.3 wurden nach 4, 8, 12 und 16 Wochen geöffnet und eine Teilprobe zur Bestimmung des HCH-Gehaltes entnommen. Die Ansätze 7.2 und 7.4 wurden nach 12 und nach 16 Wochen zur Entnahme einer Teilprobe geöffnet.

### 3.2.4 Untersuchungen zum Abbau von $\beta$ -HCH in Boden und Faulschlamm unter Einsatz von radioaktiv markiertem <sup>14</sup>C- $\beta$ -HCH

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Untersuchungen zum Abbau von  $\beta$ -HCH im Boden zeigten, dass diese Substanz aus dem Boden eliminiert wird. Die zugrunde liegenden Prozesse sind nicht bekannt. Zur Beurteilung der Frage, wo die Substanz verbleibt, ist die Frage nach einer teilweisen oder voll-

ständigen Mineralisation zu stellen. Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch die gewählte Untersuchungsstrategie:



**Abb. 5: Schematische Darstellung des Untersuchungsplans zur  $^{14}\text{C}$ -Abbau-Untersuchung**

### 3.2.5 Untersuchungsmethoden im Rahmen der Inkubationsversuche

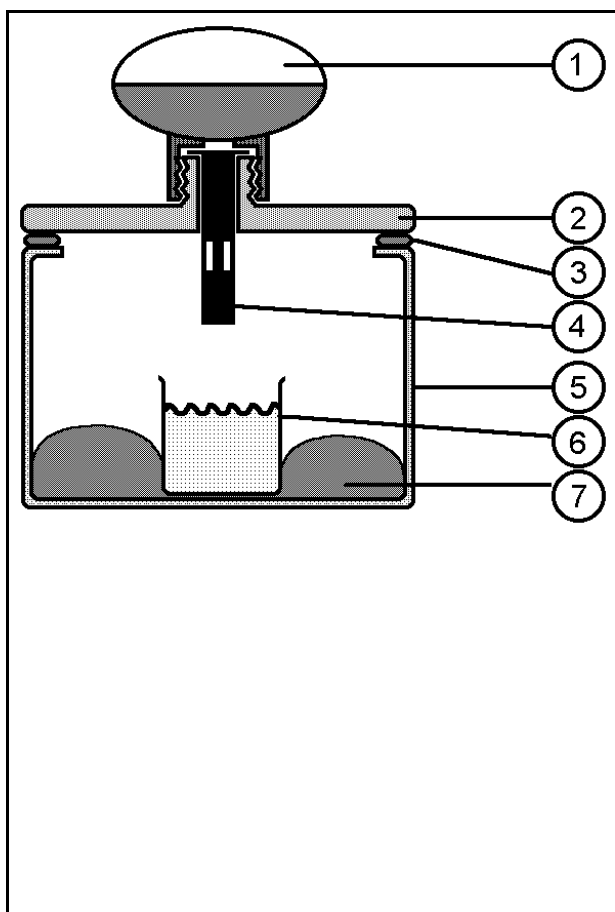
#### 3.2.5.1 Bestimmung der Bodenatmung (nach KNACKMUSS, 1998 und DIN E 19737)

20 g bis 300 g der i.d.R. auf halbmaximale Wassersättigung ( $WS = 50 \%$ ) eingestellten und auf 2 mm abgeseibten (wo möglich und sinnvoll) Boden- bzw. Feststoffproben werden in ein Einmachglas (550mL, 1000 mL oder 1500 mL Volumen) eingewogen und so verteilt, dass in der Mitte eine Vertiefung entsteht, in die ein 50 mL Becherglas gestellt wird, das 50 mL NaOH (1,0 mol/L) enthält (Abbildung 6); die NaOH reicht zur Absorption von ca. 1,2 L  $CO_2$  aus. Der Rand des Einmachglases und die Dichtung des Deckelverschlusses werden mit etwas Vaseline eingefettet und das Gefäß mit Halteklammern verschlossen. Der OxiTop<sup>®</sup>-Messwertaufnehmer wird - nach Einbringen eines Gummiköchers als Dichtung - aufgeschraubt; Vaseline wird zur Abdichtung hier nicht verwendet. Nach dreistündiger Temperierung im Thermostatenraum wird mit dem OxiTop<sup>®</sup>-OC110-Controller die Messung gestartet; der Messzeitraum wird je nach Anforderung festgelegt. Details zur Bedienung der Messeinrichtung sind der Betriebsanleitung (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten WTW) zu entnehmen, Hinweise zur Validierung erhält man bei PLATEN & SOMMER (1997). Nimmt während der Messung der Druck um mehr als 100 mbar ab, wird das Messgefäß geöffnet und belüftet, die Natronlauge erneuert und das Messgefäß anschließend wieder verschlossen. Die Berechnung der Atmungsaktivität in mg  $O_2$  pro kg Boden und Tag ergibt sich aus Gleichung 4.

Falls in Einzelfällen aus experimentellen Gründen Abweichungen von der o.g. Verfahrensbeschreibung vorgenommen werden, ist dies bei den entsprechenden Ergebnisdarstellungen vermerkt.

$$BA = \frac{V_{fr} \cdot M_R(O_2)}{R \cdot T \cdot m_{Bf} \cdot TS[\%] \cdot \frac{0,01}{\%} \cdot \Delta t} \cdot \Delta p \quad \text{Gleich. 4}$$

Symbolerläuterungen siehe Abkürzungsverzeichnis



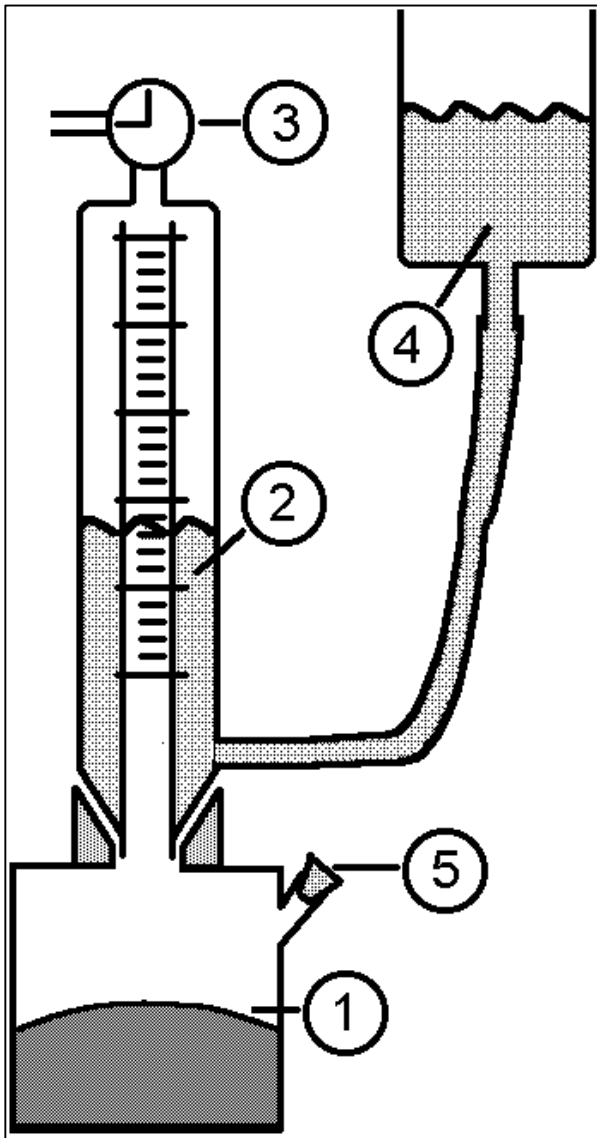
**Abb. 6: Darstellung des Prüfansatzes zur Bestimmung der Bodenatmung**

Die Größenverhältnisse entsprechen etwa einem 550 mL Einmachglas.

- (1) Drucksensor OxiTop, WTW, Weilheim (FRG);
- (2) Deckelverschluss mit Anschlussgewinde für Drucksensor;
- (3) Gummidichtring, leicht gefettet mit Vaseline;
- (4) Gummiköcher zur Aufnahme von CO<sub>2</sub>-Absorptionsmittel;
- (5) Einmachglas;
- (6) Becherglas, ggf. gefüllt mit Natronlauge, falls in (4) kein festes Absorptionsmittel verwendet wird.
- (7) Bodenprobe. **Praktischer Hinweis:** der Kontakt des Messkopfes mit Siliconfett ist unbedingt zu vermeiden, da das Kunststoffgehäuse davon mit der Zeit zerstört wird.

### 3.2.5.2 Bestimmung der Faulgasbildung von Klärschlamm (nach DIN 38414 Teil 8, 1985)

Messungen unter anaeroben Bedingungen zur Bildung von Faulgas werden in Eudiometern durchgeführt (Abbildung 7). Einzelheiten des Bestimmungsverfahrens sind der Legende zu Abbildung 7 zu entnehmen. Zur Umrechnung der Gasbildung auf Normalbedingungen (Gleichung 5) müssen die aktuellen Messwerte des Luftdrucks und der Umgebungstemperatur vorliegen; so wird beispielsweise das Gefäß mit dem Schlamm auf 37° C temperiert, das Eudiometerrohr ragt jedoch im wesentlichen in den Laborraum herein, so dass dessen Umgebungsbedingungen zur Berechnung des Normvolumens herangezogen werden müssen.



**Abb. 7: Eudiometer zur Bestimmung der Faulgasbildung**

Im Reaktionsgefäß (1), Vollvolumen: 600 mL, befinden sich 400 mL Faulschlamm (Herkunft: Kläranlage Gießen, TS-Gehalt ca. 3 %). Zur Temperierung befindet sich das Reaktionsgefäß in einem Wasserbad, das für die Messungen in der vorliegenden Arbeit bei 37° C gehalten wurde. Das Gefäß ist gasdicht mit einem Eudiometerrohr (2) verbunden, welches wiederum über eine Schlauchverbindung mit einem Niveaugefäß (4) verbunden ist; das System ist mit gesättigter Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gefüllt. Zu Beginn eines Messzeitraums wird durch Öffnen des Hahnes (3) und entsprechende Positionierung des Niveaugefäßes der Sperrflüssigkeitsspiegel auf "0" eingestellt (oberster Markierungsstrich) und anschließend der Hahn wieder geschlossen. Das durch den Faulschlamm gebildete Gas verdrängt die Sperrflüssigkeit, die gebildete Gasmenge wird an der Skala abgelesen, nachdem der Sperrflüssigkeitsspiegel des Niveaugefäßes auf die gleiche Höhe gebracht wird wie im Eudiometerrohr. Das abgelesene Gasvolumen wird anschließend auf Normbedingungen

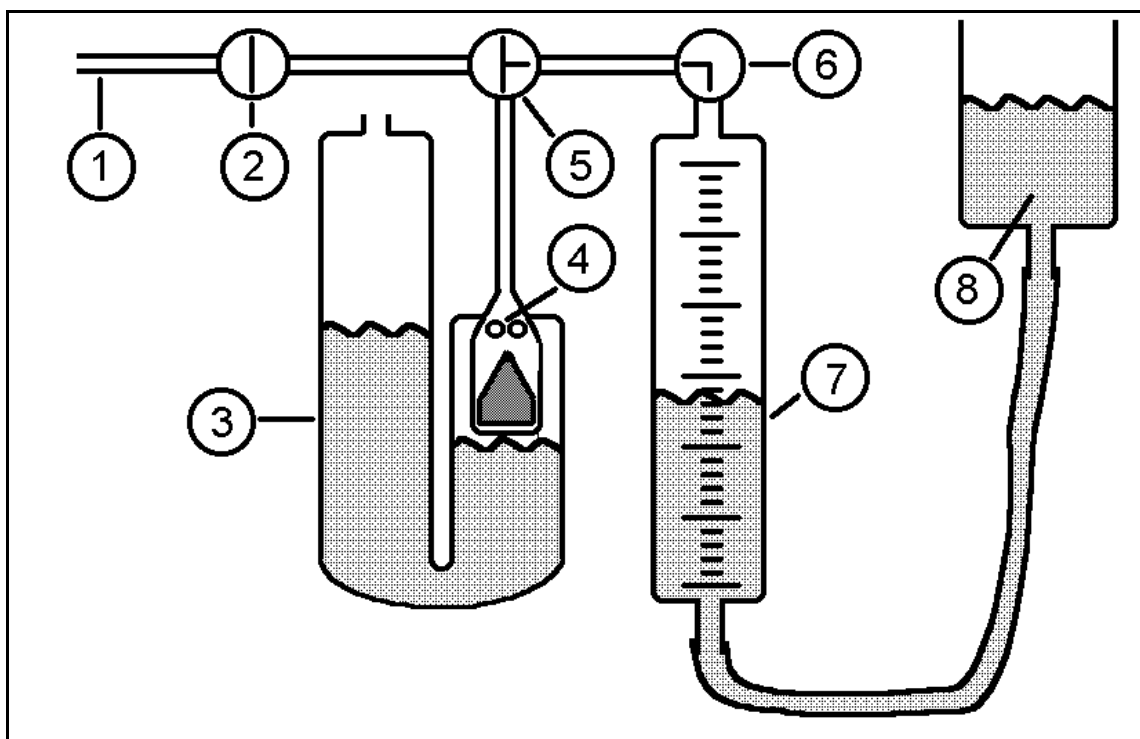
umgerechnet (Gleichung 5). Nach Verbinden des Hahnes (3) mit einem Gasbeutel kann dieses für weitere Analysen abgefüllt werden. (5) Butylgummistopfen

$$V_{\text{Norm}} = \frac{p_{\text{Mess}} \cdot 273,15\text{K}}{T_{\text{Mess}} \cdot 1,013\text{ bar}} \cdot V_{\text{Mess}}$$

Glchg. 5

### 3.2.5.3 Gasanalyse mit dem Orsat-Gasanalysator

Der Analysator (Abbildung 8) wird mit jeweils 100 mL der zu untersuchenden Gasprobe aus einem Gasbeutel (Tesseraux, Bürstadt, FRG) befüllt und die Analyse entsprechend der Anleitung (siehe Legende zur Abbildung 8) durchführt.



**Abb. 8:** Schematische Darstellung des Orsat-Gasanalyzers (vereinfacht)

(1) Gaszuführung (2) Verschlusshahn (3) Absorptionsgefäß mit 150 mL NaOH (1,0 mol/L) (4) Schwimmventil (5) 3-Wegehahn (6) Verschlusshahn (7) Gasmesszylinder mit Skala zur Messung des Gasvolumens bis max. 150 mL, gefüllt mit Sperrflüssigkeit (gesättigte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung), über einen Schlauch verbunden mit Niveaugefäß (8). Der Gasmesszylinder (7) wird nach Anschließen eines Gasbeutels an (1) durch Absenken des Niveaugefäßes (8) mit der Gasprobe (Stellungen der Hähne (2), (5) und (6) auf direktem Zugang zu (7)) einmal gespült und dann auf 100 mL befüllt. Nach Schließen des Hahnes (2) und Umlegen von Hahn (5) in die o.g. Stellung wird durch mehrfaches Anheben und Absenken des Niveaugefäßes (8) das Gas zwischen dem Messzylinder (7) und dem Absorptionsgefäß (3) hin und her gependelt; dabei wird  $\text{CO}_2$  absorbiert. Sobald das Volumen des Restgases konstant bleibt, wird der Flüssigkeitsspiegel des Niveaugefäßes auf gleiche Höhe gebracht wie der im Gasmesszylinder und das restliche Gasvolumen abgelesen.

Kohlendioxid wird dabei in der Natronlauge (1 mol/L) absorbiert, das Restgas kann alle anderen Gase enthalten, die nicht spezifisch in NaOH absorbiert werden ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , Ar); bei Faulgasanalysen besteht dieses fast ausschließlich aus  $\text{CH}_4$ . Das abgelesene Volumen wird unter Berücksichtigung der Temperatur- und Druckverhältnisse der Umgebung auf Normbedingungen umgerechnet (Gleichung 5). Die Natronlauge wird je nach Bedarf entweder für weitere Messungen verwendet (200 mL NaOH  $c = 1$  mol/L kann 4,8 L  $\text{CO}_2$  binden) oder in eine Braunglasflasche gefüllt und aufbewahrt werden; Details dazu werden bei den jeweiligen Ergebnissen beschrieben.

### 3.2.5.4 Verbrennung von Methan zur Vorbereitung der $^{14}\text{C}$ -Analyse

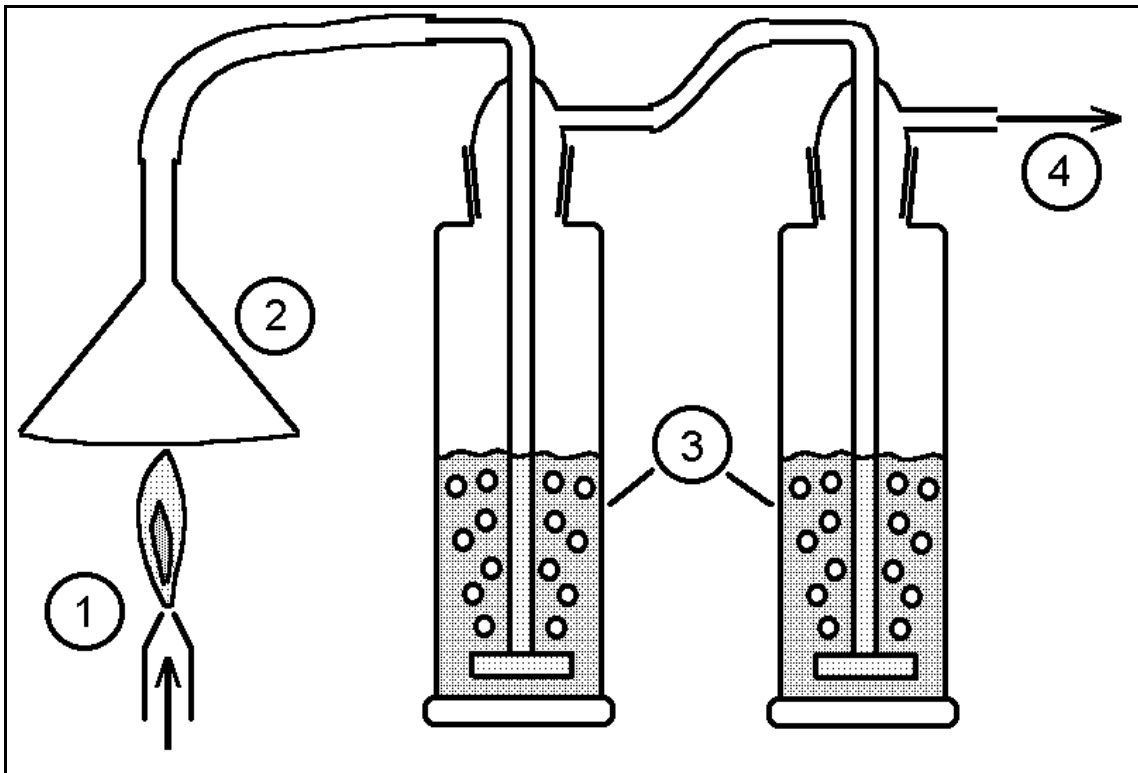
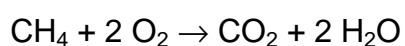


Abb. 9: Schematische Darstellung der Apparatur zur Methanverbrennung

(1) zur Spitze ausgezogenes Glasrohr, dem das Methan aus einem Orsat-Gasanalysator durch eine kurze Schlauchzuleitung zugeführt wird; (2) Glastrichter,  $\varnothing = 10 \text{ cm}$ ; (3) Waschflaschen, gefüllt mit jeweils 100 mL NaOH (1 mol/L); (4) Glasrohr mit Verbindung zu einer Membranpumpe. Die Natronlauge kann das  $\text{CO}_2$  aus der Verbrennung von bis zu ca. 4,8 L Methan absorbieren.

Der Aufbau der Verbrennungseinrichtung ist in Abbildung 9 dargestellt. Die angeschlossene Membranpumpe (Typ N75 KN.18, Leistungsaufnahme: 40 W) saugt die Verbrennungsgase mit einer Flussgeschwindigkeit von 2,3 L/min durch den Trichter in die Waschflaschen. Als Verbrennungsdüse dient ein spitz ausgezogenes Glasrohr, das mit einer kurzen Schlauchverbindung an die Gaszuführung eines Orsat-Gasanalysators (Abbildung 8, Bezeichnung 1) angeschlossen ist. Das Methan, das nach Absorption des  $\text{CO}_2$  erhalten wird, wird nach Öffnen der Hähne (Abbildung 8, Bezeichnungen 2, 5, 6) durch langsames Anheben des Niveaugefäßes aus dem Messzylinder des Orsat-Gasanalysators durch die Verbrennungsdüse gedrückt und entzündet (Flussrate: 80 mL Methan in ca. 30 bis 45 min).

Die Verbrennung von Methan erfolgt nach Gleichung 6:



Glchg. 6

Aus 3 Mol Ausgangsgasen entstehen 3 Mol Verbrennungsgase. Unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung (Gleichung 7) lässt sich damit abschätzen, dass bei einer Verbrennungstemperatur von etwa 1000 K aus 80 mL Methan etwa 300 mL Verbrennungsgase entstehen, die in minimal 30 sec. anfallen (entspricht einer Bildungsrate von 0,6 L/min.); damit reicht die Absaugrate (2,3 L/min) aus, um die Verbrennungsgase vollständig aufzufangen.

$$V_{\text{VG}} = \frac{T_{\text{VG}}}{293 \text{ K}} \cdot V_{293 \text{ K}} \quad \text{Gleichg. 7}$$

### 3.2.5.5 Huminstofffraktionierung

Huminstoffe werden nach alkalischer Extraktion gewonnen. Die Abtrennung der Fulvosäuren in wässriger Lösung erfolgt nach Fällung der Huminsäuren und Hymatomelansäuren durch Schwefelsäure (zur Übersicht siehe Abbildung 10). Das Sediment der Fällung wird durch ethanolische Extraktion in Hymatomelansäuren (ethanollöslich) und Huminsäuren (unlöslich) aufgetrennt. Details zu den Aufarbeitungen werden bei den Ergebnissen aufgeführt, da unterschiedliches Probenmaterial (Boden und Klärschlamm) aufgrund differenzierbarer Gehalte organischer Substanz individuelle Anpassungen des Verfahrens erforderte. Die bei der Fraktionierung notwendigen Zentrifugationen wurden bei 4000 rpm durchgeführt (Universal 16, Hettich, Tuttlingen, FRG). Der Rotor hat einen Radius von  $r_{\text{max}} = 7,5 \text{ cm}$ . Daraus ergibt sich nach Gleichung 8 (aus COOPER, 1981) die relative Zentrifugalbeschleunigung RZB zu  $1343 \times g$ .

$$\text{RZB} = 1,119 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{rpm}^2 \cdot r \quad \text{Gleichg. 8}$$

Einheiten: rpm in  $[\text{min}^{-1}]$ ;  $r$  in  $[\text{cm}]$

Symbolerklärungen im Abkürzungsverzeichnis

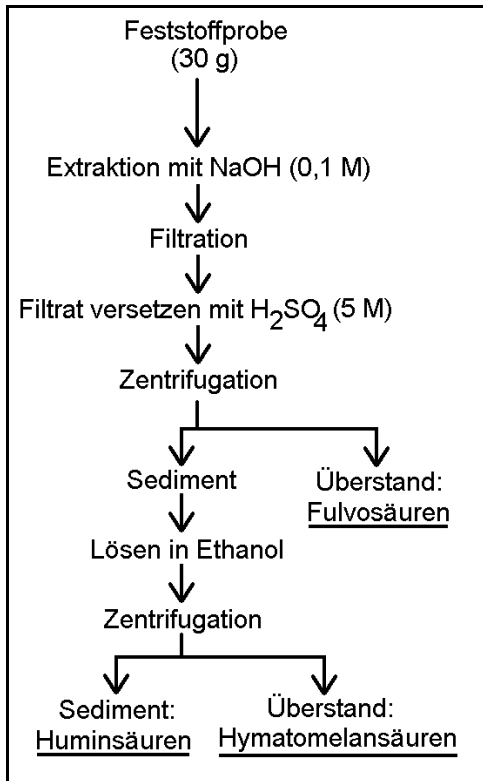


Abb. 10: Schema der Huminstoff-fractionierung aus Boden bzw. Klärschlamm (vereinfacht, nach SCHALLER, 1988). Details sind im Text beschrieben.

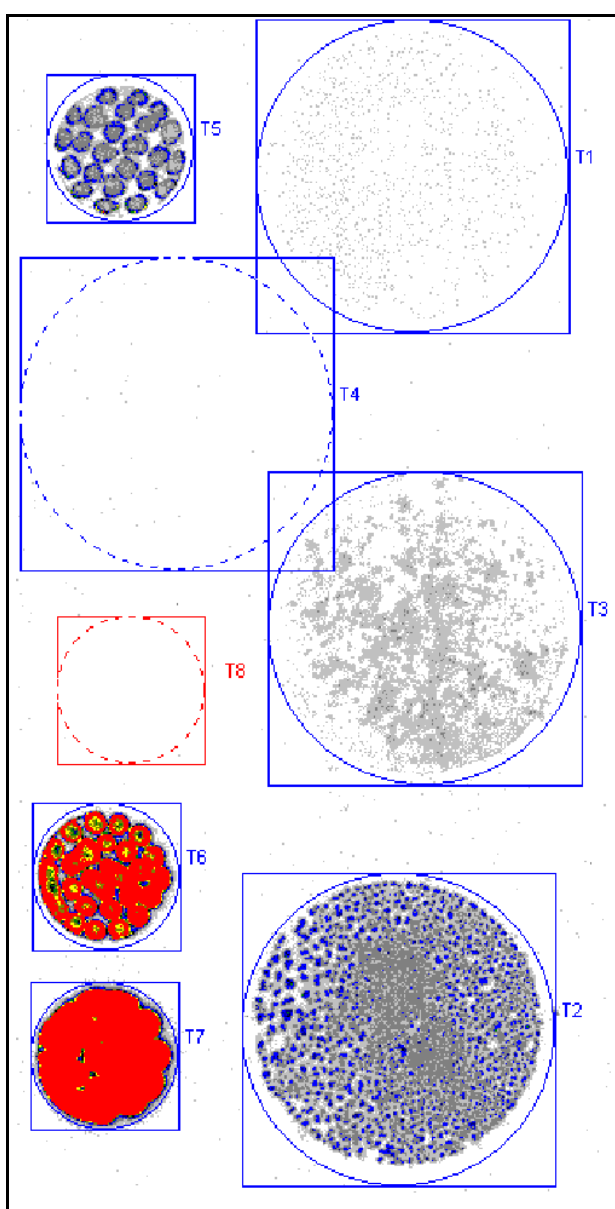
### 3.2.5.6 Bestimmung von <sup>14</sup>C mittels Flüssigszintillationsmessung

In ein Vial (Fassungsvermögen 25 mL, Roth, Karlsruhe) werden 15 bis 20 mL Szintillationsflüssigkeit (Rotiszint 2200, Roth, Karlsruhe) eingebracht, mit 50 bis 200 µL flüssiger Probe (Aceton, NaOH, andere) versetzt, geschüttelt und in ein Szintillationsmessgerät eingebracht (Beckmann LS 1801, Fullerton, CA, USA). Da die Szintillationsansätze nach Probenzugabe und kräftigem Schütteln Messsignale durch Chemielumineszenz hervorbringen sind störungsfreie Messungen erst nach 24 h möglich. Prinzipiell werden von jeder Probe zwei Messungen mit unterschiedlichen Volumina durchgeführt (z.B. 100 µL und 200 µL); durch den Vergleich der Messergebnisse, die sich im aufgeführten Beispiel nach Subtraktion des Blindwerts um den Faktor 2 unterscheiden müssen, ist nachprüfbar, ob die erhaltene Zählrate ihre Ursache in Radioaktivität oder unspezifischer Phosphoreszenz hat. Das Messgerät war auf die Ausgabe quenchkorrigierter Messdaten programmiert (Details siehe BECKMANN INSTRUMENTS, 1985); zu jeder Messreihe gehört die Messung von 10 Standards zur Quenchkorrektur.

<sup>14</sup>C-haltiges Material, das in Aceton gelöst vorlag, wurde für die Messung derart vorbereitet, dass 50 bis 200 µL der Lösung in ein leeres Vial überführt wurden, das Aceton abgedampft, anschließend die Szintillationslösung zugesetzt und der Ansatz geschüttelt wurde. Aceton zeigte einen nicht zu vernachlässigenden Quench-Effekt. Falls von diesem Verfahren abgewichen wurde, ist dies bei der entsprechenden Ergebnisdarstellung beschrieben.

Bei Proben mit Eigenfärbung werden zur Erfassung von Quencheffekten 2 Ansätze hergestellt, wobei dem einen Ansatz zur Bestimmung der Wiederfindungsrate zusätzlich eine bekannte Menge radioaktiver Substanz ( $^{14}\text{C}$ ) zugesetzt wird.

### 3.2.5.7 Bestimmung von $^{14}\text{C}$ -haltigen Stoffen mittels Autoradiografie

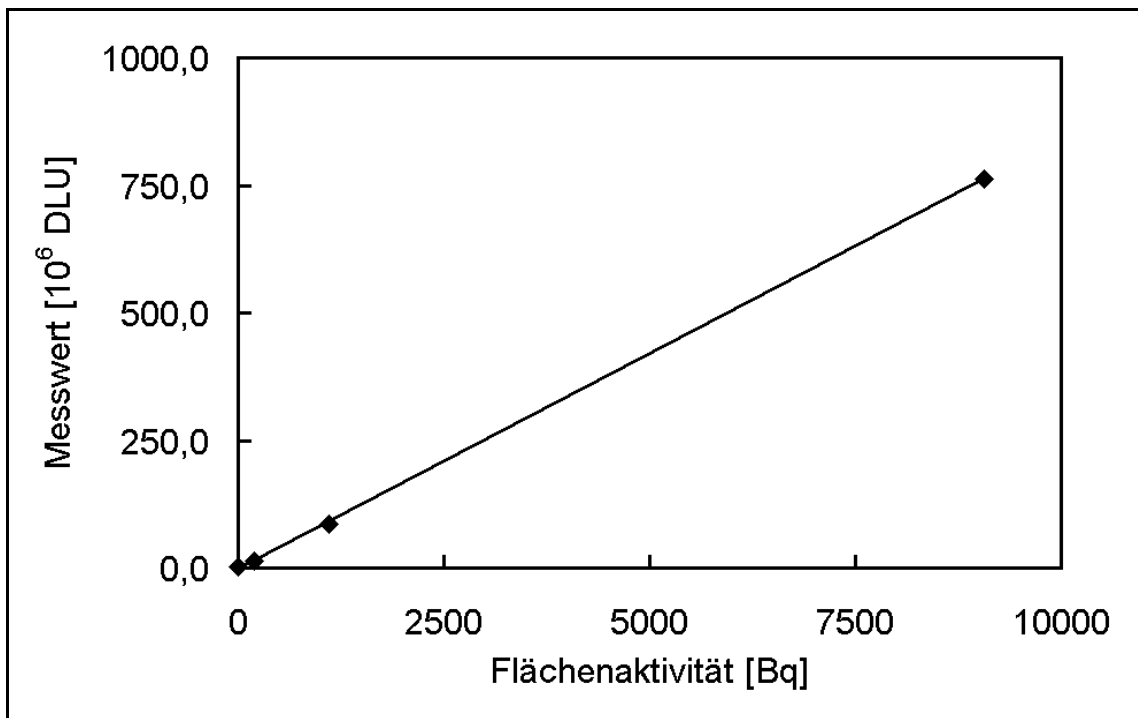


**Abb. 11: Autoradiografie von Präparaten**

T1, T2 und T3 zeigen die Ergebnisse der Autoradiografie von Präparaten aus der Huminsäurefraktionierung, T4 ist eine von der Größe her gleiche Fläche ohne  $^{14}\text{C}$ -Aktivität zur Vermessung des Blindwerts. Der Durchmesser der Kreisflächen beträgt 55 mm. T5, T6 und T7 zeigen die Ergebnisse der  $^{14}\text{C}$ -Flächenstandards (191, 1100 und 9060 Bq), T8 ist eine von der Größe her gleiche Fläche ohne  $^{14}\text{C}$ -Aktivität zur Vermessung des Blindwerts. Der Durchmesser der Kreisflächen beträgt 25 mm. Die Abhängigkeit der Messwerte [DLU] von der Aktivität der Flächen T5 bis T8 ist in Abbildung 12 dargestellt.

Die zu bestimmenden Feststoffproben (Pulver, Niederschläge auf Filterpapieren, etc.) sowie drei  $^{14}\text{C}$ -Flächenstandards (191, 1100 und 9060 Bq; AEA, Braunschweig) werden auf eine Glasplatte (20 cm x 20 cm) aufgebracht, mit dünner Polyethylenfolie abgedeckt (Toppits<sup>®</sup>, Melitta, Minden; Schichtdicke: 0,01 mm, ausgemessen mit Mikrometerschraube) und darauf eine Autoradiografieplatte (Multi Purpose Screen, Storage Phosphor Screen Technology, Pa-

ckard Instrument Company, Meriden, CT, USA) gelegt. Es ist darauf zu achten, dass alle Oberflächen die gleichen Abstände zur Autoradiografieplatte haben. Die Ansätze werden zwischen 15 und 68 Stunden lang exponiert (dunkel, Raumtemperatur), bis zur Vermessung dunkel aufbewahrt und mit einem Phospho-Imager ausgewertet (Cyclone Storage Phosphor System, Packard Instrument Company, Meriden, CT, USA). Zur visuellen Darstellung und quantitativen Auswertung kommt die Software OptiQuant (Packard Instrument Company, Meriden, CT, USA) zur Anwendung. In Abbildung 11 ist beispielhaft eines der Autoradiogramme dargestellt, wie sie mit der Software erhalten werden; Abbildung 12 zeigt das Ergebnis der quantitativen Auswertung einer Kalibrierung.



**Abb. 12: Ergebnisse einer Kalibrierung des Phospho-Imagers Cyclone (Packard, USA) mit  $^{14}\text{C}$ -Flächenstandards**

Die radioaktiven Substanzen (191, 1100 und 9060 Bq) sind jeweils auf einer kreisförmigen Fläche ( $\varnothing$ : 25 mm; Fläche:  $491 \text{ mm}^2$ ) aufgebracht. Die Expositionszeit, mit der die o.g. Daten erhalten wurden, betrug 22 Std. 25 min. Im Allgemeinen lag die Empfindlichkeit des Verfahrens zwischen 3200 und 5700 DLU/(Bq\*h); der Blindwert (Untergrund) wies i.d.R. einen Wert auf, der etwa 10 % des niedrigsten Standards entsprach.

### **3.2.5.8 Extraktion von Feststoffen zur gaschromatographischen Bestimmung**

Die Extraktion von Feststoffen zur gaschromatographischen Bestimmung von HCH erfolgt wie im Kapitel 3.2.1 angegeben.

Chemikalien wurden, soweit nicht anders vermerkt, von der Firma Merck KGaA, Darmstadt in den Qualitätsbezeichnungen "zur Analyse" oder "zur Rückstandsanalyse" bezogen.

Radioaktiv markiertes  $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH wurde von der Firma Amersham Pharmacia biotech, Buckinghamshire, GB, auf Anforderung synthetisiert und in Aceton gelöst geliefert (Gesamtaktivität: 37 MBq  $\beta$ -HCH gelöst in 5 mL Aceton; spezifische Aktivität bezogen auf  $\beta$ -HCH: 4,59 MBq/mg; Massenkonzentration  $\beta$ -HCH in Aceton: 1,61 mg/mL).

### **3.2.6 Bestimmung der Atmungsaktivität des Testbodens im Langzeitversuch**

Jeder Boden enthält Mikroorganismen, die durch den Abbau der bodeneigenen, organischen Inhaltsstoffe Sauerstoff verbrauchen.  $\beta$ -HCH ist eine organische Substanz, die nur sehr langsam abgebaut wird. In der nachfolgenden Prüfung soll die "natürliche" Umsatzrate im Boden ermittelt werden, um diese ins Verhältnis zu einem eventuell stattfindenden aeroben  $\beta$ -HCH-Abbau in Relation setzen zu können, die mit radioaktiver Substanz in einem (identischen) Parallelansatz untersucht wird. Da die radioaktive Prüfsubstanz als Lösung in Aceton zugesetzt wird, ist auch der Einfluss des Lösungsmittels auf die Bodenatmung zu untersuchen. Daneben ist auch von Interesse, in wieweit die Bodenmenge im Testansatz die Atmungsaktivität beeinflusst. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 40 - 42 und in Abbildung 32 dargestellt.

Die Prüfung dauerte 144 Tage und schließt die Prüfungsnummern 17, 26, 27, 28 und 29 mit ein.



Abb. 13: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Bodenatmung

### Grundatmung mit 30 g Boden

In ein Einmachglas von 550 ml wurden 30 g luftgetrockneter Boden eingewogen und mit 9 mL deion. Wasser befeuchtet (Wassergehalt: 23,1 %; entspricht 100 %  $WK_{max}$ ). Der Boden wurde an einer Seite des Glases positioniert und auf die freie Seite ein 50 mL Becherglas eingebracht, das mit 50 mL NaOH (0,1 mol/L) befüllt war. Das Glas wurde mit einem Deckelverschluss dicht verschlossen, an dem ein Druckmessgerät (OxiTop, WTW, Weilheim) angebracht war. Durch den Verbrauch an Sauerstoff infolge biologischer Prozesse und die gleichzeitige Absorption des dabei gebildeten Kohlendioxids in der Natronlauge entstand eine Druckabnahme, aus der die Sauerstoff-Zehrungsrate bestimmt wurde. Die Inkubation erfolgte im thermokonstanten Raum bei 20° C. Bei der ersten Messreihe erfolgte nach Ablauf der 14-tägigen Inkubation die Bestimmung der freigesetzten und in der Natronlauge gebundenen Menge  $CO_2$  titrimetrisch nach ISERMEYER, 1952.

### Substratinduzierte Atmung nach Acetonzusatz in 30 g Boden

In Analogie zur Bestimmung der Grundatmung wurden hier dem Boden 100  $\mu$ L Aceton zugesetzt.

### **Grundatmung mit 200 g Boden**

In ein Einmachglas von 550 ml wurden 200 g luftgetrockneter Boden eingewogen und mit 60 mL deion. Wasser befeuchtet (Wassergehalt: 23,1 %; entspricht 100 %  $WK_{max}$ ). Der Boden wurde gleichmäßig im Glas verteilt und in eine Vertiefung in der Mitte wurde ein 50 mL Becherglas eingebracht, das mit 50 mL NaOH (1 mol/L) befüllt wurde. Das Glas wurde mit einem Deckelverschluss dicht verschlossen, an dem ein Druckmessgerät (OxiTop, WTW, Weilheim, FRG) angebracht war. Durch den Verbrauch an Sauerstoff infolge biologischer Prozesse und die gleichzeitige Absorption des dabei gebildeten Kohlendioxids in der Natronlauge entstand eine Druckabnahme, aus der die Sauerstoff-Zehrungsrate bestimmt wurde. Die Inkubation erfolgte im thermokonstanten Raum bei 20° C.

### **3.2.7 Nachweis des Verbleibs an $^{14}C$ -b-HCH beim aeroben Abbau**

In ein Einmachglas von 550ml wurden 30 g lufttrockener Boden eingewogen und mit 9 mL deion. Wasser, dem vorher 100  $\mu$ L Aceton mit radioaktiv markiertem  $\beta$ -HCH (44400000 dpm) zugesetzt worden war, befeuchtet (Wassergehalt: 23,1 %; entspricht 100 %  $WK_{max}$ ). Der Boden wurde an einer Seite des Glases positioniert, auf die freie Seite wurde ein 50 mL Becherglas eingebracht, das mit 50 mL NaOH (0,1 mol/L) befüllt wurde. Das Glas wurde mit einem Glasdeckel verschlossen. Die Inkubation erfolgte im thermokonstanten Raum bei 20° C. In regelmäßigen Abständen wurde die Natronlauge ausgewechselt und das Gefäß neu verschlossen. Die Natronlauge wurde auf ihren Gehalt an Radioaktivität ( $^{14}CO_2$ ) vermessen. Nach Abschluss der Inkubation (138 Tage) wurden die Böden extrahiert, die Restradioaktivität der Böden vermessen und die Extrakte gaschromatographisch untersucht.

Die Bodenproben aus den oben beschriebenen Versuchsansätzen wurden luftgetrocknet. Dazu kamen noch Bodenproben, denen CaO bzw. NaOH (jeweils 3 g auf 30 g Boden-TS) zugesetzt wurde. Besonders diejenigen mit NaOH ließen sich nicht ausreichend gut lufttrocknen und ergaben schlechte Extraktionsausbeuten. Die luftgetrockneten Böden wurden mit Aceton extrahiert (nach SOP 116 der BIO-DATA GmbH, 1997) und die Acetonextrakte sowohl auf ihre Radioaktivität als auch gaschromatographisch untersucht.

Zur Bestimmung der Restradioaktivität wurden jeweils 100  $\mu$ L des Extrakts (Gesamtmenge 100 mL) in ein Vial pipettiert, das Aceton im Luftstrom bei 60° C abgedampft, anschließend mit Szintillationslösung versetzt und vermessen.

### 3.2.8 Untersuchungen zur Eliminierung von $\beta$ -HCH unter anoxischen Bedingungen im Testboden

#### Inkubation des Testbodens

*Prüfansätze mit radioaktiv markiertem  $\beta$ -HCH:* Zweimal 45 g luftgetrocknete Bodenprobe wurden in je ein Schnappdeckelglas ( $V = 40$  mL) eingefüllt. Daneben wurden in zwei Reagenzgläser je 10 bis 11 mL deion. Wasser gefüllt und jeweils mit 100  $\mu$ L radioaktiv markierter  $\beta$ -HCH-Lösung (740.000 Bq; 0,161 mg  $\beta$ -HCH) versetzt, vermischt und sofort vollständig dem Boden zugeetzt. Unter vorsichtigem Rühren mit einer Pasteurpipette wurde das Wasser mit dem Boden vermischt, wobei die Bodensuspension das Schnappdeckelglas fast bis zum Rand ausfüllte und von einer ca. 3 mm hohen Wasserschicht überschichtet blieb. Die Röhrchen wurden mit Polyethylen-Deckel verschlossen und bei Raumtemperatur im Laborraum mit Tageslichtwechsel (Nordseite) inkubiert. Die für die Untersuchungen zur Verfügung gestellte Teilprobe des Testbodens hatte einen endogenen Gehalt von 15 bis 20 mg  $\beta$ -HCH/kg und wurde durch den Zusatz an radioaktiv markierter Substanz in seinem Gehalt um 3,6 mg/kg erhöht.

*Prüfansätze ohne radioaktiv markiertem  $\beta$ -HCH:* Zwei weitere identische Ansätze wie oben beschrieben wurden hergestellt, mit der Ausnahme, dass diese kein radioaktives  $\beta$ -HCH enthielten.

#### Probenaufarbeitung

Nach 350 Tagen wurden die Bodenproben mit dem radioaktiven  $\beta$ -HCH, die während der gesamten Inkubationszeit unter Sauerstoffausschluss standen, vollständig aus dem Schnappdeckelglas in ein Einmachglas (550 mL) überführt, mit 30 mL HCl (ca. 17 %-ig) übergossen und sofort mit einem Deckelverschluss verschlossen, an dem ein Absorptionsgefäß mit 5 NaOH-Plätzchen befestigt war. Nach 24 h wurde das Glas geöffnet, die NaOH-Plätzchen in einen 50 mL Messkolben überführt und mit deion. Wasser auf 50 mL aufgefüllt; die Lösung wurde später auf Radioaktivität ( $^{14}\text{CO}_2$ ) untersucht. Der im Einmachglas befindliche nasse Boden wurde nun zur Trocknung für 6 Tage bei Raumtemperatur offen stehen gelassen, anschließend mit einem Pistell pulverisiert, in einen Erlenmeyerkolben (250 mL, mit Schliff) überführt und entsprechend Abschnitt 3.2.1 extrahiert. Der Extrakt wurde bis zu gaschromatographischen Analyse und Radioaktivitätsbestimmung in einer 200 mL-Braunglasflasche mehrere Wochen aufbewahrt. Der extrahierte Boden wurde noch dreimal mit jeweils 100 mL Aceton gewaschen, das Filtrat verworfen und der Boden bei Raumtemperatur über

Nacht getrocknet, um ihn anschließend der Huminstoff-Fraktionierung zuzuführen.

In gleicher Weise wurde der zweite (ausgetrocknete) Ansatz mit  $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH mit Aceton extrahiert, jedoch ohne die vorhergehende Säurebehandlung.

Die Ergebnisse der Radioaktivitätsmessungen und gaschromatographischen Analyse der Acetonextrakte und der Radioaktivitätsbestimmung der Natronlauge sind in Tabelle 45 zusammengefasst.

### **Huminstofffraktionierung (nach SCHALLER, 1988)**

Hierbei wurde der Boden aus der Acetonextraktion (ca. 45 g) in eine PE-Flasche ( $V = 1$  L) überführt, mit 450 mL NaOH (0,05 mol/L) versetzt, nach Austauschen des Gasraums gegen Stickstoff dicht verschlossen und 17 h geschüttelt (Horizontalschüttler, 30 rpm). Die Suspension wurde wie zuvor beschrieben abzentrifugiert, der Überstand gesammelt, der Boden noch zweimal mit je 30 mL NaOH (0,05 mol/L) gewaschen und die Waschlösung mit dem Extrakt vereinigt. Der alkalische Überstand wurde anschließend mit Schwefelsäure (5 mol/L) auf einen pH-Wert von etwa 1,5 eingestellt (Prüfung mit pH-Papier) und eine Stunde lang gerührt. Durch die Säurebehandlung fallen die Hymatomelansäuren und die Huminsäuren als brauner Niederschlag aus. Nach Sedimentation (24 h, bei Raumtemperatur) wurde der Überstand (Fulvosäuren), dekantierend in ein Sammelgefäß abgegossen, die zurückbleibende Suspension der gefällten Hymatomelan- und Huminsäuren in einen Zentrifugenbecher überführt und abzentrifugiert (s.o.). Nach Abgießen des Überstandes wurde das Sediment in 15 mL NaOH (0,05 mol/L) gelöst und wiederum mit Schwefelsäure (5 mol/L) gefällt; die Umfällung wurde wiederholt. Das so gereinigte Sediment wurde mit 10 mL Ethanol versetzt, gerührt, zentrifugiert (s.o.) und der Überstand dekantierend abgegossen und gesammelt. Diese Extraktion wurde zweimal wiederholt, wobei beim letzten Mal die Suspension über einen Schwarzbänderfilter ( $\varnothing = 55$  mm, Schleicher und Schuell, Dassel) in einer Filternutsche abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde mit den anderen Ethanolfraktionen vereinigt, es enthält die Hymatomelansäuren; der Rückstand im Filter, der die Huminsäuren enthält, wurde an der Luft getrocknet.

### **Bestimmung des Huminstoffgehalts des Testbodens**

An einer Teilprobe des Testbodens (ohne radioaktives  $\beta$ -HCH) wurde der Anteil an Hymatomelansäuren und Huminsäuren quantitativ bestimmt; eine gravimetrische Bestimmung der Inhaltsstoffe der Fulvosäurefraktion ist nicht sinnvoll durchführbar, da sich diese in einer salzhaltigen schwefelsauren Lösung befinden. Die Hymatomelansäuren wurden nach Abdampfen des Ethanols gravimet-

risch bestimmt; aus 30 g Bodenprobe wurden 58,1 mg Hymatomelansäuren isoliert, was einem Gehalt von 1940 mg/kg (0,19 %) entspricht. Nach Eindampfen der Huminsäurefraktion verblieb aus 80 mL Extrakt ein Rückstand von 478 mg; unter Abzug des NaOH-Anteils (160 mg) ergab sich eine Huminsäuremenge von 318 mg, entsprechend einem Gehalt von 10600 mg/kg Boden bzw. 1,06 %. Der Glühverlust des Bodens (gesamte organische Substanz) betrug 3,3 %.

### **Autoradiografie der Huminstofffraktionen**

Die Huminsäurefraktionen der Testbodenansätze, die ursprünglich mit  $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH versetzt worden waren, wurden ohne weitere vorbereitende Schritte auf den Filtern zur Messung eingesetzt; die ethanolische Hymatomelansäurefraktion wurde in einem Becherglas vorsichtig eingedampft, der Rückstand mit 30 mL deion. Wasser suspendiert und durch Filtration über einen Schwarzbandfilter (Schleicher und Schuell, Dassel), auf dem die wasserunlöslichen Hymatomelansäuren zurückbleiben, mit einer Filternutsche filtriert. Von der Fulvosäurefraktion (900 bis 1000 mL saure wässrige Lösung) wurden 100 mL entnommen, in ein Becherglas überführt und bei ca. 90° C eingedampft bis ein schwarzbrauner Niederschlag zurückblieb. Dieser wurde in 30 mL deion. Wasser suspendiert und wie oben beschrieben filtriert; die Fulvosäuren blieben auf dem Filter zurück.

Die Autoradiografie wurde entsprechend Abschnitt 3.2.5.7 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 46 dargestellt.

## **3.2.9 Untersuchungen zur Eliminierung von $\beta$ -HCH unter anaeroben Bedingungen im Faulschlamm**

### **Prüfungsverlauf**

Vier Prüfansätze wurden hergestellt wie in Abschnitt 3.2.8 beschrieben. Zwei Ansätze wurden radioaktiv markiertes  $\beta$ -HCH zugesetzt (jeweils 100  $\mu\text{L}$  Aceton mit 0,161 mg  $\beta$ -HCH; 740.000 Bq), zwei weiteren Ansätzen 100  $\mu\text{L}$  Aceton ohne  $\beta$ -HCH. Um die biologische Aktivität und damit die Gasbildung zu erhöhen wurde jeweils einem der Ansätze zu Beginn Ethanol (500  $\mu\text{L}$ ) zugesetzt. In der nachfolgenden Zeit wurde in unregelmäßigen Abständen Ethanol zugesetzt und das gebildete Faulgas präpariert.

Am 2. Tag nach Beginn der Inkubation waren im Ansatz 3 (mit Ethanol) 352 mL Gas gebildet worden und das Eudiometerrohr fast vollständig gefüllt. Das Gas wurde in einem „Gasbag“ aufgefangen und der Gasanalyse zugeführt. Nach

weiteren 21 Tagen hatten sich im Ansatz 3 (mit Ethanol) weitere 359 mL und im Ansatz 4 (ohne Ethanol) 358 mL Gas gebildet. Die Gasbildung stagnierte und für weitere 20 Tage bildete sich kein weiteres Gas. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Faulgas in „Gasbags“ aufgefangen und der Gasanalyse zugeführt. Nun wurde beiden Ansätzen jeweils 500 µL Ethanol zugesetzt und die Gasbildung für weitere 15 Tage beobachtet; das jeweils gebildete Gas wurde wiederum aufgefangen und analysiert.

**Tab. 23: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Abbauprobe von  $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH mit Klärschlamm**

Tag	Ansatz 1	Ansatz 2
0	Zusatz von 100 µL Aceton mit $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH Zusatz von 500 µL Ethanol	Zusatz von 100 µL Aceton mit $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH
2	Entnahme von 356 mL Faulgas Gasanalyse	-----
28	Entnahme von 356 mL Faulgas Gasanalyse	Entnahme von 348 mL Faulgas Gasanalyse
43	Zusatz von 500 µL Ethanol	Zusatz von 500 µL Ethanol
63	Entnahme von 384 mL Faulgas Gasanalyse Zusatz von 500 µL Ethanol	Entnahme von 302 mL Faulgas Gasanalyse Zusatz von 500 µL Ethanol
75	Entnahme von 315 mL Faulgas Gasanalyse Zusatz von 500 µL Ethanol	Entnahme von 410 mL Faulgas Gasanalyse Zusatz von 500 µL Ethanol
82	Entnahme von 365 mL Faulgas Gasanalyse Zusatz von 500 µL Ethanol	Entnahme von 435 mL Faulgas Gasanalyse Zusatz von 500 µL Ethanol
96	Entnahme von 384 mL Faulgas Gasprobe zurückgestellt	Entnahme von 302 mL Faulgas Gasprobe zurückgestellt
99	Zusatz von 500 µL Ethanol	Zusatz von 500 µL Ethanol
102	Entnahme von 375 mL Faulgas Gasprobe zurückgestellt	Entnahme von 435 mL Faulgas Gasprobe zurückgestellt
106	Zusatz von 500 µL Ethanol	Zusatz von 500 µL Ethanol
110	Entnahme von 405 mL Faulgas Gasprobe zurückgestellt Zusatz von 500 µL Ethanol	Entnahme von 470 mL Faulgas Zusatz von 500 µL Ethanol
118	Entnahme von 372 mL Faulgas Gasanalyse	Entnahme von 470 mL Faulgas Gasanalyse

Der Zusatz von 500 µL ( $\pm 50$  µL) Ethanol führt in einem Zeitraum von etwa 8 Tagen zur Bildung von 350 bis 450 mL Faulgas (Ablesewert bei Raumtemperatur ohne Druckkorrektur). Im Laufe der Prüfung über 118 Tage wurden die Messansätze in unregelmäßigen Abständen mit Ethanol versorgt (insgesamt 7 bis 8 mal) und das Faulgas zur Analyse abgefüllt.

## Faulgasanalysen

Das von den Faulschlämmen freigesetzte Gas wurde auf seine chemische Zusammensetzung untersucht (Abschnitt 3.2.5.3). Dabei wird das Kohlendioxid in Natronlauge aufgefangen und der Anteil an  $^{14}\text{CO}_2$  durch Szintillationsmessung bestimmt. Das im Orsat-Gasanalysator verbleibende Methan wird verbrannt (Abschnitt 3.2.5.4), und die Verbrennungsgase in NaOH aufgefangen, in der ebenfalls  $^{14}\text{CO}_2$  durch Szintillationsmessung bestimmt wurde.

Die Ergebnisse der Faulgasanalysen vom 2., 28. und 63. Tag sind bereits von ZIMMERMANN, (1999) publiziert.

## Untersuchung des Acetonextraktes des Faulschlammes

Am Ende der Inkubationszeit wurden die Eudiometerrohre auf "0" gestellt, den Schlämmen durch den Gummistopfen (mittels Kanüle und Spritze) 30 mL Salzsäure (ca. 10 %-ig) zugesetzt und geschüttelt bis der Flüssigkeitsstand im Eudiometer konstant blieb. Anschließend wurden ggf. noch weitere kleine Mengen Salzsäure zugesetzt (in 5 mL-Schritten), bis sichergestellt war, dass kein weiteres  $\text{CO}_2$  ausgast. Ansatz 1 ergab einen  $\text{CO}_2$ -Gehalt von  $V_{\text{norm}} = 273 \text{ mL}$  (12,2 mmol), Ansatz 2 von  $V_{\text{norm}} = 432 \text{ mL CO}_2$  (19,3 mmol); dies entspricht einer Pufferkapazität in den jeweiligen Schlämmen von 30,5 mmol/L bzw. 48,4 mmol/L. Die aufgefangenen Gase wurden nicht weiter untersucht.

Die Schlämme wurden in eine große Porzellanschale ( $\varnothing 30 \text{ cm}$ ) überführt und bei  $40^\circ \text{ C}$  über 7 Tage getrocknet; die Trockenrückstände betragen 16 g und 20 g, entsprechend einem TS-Gehalt je Schlamm von 4 % bzw. 5 %. In einem Mörser wurden die Trockenrückstände pulverisiert, in Erlenmeyerkolben (250 mL, mit Schliff) überführt, mit 100 mL Aceton sowie 200  $\mu\text{L}$  interner Standardlösung versetzt und verschlossen für 15 min im Ultraschallbad extrahiert. Nach Filtration der Suspensionen durch einen Faltenfilter wurde das Filtrat in einer 200 mL-Braunglasflasche aufgefangen und bei Raumtemperatur zur weiteren Verwendung (Gaschromatographie und Radioaktivitätsbestimmung) aufbewahrt. Beide Extrakte waren gelb gefärbt.

## Fraktionierung der Huminstoffe im Faulschlamm (modifiziert nach SCHALLER, 1988)

Der in nach der Extraktion mit Aceton erhaltene Rückstand wurde noch dreimal mit jeweils 100 mL Aceton gewaschen, das Filtrat verworfen und der Schlamm bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet, um ihn anschließend der Huminstoff-Fraktionierung zuzuführen. Hierzu wurden die Trockenrückstände in

eine PE-Flasche ( $V = 1 \text{ L}$ ) überführt, mit 450 mL NaOH (0,05 mol/L) versetzt und nach Austauschen des Gasraums gegen Stickstoff dicht verschlossen und für 18 h geschüttelt (Horizontalschüttler, 30 rpm). Im Anschluss daran wurde die Suspension abzentrifugiert, der Überstand gesammelt und das Sediment noch sechsmal mit je 20 mL NaOH (0,05 mol/L) gewaschen; die Waschlösungen waren noch tief braun gefärbt, was auf einen sehr hohen Huminstoffgehalt schließen lässt; sie wurden mit dem ersten Extrakt vereinigt. Das Sediment wurde ein weiteres Mal mit 200 mL NaOH (0,1 mol/L; erhöhte Konzentration wegen des hohen Huminstoffgehalts) versetzt und wie oben beschrieben für 18 h geschüttelt. Durch Zentrifugation wurde das Sediment vom Überstand abgetrennt, mehrfach mit NaOH (0,05 mol/L) gewaschen und der Extrakt sowie die Waschlösungen mit dem ersten Extrakt vereinigt.

Die Extrakte (jeweils etwa 2,2 bis 2,4 L) wurden mit Schwefelsäure (5 mol/L) auf einen pH-Wert von 1,5 eingestellt und eine Stunde lang gerührt. Durch die Säurebehandlung fallen die Hymatomelansäuren und die Huminsäuren als brauner Niederschlag aus. Nach einer Sedimentationszeit von 24 h wurde der Überstand, der die Fulvosäuren enthält, dekantierend in ein Sammelgefäß abgegossen, die zurückbleibende Suspension der gefällten Hymatomelan- und Huminsäuren wurde abzentrifugiert. Die Überstände wurden vereinigt, das Sediment im Zentrifugenglas mit 30 mL NaOH (0,1 mol/L) gelöst und wiederum mit Schwefelsäure (5 mol/L) versetzt. Diese Umfällung wurde ein zweites Mal wiederholt, der jeweilige Überstand verworfen. Das so gereinigte Sediment wurde mit 10 mL Ethanol versetzt, gerührt, zentrifugiert, der Überstand dekantierend abgegossen und gesammelt. Dieser Vorgang wurde noch dreimal wiederholt, wobei beim letzten Mal die Suspension über einen Schwarzbandfilter ( $\varnothing = 55 \text{ mm}$ ; Schleicher und Schuell, Dassel) in einer Filternutsche abgesaugt wurde. Das Filtrat, das mit den anderen Ethanolfraktionen vereinigt wurde, enthält die Hymatomelansäuren, der Rückstand im Filter (Huminsäurefraktion) wurde an der Luft getrocknet

### 3.2.9.5 Autoradiographische Untersuchung der Huminstofffraktionen

Die Huminsäurefraktion wurde ohne weitere Vorbehandlung zur Messung eingesetzt. Zur Gewinnung eines trockenen Hymatomelansäurepräparats wurde der ethanolische Extrakt in einem Becherglas vorsichtig eingengt, mit 30 mL deion. Wasser suspendiert und durch einen Schwarzbandfilter (s.o.) in einer Filternutsche filtriert, auf dem die wasserunlöslichen Hymatomelansäuren zurückbleiben. Nach Trocknung wurde der Filter zur Autoradiografie eingesetzt. Aus den Fulvosäurefraktionen (nach dem Ansäuern mit einem Volumen von

2,56 bis 2,66 L) wurden jeweils 150 mL entnommen, in ein 250 mL Becherglas überführt und bei etwa 90°C eingengt. Die Rückstände wurden in etwa 20 mL deion. Wasser suspendiert und wie die Hymatomelanfraktion filtriert; die Fulvosäuren, die auf den Filtern zurückblieben, wurden nach Trocknung autoradiografisch untersucht. Die Autoradiografie erfolgte wie unter 3.2.5.7 beschrieben, die Ergebnisse sind in Tabelle 48 dargestellt.

### 3.3 Gefäßversuche

Vorrangiges Versuchsziel war es, die artenabhängige Aufnahme und Einlagerung von HCH in Pflanzenorgane mittels Gefäßversuche zu ermitteln.

Als **Ausgangsboden** diente ein auf dem Versuchsfeld in Gernsheim (vgl. Abb. 3) entnommener Boden mit den nachfolgend dokumentierten HCH-Gehalten:

**Tab. 24: Konzentration der HCH-Isomere (mg / kg TS) im Ausgangsboden der Gefäßversuche**

Kontaminant	alpha-HCH	beta-HCH	gamma-HCH	delta-HCH
Konzentration [mg / kg TS]	0,2208	19,375	0,0190	0,3384
Konzentration im Pflanzgefäß <sup>*)</sup> [mg / kg TS]	0,1425	12,5	0,0123	0,2183

<sup>\*)</sup> Die niedrigere Konzentration im Pflanzgefäß ergibt sich aus der Mischung von 4 kg Boden mit 2 kg unbelastetem Sand

Für die Auswahl der **Pflanzenarten** zum Entzug von HCH aus den kontaminierten Böden wurden folgende Kriterien berücksichtigt:

- hohe Aufnahme des Kontaminanten pro kg Trockensubstanz
- große Massenbildung (Trockensubstanz)
- hoher Durchwurzelungsgrad
- kurze Vegetationszeit mit der Möglichkeit eines mehrmaligen Anbaus innerhalb einer Vegetationsperiode

Für die nachfolgend dargestellten Gefäßexperimente wurden folgende Pflanzen eingesetzt:

- Sonnenblumen (*Helianthus annuus*)
- Lupinen (*Lupinus albus*)

- Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*)
- Borretsch (*Borago officinalis*)

Der Versuch wurde in **Mitscherlichgefäßen** in 6-facher Wiederholung mit den o.a. Pflanzen angesetzt. Die Füllung betrug 6 kg pro Gefäß, 4 kg Boden und 2 kg Quarzsand zur Verbesserung der Luft- und Wasserführung.

Zu Versuchsbeginn wurde folgende **Düngung** in flüssiger Form verabreicht:

**Tab. 25: Aufstellung der Düngegaben**

Variante	Gefäß-Nr.	Pflanze	N		P		K		Mg		Wasser mL
			g	mL	g	mL	G	mL	g	mL	
1	1051 – 1053	Kontrolle *	-	-	-	-	-	-	-	-	250
2	1054 – 1059	Buchweizen	0,5	25	0,4	100	1,6	100	0,12	30	-
3	1060 – 1065	Sonnenblumen	0,5	25	0,4	100	1,6	100	0,12	30	-
4	1066 – 1071	Borretsch	0,5	25	0,4	100	1,6	100	0,12	30	-
5	1072 – 1077	Lupinen	0,5	25	0,4	100	1,6	100	0,12	30	-

\* Gefäße ohne Pflanzen



**Abb. 14: Mitscherlichgefäße mit Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen und Borretsch**

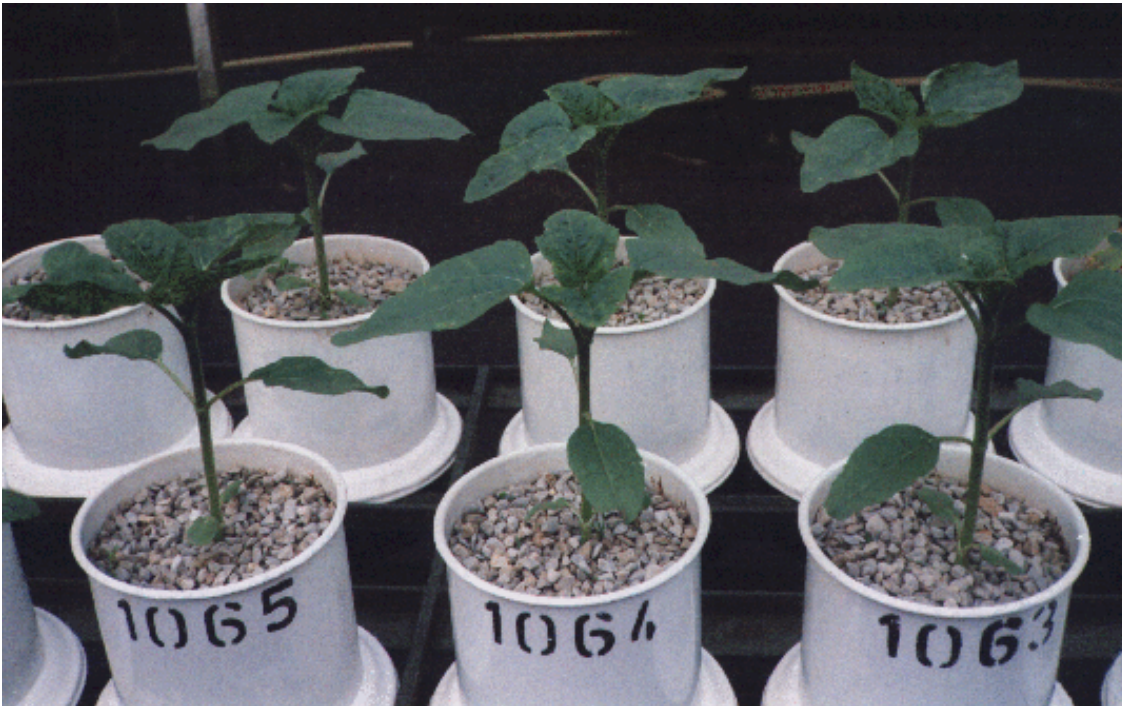


Abb. 15: Mitscherlichgefäße mit Sonnenblumen

Die **Versuchsabfolge** von Mai bis Oktober ist in nachfolgender Übersicht dargestellt:

Datum	Experimentsschritt
02.05.1997	1. Aussaat in Mitscherlichgefäße
24.07.1997	1. Ernte Entnahme von Wurzelmaterial, Pflanzenmaterial und Boden (Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen, Borretsch)
24.07.1997	2. Aussaat in die selben Mitscherlichgefäße
11.09.1997	2. Ernte Buchweizen Entnahme von Wurzelmaterial, Pflanzenmaterial und Boden
23.09.1997	2. Ernte Sonnenblumen und Lupinen Entnahme von Wurzelmaterial, Pflanzenmaterial und Boden
27.10.1997	2. Ernte Borretsch Entnahme von Wurzelmaterial, Pflanzenmaterial und Boden

Zum Zeitpunkt der höchsten Massebildung wurden die oberirdischen Teile und die Wurzeln geerntet. Bei der Ernte wurde nach der Wurzelabsiebung der Boden wieder in die Gefäße gefüllt. Die gleichen Pflanzen wurden nochmals ausgesät, um eine zweite Ernte innerhalb einer Vegetationsperiode zu realisieren.

Zur Entnahme von Boden- und Pflanzenproben zur Bestimmung von HCH wurde bei der Ernte zunächst das oberirdische Pflanzenmaterial abgeschnitten und

nach der Wurzelabsiebung der verbleibende Boden homogenisiert und eine Teilmenge von ca. 100 g FS entnommen. Die abgesiebten Wurzeln wurden gewaschen und wie die oberirdische Masse bei 80° C getrocknet und anschließend vermahlen. Von den Wurzeln und den oberirdischen Teilen wurden die Frisch- und die Trockenmasse bestimmt.

### 3.4 Feldexperimente

#### 3.4.1 Beschreibung des Versuchsfeldes und Darstellung der Versuchsvarianten

Für die Durchführung von Freiland-Experimenten wurde eine landwirtschaftlich genutzte Fläche nordöstlich des Firmengeländes der MERCK KGaA gewählt (vgl. Abb. 3).

Zur Einrichtung des Versuchsfeldes wurden folgende Maßnahmen durchgeführt:

- Parzellierung der zur Verfügung stehenden Fläche
- Einrichtung einer Wetterstation
- Errichten eines Schildes zur Information der Bevölkerung

Die für die Freiland-Experimente vorgesehene Fläche von ca. 5000 m<sup>2</sup> wurde zunächst in 43 Parzellen unterteilt wie in Tabelle 26 und Abbildung 16 dargestellt:

Tab. 26: Parzellierung des Versuchsfeldes

Experiment-Vorhaben	Parzellen-Maß	Fläche	Anzahl	Bezeichnung
Mikrobieller/reduktiver Ab- bau von HCH	5 m x 5 m	25 m <sup>2</sup>	19	A01 - A19
HCH-Entzug durch Pflanzen	5 m x 10 m	50 m <sup>2</sup>	8	B01 - B08
HCH-Entzug durch Pflanzen	5 m x 8 m	40 m <sup>2</sup>	4	B09 - B12
Mikrobieller HCH-Abbau nach Kalkung der kontami- nierten Flächen	5 m x 8 m	40 m <sup>2</sup>	9	C01 - C09
HCH-Entzug durch Pflanzen	30 m x 11 m	330 m <sup>2</sup>	1	D
HCH-Entzug durch Pflanzen	30 m x 26 m	780 m <sup>2</sup>	1	E
Intensive Bodenbearbeitung	30 m x 30 m	900 m <sup>2</sup>	1	F

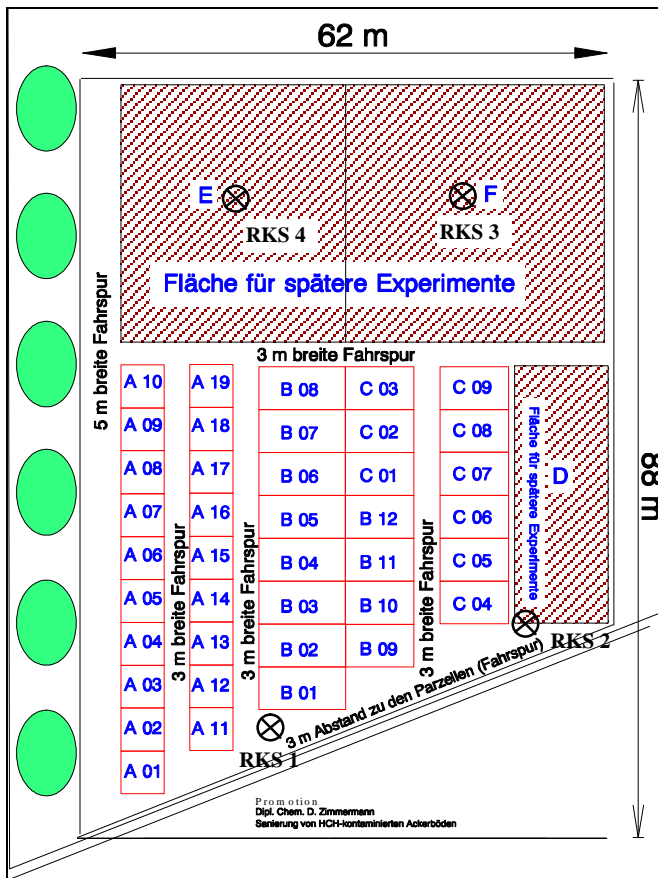


Abb. 16: Lage der Parzellen auf dem Versuchsfeld

Die **Entnahme von Bodenproben** erfolgte nach Klärschlammverordnung (AbfKlärV). Jede der 43 Parzellen wurde gemäß den Angaben der AbfKlärV bzw. der zugehörigen Verwaltungsvorschrift des Landes Hessen beprobt. Hierzu wurden pro Parzelle 20 Einstiche mit einem Bohrstock vorgenommen. Die erstellten Mischproben wurden homogenisiert und geteilt, so dass Probenmaterial zur Analytik zur Verfügung stand und zusätzlich noch Probenmaterial zurückgestellt werden konnte.

### 3.4.2 Durchführung von Rammkernsondierungen zur Ermittlung eines vertikalen HCH-Konzentrationsprofils

Zur Untersuchung des vertikalen HCH-Profiles wurden 4 Rammkernsondierungen (RKS) niedergebracht. Es wurde eine Sonde DN 50 verwendet. Die Lage der einzelnen Sondierungen ist dem Lageplan (Abb. 16, RKS 1, 2, 3, 4) zu entnehmen. Die Endteufe der einzelnen Bohrungen betrug 2 Meter unter GOK, da für die vorliegende Fragestellung nur eine Untersuchung des Drifts von HCH innerhalb der oberen Bodenschichten von Interesse war.



**Abb. 17: Niederbringen der Bohrung mit Sonde DN 50**

Die Bohrprofile wurden in Anlehnung an DIN 4022 angesprochen und einer organoleptischen Prüfung unterzogen.

Die Bodenprobenahmen zur HCH-Analyse erfolgten jeweils in 25 cm-Abständen. Die Bodenproben wurden luftdicht verschlossen, gekühlt und unter Lichtabschluss in das Labor gebracht.

Die Darstellung der Bohrprofile sowie die Darstellung der HCH-Gehalte in den einzelnen Schichten erfolgten nach DIN 4023.

### **3.4.3 Versuchsansätze zum Abbau von HCH unter anaeroben Bedingungen und Substratzugabe im Freiland**

Zur Untersuchung des HCH-Abbaus durch reduktiven Abbau unter anaeroben Bedingungen wurde der Boden der Parzellen A01 bis A19 mit unterschiedlichen Ansätzen wässriger Vinasse- bzw. Melasse-Lösungen versetzt. Die Parzellen wurden anschließend mit schwarzer Silofolie abgedeckt, um möglichst feuchte und sauerstoffarme Reaktionsbedingungen zu schaffen. Nach einer bestimmten Zeitdauer wurden die Parzellen kurzzeitig belüftet.

Die Versuchsreihe des Freiland-Experimentes umfasste die Ermittlung des HCH-Abbaus in Abhängigkeit von der aufgetragenen Melasse- bzw. Vinassekonzentration. Dazu wurde eine Stammlösung von 60 kg Zuckerrübenmelasse bzw. 120 kg Vinasse in 1000 L Wasser angesetzt, von der jeweils unterschiedliche Volumina auf die Parzellen aufgebracht wurden, wie aus dem Versuchsplan der Tabelle 27 zu ersehen ist.



Abb. 18: Transport der Vinasse-Lösung - 1000 L Ansatz



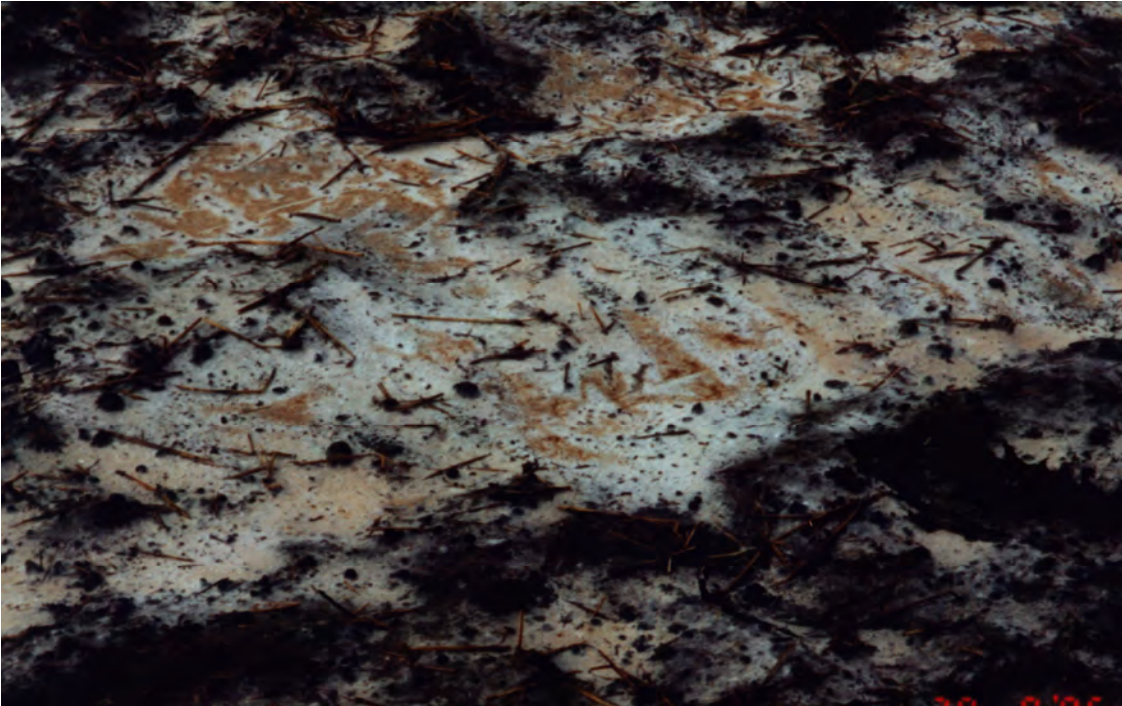
Abb. 19: Aufbringen von Vinasse-Lösung auf Parzelle A11 des Versuchsfeldes



Abb. 20: Abdecken der Parzellen mit Silofolie

Tab. 27: Substratzusätze pro Parzelle von 25 m<sup>2</sup>

Parzelle	Melasse		Parzelle	Vinasse	
	Vol. Stammlsg.	Menge		Vol. Stammlsg.	Menge
A1	100 L M I	6 kg	A11	100 L	12 kg
A2	300 L M I	18 kg	A12	300 L	36 kg
A3	600 L M I	36 kg	A13	600 L	72 kg
A4	100 L M II	6 kg	A14	100 L	12 kg
A5	300 L M II	18 kg	A15	300 L	36 kg
A6	600 L M II	36 kg	A16	600 L	72 kg
A7	670 L M I	40 kg	A17	670 L	40 kg
A8	670 L M II	40 kg	A18	670 L	40 kg
A9	je 170 L M I u. M II	je 10 kg	A19	keine Substrat-Zugabe = Kontrollparzelle	
A10	je 170 L M I u. M II	je 10 kg			



**Abb. 21: Ackerboden unter der Silofolie (nach ca. 1 Monat)**

Nach 1 Monat konnte unter der Silofolie ein dichter Bewuchs von Mikroorganismen beobachtet werden.

#### **3.4.4 Entzug von HCH durch Pflanzen**

Parallel zu den unter 3.3 beschriebenen Gefäßexperimenten wurden zur Untersuchung des Entzuges von beta-HCH durch Pflanzen auf der Versuchsfläche in Gernsheim auf den Parzellen B01 bis B12 und E1 bis E4 die gleichen Pflanzenarten (Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen und Borretsch) wie im Gefäßversuch angebaut.

Die Anordnung der Pflanzenarten auf der Versuchsfeldfläche ist dem nachfolgenden Plan (Abb. 22) zu entnehmen:



### 3.5 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der chromatographisch ermittelten HCH-Konzentrationen erfolgte mittels Berechnung der Messunsicherheit. Die Messunsicherheit ist definiert als „ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte“ (ISO, 1999).

Der Beitrag der Probenahme wurde nicht berücksichtigt. Die Genauigkeit eines Analyseergebnisses kann über seine Präzision und seine Richtigkeit charakterisiert werden. Analog hierzu ist die Messunsicherheit bedingt durch die zufälligen und die systematischen Abweichungen des Analyseergebnisses.

Für die quantitative Angabe der Messunsicherheit können unterschiedliche Größen verwendet werden. Die **Standardunsicherheit  $u$**  ist definiert als einfache Standardabweichung, dies entspricht bei normalverteilten Größen einer Wahrscheinlichkeit von 68,27 %. Das bedeutet, dass nur etwa 2/3 der Messwerte in diesem Bereich liegen. Um ein Intervall angeben zu können, das den „wahren“ Wert mit einer größeren Sicherheit enthält, wird die Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor  $k$  multipliziert und die erweiterte Unsicherheit  $U$  erhalten. Mit einem Faktor von üblicherweise  $k = 2$  wird ein Vertrauensniveau von etwa 95 % (genauer 95,45 %) erhalten.

Die **Standardabweichung  $s$**  einer Messserie wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Gleich. 9}$$

$x_i$  = Einzelmessergebnis

$\bar{x}$  = Mittelwert der Messergebnisse       $n$  = Anzahl Messergebnisse  $x_i$

Im Rahmen der Arbeit wurde eine stabile Kontrollprobe (reale Bodenprobe, die mehrfach von unterschiedlichen Laboratorien untersucht wurde) regelmäßig untersucht. Diese deckte den gesamten analytischen Prozess einschließlich aller Probenvorbereitungsschritte ab und war der Matrix der untersuchten Proben sehr ähnlich. Die Unsicherheitskomponente  $u_{RW}$ , die die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors beschreibt, wurde aus der Standardabweichung dieser Messwerte abgeschätzt.

$$u_{RW} = s_{RW} \quad \text{Gleich. 10}$$

$u_{RW}$  = Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit

$s_{RW}$  = Standardabweichung unter Zwischenbedingungen

Durch regelmäßige Analytik von Referenzmaterial wurde die Abschätzung der Unsicherheit durch systematische Abweichungen ermittelt. Die Unsicherheit des Referenzwertes ergibt sich bei zertifizierten Referenzmaterialien aus dem Zertifikat des Herstellers.

Aus der n-fachen Analytik des Referenzmaterials wird der Mittelwert der Abweichung  $bias$  und die Standardabweichung dieser Abweichung  $s_{bias}$  erhalten.

Die Unsicherheitskomponente für die systematische Abweichung wird nach folgender Formel berechnet:

$$u_{bias} = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n_M}}\right)^2} + u_{C_{ref}}^2 \quad \text{Gleich. 11}$$

$u_{bias}$  = Unsicherheitskomponente für die systematische Abweichung

$bias$  = Mittelwert der Abweichung der Messwerte vom Referenzwert

$s_{bias}$  = Standardabweichung der Messungen des Referenzmaterials

$n_M$  = Zahl der Messungen

$u_{C_{ref}}$  = Unsicherheit des Referenzwertes

Die gesamte Standardunsicherheit ergibt sich aus der Kombination der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors und der systematischen Methoden- und Laborabweichung:

$$u = \sqrt{u_{R_w}^2 + u_{bias}^2} \quad \text{Gleich. 12}$$

$u$  = kombinierte Standardunsicherheit

$u_{R_w}$  = Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit

$u_{bias}$  = Unsicherheitskomponente für die systematische Abweichung

Die erweiterte Unsicherheit ergibt sich aus der Standardunsicherheit durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor  $k$  (z.B.  $k = 2$  für ein Vertrauensniveau von ca. 95 %):

$$U = k \cdot u \quad \text{Gleich. 13}$$

$U$  = erweiterte Unsicherheit

$k$  = Erweiterungsfaktor

$u$  = kombinierte Standardunsicherheit

Alle in den Diagrammen angegebenen Messunsicherheiten wurden aus der Analytik von Referenzmaterial abgeleitet. Sie stellen eine erweiterte Unsicherheit dar und wurden durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  erhalten, dies entspricht einem Vertrauensniveau von ca. 95 %.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Laborexperimente

In Tabelle 28 sind zunächst einige Kenndaten des kontaminierten Bodens zusammengestellt, der bei allen Versuchen verwendet wurde.

**Tab. 28: Kenndaten des Versuchsbodens:**

Parameter	Messwert
Bodenart	SL
pH-Wert (0,01 M CaCl <sub>2</sub> )	5,1
TS-Gehalt	98,9 %
WK <sub>max</sub>	28,4 %
Kalkbedarf (CaCO <sub>3</sub> )	60 dt/ha
Glühverlust	3,3 %
KAK	80,6 mval / kg
Schwermetalle	
Blei	27,6 mg/kg TS
Cadmium	0,14 mg/kg TS
Chrom	17,8 mg/kg TS
Kupfer	13,3 mg/kg TS
Nickel	11,5 mg/kg TS
Zink	0,13 mg/kg TS
Nährstoffe (CAL-Methode)	
Kalium (K <sub>2</sub> O)	50,8 mg/kg TS
Phosphor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	11,7 mg/kg TS
Magnesium	8,40 mg/kg TS

#### 4.1.1 Eliminierung von HCH durch Zugabe von Reduktionsmitteln

Bei allen Experimenten zur Eliminierung von HCH aus dem Boden durch Zugabe von Reduktionsmitteln wurde ein **Kontrollansatz** bewertet. Hierzu wurde der kontaminierte Boden mit destilliertem Wasser versetzt (100 mL oder Einstellung auf WK<sub>max</sub>) und der Ansatz mit verdünnter Salzsäure auf pH 1 eingestellt.

Ausgangsgehalt des Bodens: 28,3 mg  $\beta$ -HCH/kg TS

**Tab. 29: Kontrollansätze**

Ansatz Bezeichnung	Inkubations- temp. [° C]	Inkubations- dauer [Tage]	Wasser- zugabe	α-HCH [mg/kg TS]	β-HCH [mg/kg TS]	γ-HCH [mg/kg TS]	δ-HCH [mg/kg TS]
Kontrolle 1a	20	14	Wk <sub>max</sub>	0,11	25,4	0,01	0,17
Kontrolle 1b	80	14	Wk <sub>max</sub>	0,06	24,2	n.b.	0,31
Kontrolle 2a	20	14	100 mL	0,15	24,1	0,01	0,20
Kontrolle 2b	80	14	100 mL	0,08	30,3	n.b.	0,33
Kontrolle pH 1 a	80	14	100 mL	0,11	26,8	n.b.	0,41
Kontrolle pH 1 b	80	14	100 mL	0,12	35,6	n.b.	0,60
<b>Mittelwert</b>					<b>27,7</b>		

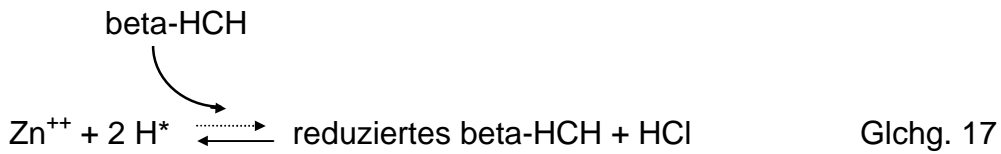
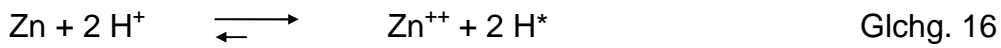
Die Kontrollansätze zeigten im Mittel einen β-HCH-Gehalt von 27,7 mg/kg TS. Bei einem Ausgangsgehalt von 28,3 mg/kg TS und unter Berücksichtigung der Messunsicherheit kann man keine signifikante Abnahme des HCH-Gehaltes in den Kontrollansätzen feststellen. Die Zugabe von Salzsäure (Einstellung der Kontrollansätze auf pH 1) hatte ebenfalls keinen Einfluss auf den HCH-Gehalt.

#### 4.1.1.1 Zugabe von Zinkpulver

Elementares Zink reagiert nach Zugabe von Säure schnell unter Wasserstoffentwicklung zu Zn (+II).



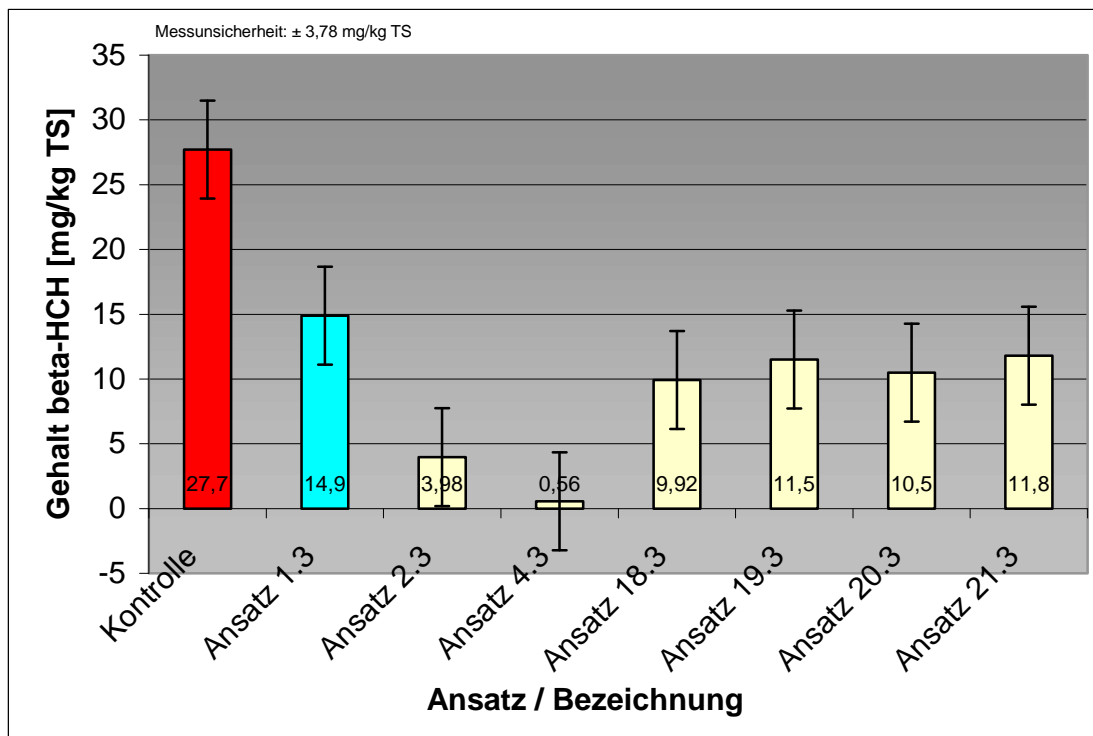
Die Bildung des Wasserstoffes erfolgt über einen sehr reaktiven Zustand, bei dem der Wasserstoff zunächst für kurze Zeit atomar vorliegt (status nascendi). In dieser Form ist der Wasserstoff besonders reaktionsfähig, so dass angenommen werden kann, dass in diesem Stadium die Reaktion mit dem HCH stattfindet:



Die Reaktion entspricht einer radikalischen Substitution.

**Tab. 30: Reduktion von HCH mit Zinkpulver**

Ansatz Bezeichnung	Inkubations- temp. [° C]	Inkubations- dauer [Tage]	α-HCH [mg/kg TS]	β-HCH [mg/kg TS]	γ-HCH [mg/kg TS]	δ-HCH [mg/kg TS]
1.3	20	1	0,09	14,9	0,01	0,14
2.3	80	1	0,01	3,98	n.b.	0,05
4.3	80	10	0,01	0,56	n.b.	n.b.
18.3	80	1	n.b.	9,92	n.b.	0,88
19.3	80	1	n.b.	11,5	n.b.	1,18
20.3	80	1	n.b.	10,5	n.b.	0,94
21.3	80	1	n.b.	11,8	n.b.	n.b.
Kontrolle				27,7		



**Abb. 23: β-HCH-Gehalte nach Behandlung von kontaminiertem Boden mit Zinkpulver bei 20° C (cyan) und bei 80° C (weiß) im Vergleich zum Mittelwert der Kontrollen (Tab. 30; rot)**

Tab. 30 und Abb. 23 zeigen die HCH-Gehalte nach Behandlung des kontaminierten Bodens mit Zinkpulver. Wie unter Material und Methoden beschrieben, wurden zu 30 g Boden 0,197 g Zinkpulver zugesetzt. Die Varianten 1.3 und 2.3 unterscheiden sich in der Inkubationstemperatur (20 und 80° C); bei Variante 4.3 wurde die Inkubation auf 10 Tage ausgedehnt. Die Varianten 18.3 bis 21.3 sind Parallelansätze. Es ist eine deutliche Abnahme von HCH zu beobachten. Hierbei ist die Eliminierung des HCH umso größer, je wärmer die Inkubationstemperatur und je länger die Inkubationsdauer ist. Die Eliminierungsrate nach 1 Tag Inkubation bei 20° C betrug 46,2 %, die bei 80° C im Mittel 65,6 %. Eine längere Inkubationsdauer (hier 10 Tage) erhöhte die Eliminierungsrate auf ca. 98 %, so dass das vorhandene HCH nahezu vollständig reduziert wurde. Bei allen Ansätzen konnte Gasbildung beobachtet werden. Aufgrund der Beobachtungen und der gemessenen HCH-Gehalte kann man schließen, dass die Bildung von Wasserstoff und die Reduktion des HCH mittels Wasserstoff im „status nascendi“ parallel verlaufen. Die Reduktionsreaktion wird bei Erhöhung der Temperatur hin zu den reduzierten Abbauprodukten verschoben.

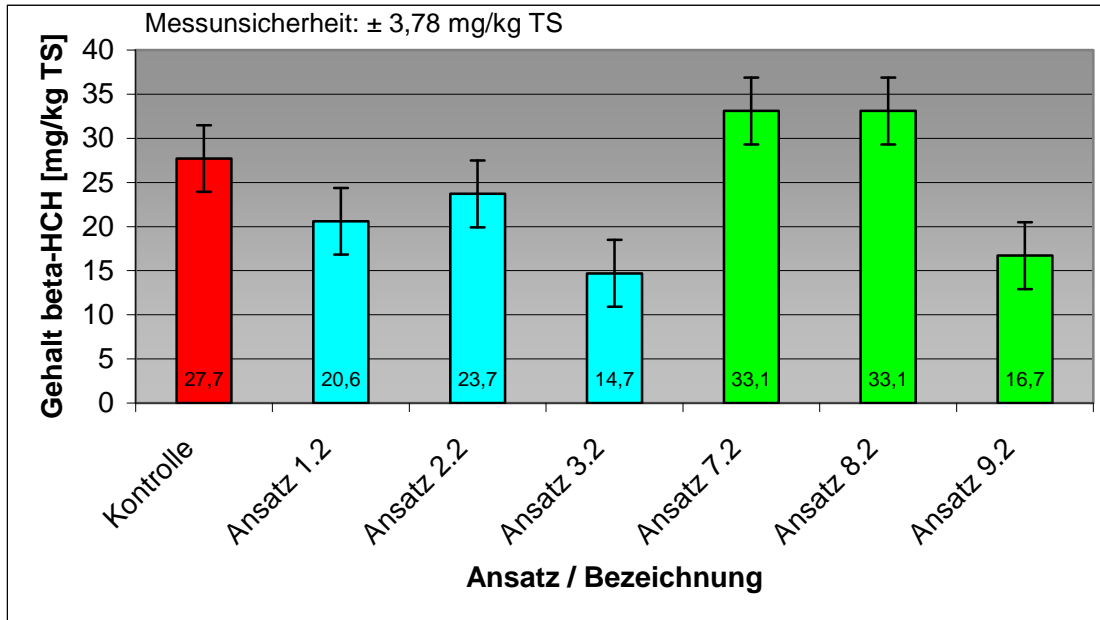
#### 4.1.1.2 Zugabe von Eisenpulver

Elementares Eisen reagiert nach Zugabe von Säure unter Wasserstoffentwicklung zu Fe (+II) und schließlich zu Fe (+III).



**Tab. 31: Reduktion von HCH mit Eisenpulver**

Ansatz Bezeichnung	Inkubations- temp. [° C]	Inkubations- dauer [Tage]	α-HCH [mg/kg TS]	β-HCH [mg/kg TS]	γ-HCH [mg/kg TS]	δ-HCH [mg/kg TS]
1.2	20	1	0,12	20,6	0,01	0,20
2.2	20	7	0,17	23,7	0,01	0,25
3.2	20	14	0,09	14,7	0,01	0,14
7.2	80	1	0,08	33,1	0,81	n.b.
8.2	80	7	0,10	33,1	0,81	n.b.
9.2	80	14	0,04	16,7	n.b.	1,96
Kontrolle				27,7		



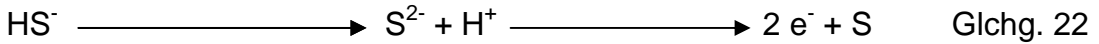
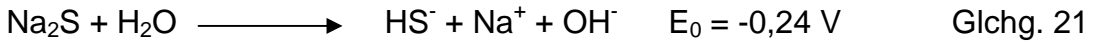
**Abb. 24:**  $\beta$ -HCH-Gehalte nach Behandlung (1, 7 und 14 Tage) von kontaminiertem Boden mit Eisenpulver bei 20° C (cyan) und bei 80° C (grün) im Vergleich zum Mittelwert der Kontrollen (Tab. 31; rot)

Abb. 24 zeigt die  $\beta$ -HCH-Gehalte nach Behandlung des kontaminierten Bodens mit Eisenpulver. Es wird deutlich, dass bei einer Behandlung über eine Zeitdauer bis zu 7 Tagen keine wesentliche Abnahme von HCH zu beobachten ist. Die gemessenen HCH-Gehalte unterscheiden sich unter Berücksichtigung des Messfehlers nicht signifikant vom HCH-Gehalt der Kontrolle. Durch unterschiedliche Inkubationstemperaturen von 20° C und 80° C sind auch keine wesentlichen Unterschiede zu verzeichnen. Erst bei einer Inkubationsdauer von 14 Tagen ist eine signifikante Abnahme des HCH-Gehaltes festzustellen. Die Eliminierungsrate liegt bei ca. 40 %. Die höhere Inkubationstemperatur von 80° C hat keinen nennenswerten Einfluss.

Bei allen Ansätzen konnte Gasbildung beobachtet werden. Bei den 20° C-Ansätzen wurde die Gasbildung über 4 Tage beobachtet, bei den 80° C-Ansätzen nur über einen Tag.

**4.1.1.3 Zugabe von Natriumsulfid**

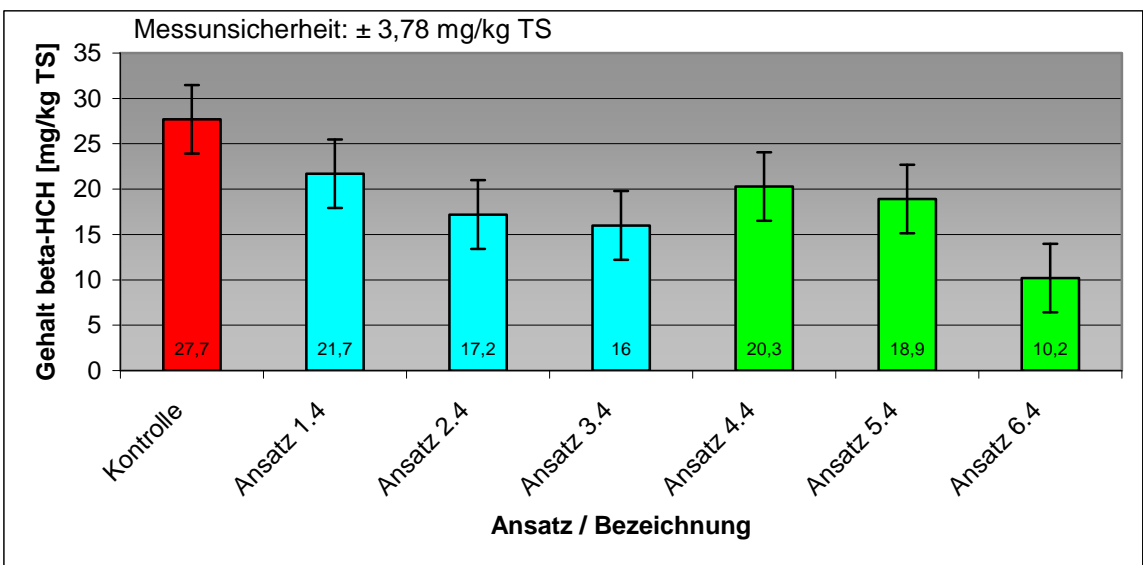
Natriumsulfid ist leicht hydrolysierbar, wobei Sulfid (S<sup>2-</sup>) gebildet wird.



Die Ionisierung des Natriumsulfids ist leicht durch Ausscheidungen von gelbem Schwefel auf Filterpapier nachzuweisen.

**Tab. 32: Reduktion von HCH mit Natriumsulfid**

Ansatz Bezeichnung	Inkubations- temp. [° C]	Inkubations- dauer [Tage]	α-HCH [mg/kg TS]	β-HCH [mg/kg TS]	γ-HCH [mg/kg TS]	δ-HCH [mg/kg TS]
1.4	20	1	0,14	21,7	0,01	0,22
2.4	20	7	0,11	17,2	0,01	0,19
3.4	20	14	0,12	16,0	0,01	0,18
4.4	80	1	0,08	20,3	n.b.	0,35
5.4	80	7	0,06	18,9	n.b.	0,20
6.4	80	14	0,04	10,2	0,13	n.b.
Kontrolle				27,7		



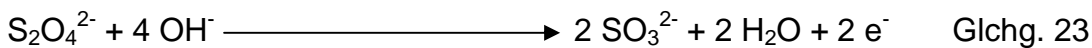
**Abb. 25:** b-HCH-Gehalte nach Behandlung von kontaminiertem Boden mit Natriumsulfid bei 20° C (cyan) und bei 80° C (grün) im Vergleich zum Mittelwert der Kontrollen (Tab. 32; rot)

Abb. 25 zeigt die HCH-Gehalte nach Behandlung des kontaminierten Bodens mit Natriumsulfid. Mit zunehmender Inkubationsdauer ist eine Abnahme von HCH zu beobachten. Hierbei ist die Eliminierung des HCH (durch Reduktion) umso größer, je wärmer die Inkubationstemperatur ist (v.a. Ansatz 6.4). Die maximale ermittelte Eliminierungsrate nach 14 Tagen Inkubation bei 80° C betrug 63,2 %.

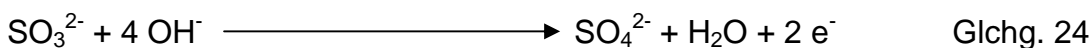
Natriumsulfid ist ein mittelstarkes Reduktionsmittel, was die o.a. Ergebnisse bestätigen. In weiteren Experimenten ist zu prüfen, ob eine Verlängerung der Inkubationsdauer noch eine weitere Abnahme der HCH-Gehalte bewirkt.

#### 4.1.1.4 Zugabe von Natriumdithionit

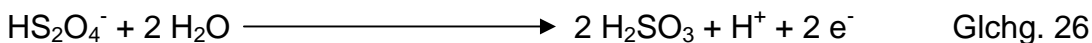
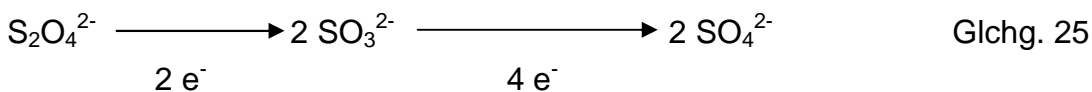
Natriumdithionit hat ein starkes Reduktionsvermögen unter alkalischen Bedingungen. Das Reduktionspotential beträgt  $E_0 = -1,12 \text{ V}$ .



$$E_0 = -1,12 \text{ V}$$



$$E_0 = -0,94 \text{ V}$$

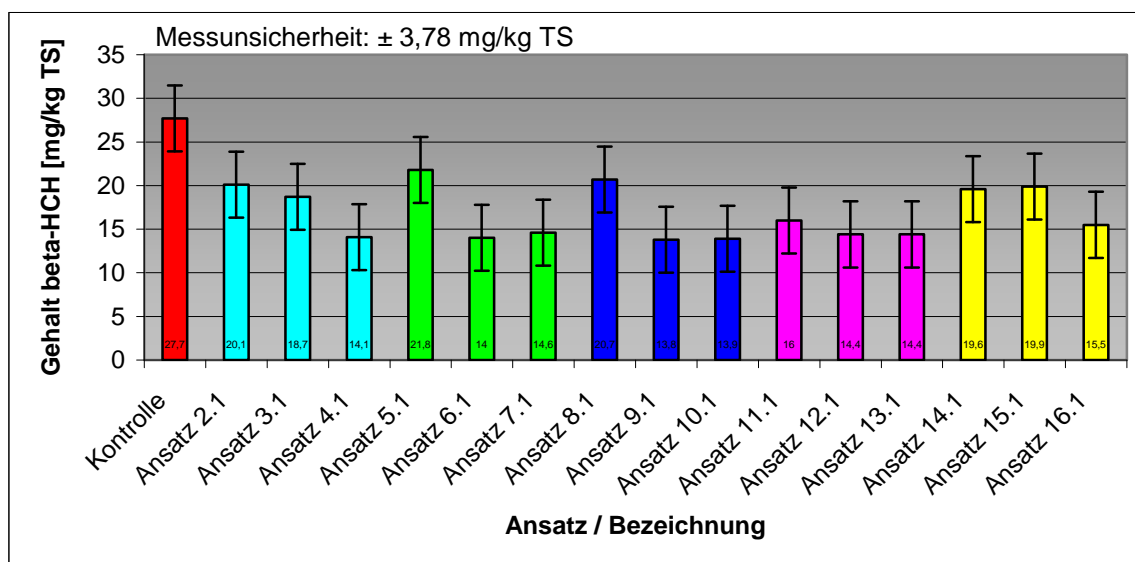


$$E_0 = -0,07 \text{ V}$$

Die freien Elektronen können auf das beta-HCH übertragen werden, so dass dieses reduziert wird (radikalische Substitution).

**Tab. 33: Reduktion von HCH mit Natriumdithionit**

Ansatz Bezeichnung	Inkubations-temp. [° C]	Inkubations-dauer [Tage]	α-HCH [mg/kg TS]	β-HCH [mg/kg TS]	γ-HCH [mg/kg TS]	δ-HCH [mg/kg TS]
2.1	20	1	0,03	20,1	n.b.	0,12
3.1	20	7	0,05	18,7	n.b.	0,30
4.1	20	14	0,03	14,1	0,28	n.b.
5.1	80	1	0,05	21,8	n.b.	0,31
6.1	80	7	0,06	14,0	n.b.	0,24
7.1	80	14	0,04	14,6	0,35	n.b.
8.1	80	1	0,06	20,7	n.b.	0,32
9.1	80	7	0,05	13,8	n.b.	0,24
10.1	80	14	0,04	13,9	0,25	n.b.
11.1	80	1	0,06	16,0	n.b.	0,35
12.1	80	7	0,05	14,4	0,27	n.b.
13.3	80	14	0,12	14,4	0,72	n.b.
14.1	80	1	0,06	19,6	n.b.	0,34
15.1	80	7	0,05	19,9	0,33	n.b.
16.1	80	14	0,11	15,5	0,69	n.b.
Kontrolle				27,7		



**Abb. 26: β-HCH-Gehalte nach Behandlung von kontaminiertem Boden mit Natriumdithionit bei 20° C (cyan) und bei 80° C (grün, blau, pink, gelb) im Vergleich zum Mittelwert der Kontrollen (Tab. 33; rot)**

Aus Abbildung 26 wird deutlich, dass eine Abnahme von HCH mit zunehmender Inkubationsdauer zu beobachten ist. Jedoch ist die Reduktion unter den angegebenen Bedingungen meist bereits nach 7 Tagen abgeschlossen. Die Abnah-

me nach 14-tägiger Inkubation unterscheidet sich somit nicht mehr signifikant von der nach 7 Tagen. Die Erhöhung der Inkubationstemperatur hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Eliminierungsrate.

Die maximale ermittelte Eliminierungsrate nach 14 Tagen Inkubation bei 80° C betrug 50,2 %. Die unter 3.2.2 beschriebene unterschiedliche Vorgehensweise hat keinen signifikanten Einfluss auf die erzielte Eliminierungsrate.

#### 4.1.2 Versuche zur Eliminierung von HCH unter anaeroben und aeroben Bedingungen nach Substratzugabe (Melasse und Vinasse)

Der zeitliche Verlauf der HCH-Konzentration in den unter 3.2.3 beschriebenen Versuchsansätzen wird im Folgenden aufgezeigt. Zu 600 g kontaminiertem Boden wurden steigende Mengen einer Melasse-Stammlösung zugesetzt.

**Tab. 34: Abnahme der  $\beta$ -HCH-Konzentration (mg/kg Boden) unter anaeroben Bedingungen im Laborexperiment (Versuchsansatz 1)**

	<i>Ausgangsboden am</i>		<i>Messungen am:</i>		
	<i>11.10.96</i>		<i>21.11.96</i>	<i>12.12.96</i>	<i>03.04.97</i>
Substratzugabe	$\beta$ -HCH		$\beta$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\beta$ -HCH
Vol. Stammlösung	[mg/kg]		[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
100	25,4255		26,7123	20,2830	17,9472
300	25,4255		22,4837	19,5523	14,9521
600	25,4255		14,5489	14,3228	1,3783

100 mL Stammlösung enthalten 1,68 g Melasse

Im Versuchsansatz 1 erfolgt die Bestimmung von beta-HCH nach 6, 9 und 25 Wochen Inkubationsdauer und zeigt eine deutliche Abnahme der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeitdauer der anaeroben Bedingungen. Je länger inkubiert wurde, desto stärker ist die Abnahme des HCH-Gehaltes. Weiterhin ist festzustellen, dass die Abnahme umso stärker ist, je mehr Substrat am Beginn des Experimentes zugesetzt wurde. Daraus kann man schließen, dass der Eliminierungsprozess durch Mikroorganismen stattfindet, die das Substrat als zusätzliche Energiequelle nutzen.

Allerdings ist die Aussagefähigkeit der in diesem Vorversuch erzielten Ergebnisse etwas eingeschränkt, da durch die steigende Zugabe der Melasse-Stammlösung auch die Bodenfeuchte erhöht wurde. Im Versuchsansatz 2 betrug die Ausgangskonzentration an  $\beta$ -HCH 17,8 mg/100 g Boden. In der ersten

Versuchsreihe (A-Varianten) wurde der Boden bei 20° C und in der zweiten Versuchsreihe bei 37° C inkubiert mit Ausnahme von Varianten A1 und B1 (= Kontrolle 1) bei denen trockener Boden verwendet wurde, wurden die übrigen Varianten auf ½ WK<sub>max</sub> angefeuchtet.

Die Varianten A2 und B2 (= Kontrolle 2) blieben ohne Substratzusatz, während die Varianten A/B3 bis A/B8 steigende Mengen Melasse bzw. Vinasse erhielten. Aus den Zahlen ist zu ersehen, dass bei trockenem Boden kein Abbau stattfindet. Bei feuchtem Boden ohne Substratzusatz erfolgte bereits ein deutlicher Abbau mit fortschreitender Inkubationszeit, wobei keine signifikanten Unterschiede zu den Abbauraten der mit Substrat versetzten Varianten auftreten. Somit besteht ein gewisser Widerspruch zu den Ergebnissen in Tabelle 34, der aus dem nicht konstanten Wasserstatus des Vorversuches resultieren könnte. Die höhere Inkubationstemperatur von 80° C bewirkt offenbar einen schnelleren Abbau, da nach 34 Tagen Reaktionszeit bereits eine mittlere Abbaurate von 82 % erreicht wird.

Die ermittelten β-HCH-Gehalte bzw. die Abbauraten nach 34, 76 und 132 Tage sind in den Tabellen 35 und 36, sowie Abb. 27 zusammengestellt.

Bei differenzierter Auswertung der Versuchsreihe ergeben sich bei konstanter Feuchte in Abhängigkeit von der Inkubationstemperatur und der Substratzugabe die nachfolgenden Abbauraten:

**Tab. 35: Abbauraten von β-HCH unter anaeroben Bedingungen und Zugabe von Melasse und Vinasse**

Datum der Messung	28.04.97	02.06.97		14.07.97		10.09.97	
Versuchstag	0	34		76		132	
Variante <sup>1</sup>	β-HCH [mg/kg]	β-HCH [mg/kg]	Abbaurate [%]	β-HCH [mg/kg]	Abbaurate [%]	β-HCH [mg/kg]	Abbaurate [%]
		1. Messung		2. Messung		3. Messung	
A1 = Kontrolle 1 *	17,8	18,2		18,1		17,9	
A2 = Kontrolle 2 **	17,8	9,64	46	3,60	80	2,49	86
A3	17,8	7,62	57	1,63	91	1,57	91
A4	17,8	8,32	53	1,73	90	1,04	94
A5	17,8	9,36	47	1,48	92	1,13	94
A6	17,8	12,0	33	2,03	89	1,72	90
A7	17,8	3,84	78	1,30	93	0,84	95
A8	17,8	7,65	57	6,79	62	1,94	89
<b>Mittelwert</b>			<b>53</b>		<b>85</b>		<b>91</b>

<sup>1</sup> nähere Angaben zu den Varianten in Abb. 27 auf Seite 112

\* trockener Boden

\*\* ohne Substratzugabe

**Tab. 36: Abbauraten von  $\beta$ -HCH unter anaeroben Bedingungen und Zugabe von Melasse und Vinasse**

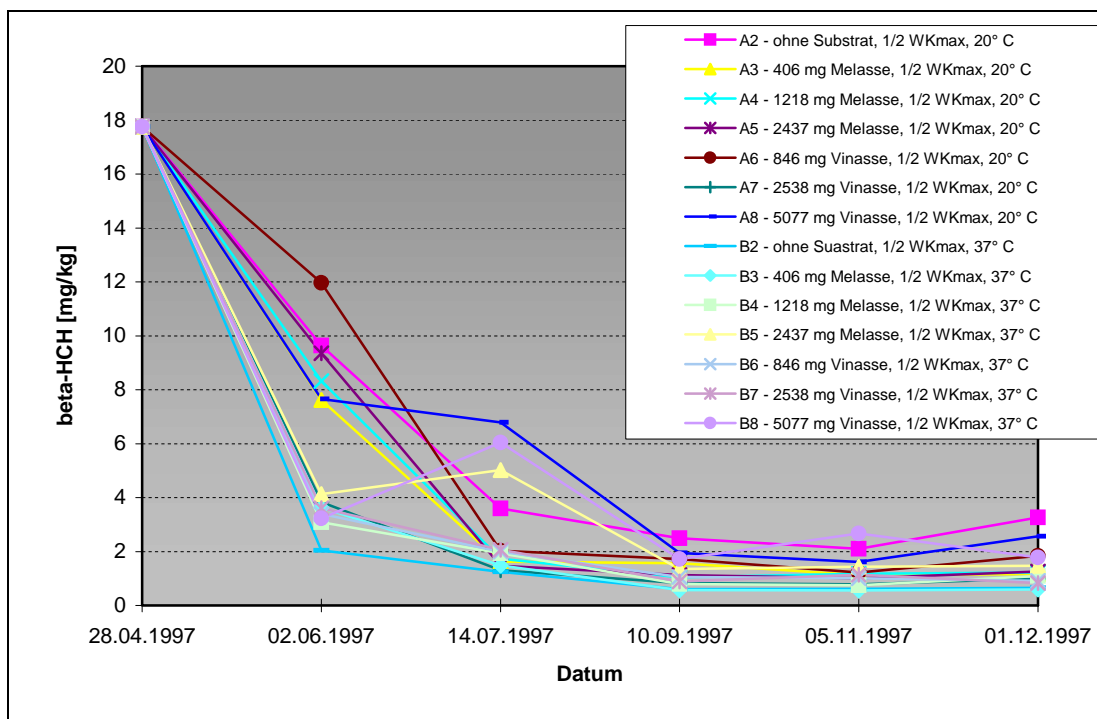
Datum der Messung	28.04.97	02.06.97		14.07.97		10.09.97	
Versuchstag	0	34		76		132	
Variante <sup>1</sup>	$\beta$ -HCH [mg/kg]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbaurrate [%]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbaurrate [%]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbaurrate [%]
		1. Messung		2. Messung		3. Messung	
B1 = Kontrolle 1	17,8	16,5		17,9		19,9	
B2 = Kontrolle 2	17,8	2,04	89	1,25	93	0,61	97
B3	17,8	3,63	80	1,48	92	0,57	97
B4	17,8	3,09	83	1,94	89	0,79	96
B5	17,8	4,13	77	5,03	72	1,35	92
B6	17,8	3,39	81	2,00	89	1,06	94
B7	17,8	3,60	80	2,07	88	0,89	95
B8	17,8	3,23	82	6,04	66	1,72	90
<b>Mittelwert</b>			<b>82</b>		<b>84</b>		<b>94</b>

<sup>1</sup> nähere Angaben zu den Varianten in Abb. 27

\* trockener Boden

\*\* ohne Substratzugabe

Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht zusätzlich die Abnahme des  $\beta$ -HCH-Gehaltes der Ansätze A2 bis A8 und B2 bis B8 in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer.



**Abb. 27: Anaerober Abbau von  $\beta$ -HCH in Abhängigkeit von der Inkubationszeit**

Die Ergebnisse ermöglichen folgende Thesen:

Ein Abbau von beta-HCH unter anaeroben Bedingungen führte nach ca. 3 Monaten zu einer Abbaurrate von bis zu 97 % (86 % - 97 %). Nach 34 Tagen Reaktionsdauer bei 20° C waren schon Abbauraten von mindestens 33 % und bei 80° C Inkubationstemperatur bereits von 77 % festzustellen.

Der Abbau des  $\beta$ -HCHs nach 3 Monaten ist unabhängig von der Substratzugabe und damit auch von dem eingesetzten Substrat (Vinasse oder Melasse). Eine Abhängigkeit von der Inkubationstemperatur war lediglich bei kurzen Inkubationszeiten festzustellen.

Offensichtlich ist das Einstellen von anaeroben Bedingungen bei ausreichend langer Reaktionsdauer bereits ausreichend, um den Ausgangsgehalt an beta-HCH von ca. 18 mg/kg auf einen Gehalt von ca. 2,5 mg/kg (Abbaurrate von 86 %) zu reduzieren.

Die Einflüsse von Substratbeschaffenheit, Substratkonzentration und Reaktionstemperatur wirkten sich v.a. bei kurzer Reaktionsdauer aus.

Abbildung 28 zeigt einen typischen Verlauf des pH-Wertes und des Redoxpotentials während des HCH-Abbaus:

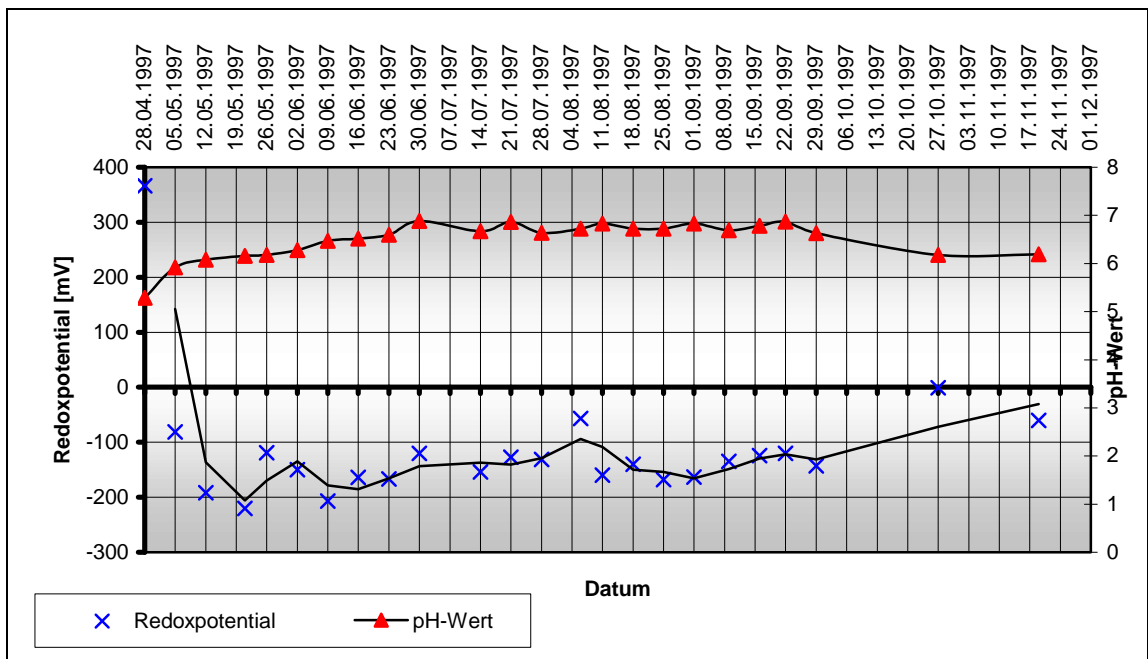


Abb. 28: Verlauf des pH-Wertes und des Redoxpotentials während des Abbaus von  $\beta$ -HCH

Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Abbaurrate und dem gemessenen Redoxpotential war nicht festzustellen.

### 4.1.3 Eliminierung von $\beta$ -HCH in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Durchlüftung des Bodens

Da der anoxische Abbau von  $\beta$ -HCH bekanntermaßen vom Wassergehalt des Bodens abhängig ist, sind in Abbildung 29 die Abbauraten bei verschiedenen Wasserstufen in belüfteten und unbelüfteten Ansätzen zusammengestellt.

**Tab. 37: Abbauraten von  $\beta$ -HCH unter aeroben (mit Belüftung) und anaeroben (ohne Belüftung) Bedingungen sowie unterschiedlichen Wassergehalten**

Versuchstag	0	28		56		84	
Variante <sup>1</sup>	$\beta$ -HCH [mg/kg]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbauraten [%]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbauraten [%]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbauraten [%]
		1. Messung		2. Messung		3. Messung	
6.1	20,6	20,4	1,1	19,9	3,1	21,5	Zunahme
6.2	20,6	18,0	13,0	13,5	34,5	15,1	26,9
6.3	20,6	18,7	9,0	13,6	34,1	19,3	6,3
6.4	20,6	20,9	Zunahme	14,1	31,5	18,3	11,0
6.5	20,6	18,3	10,9	20,1	2,2	15,0	27,1
6.6	20,6	17,9	13,2	17,4	15,3	15,1	26,7
6.7	20,6	19,6	4,9	17,5	15,0	19,1	7,3
6.8	20,6	17,5	14,8	14,8	28,1	15,4	25,1
6.9	20,6	18,6	9,5	10,4	49,3	7,1	65,8
6.10	20,6	17,7	14,2	14,2	31,0	8,7	57,8
6.11	20,6	18,6	9,5	9,6	53,5	3,6	82,7
6.12	20,6	17,3	15,8	8,0	61,2	3,6	82,3
6.13	20,6	16,1	21,8	13,9	32,6	2,4	88,5
6.14	20,6	17,4	15,6	8,3	59,6	3,6	82,4

<sup>1</sup> nähere Angaben zu den Varianten in Abb. 29

\* trockener Boden

\*\* ohne Substratzugabe

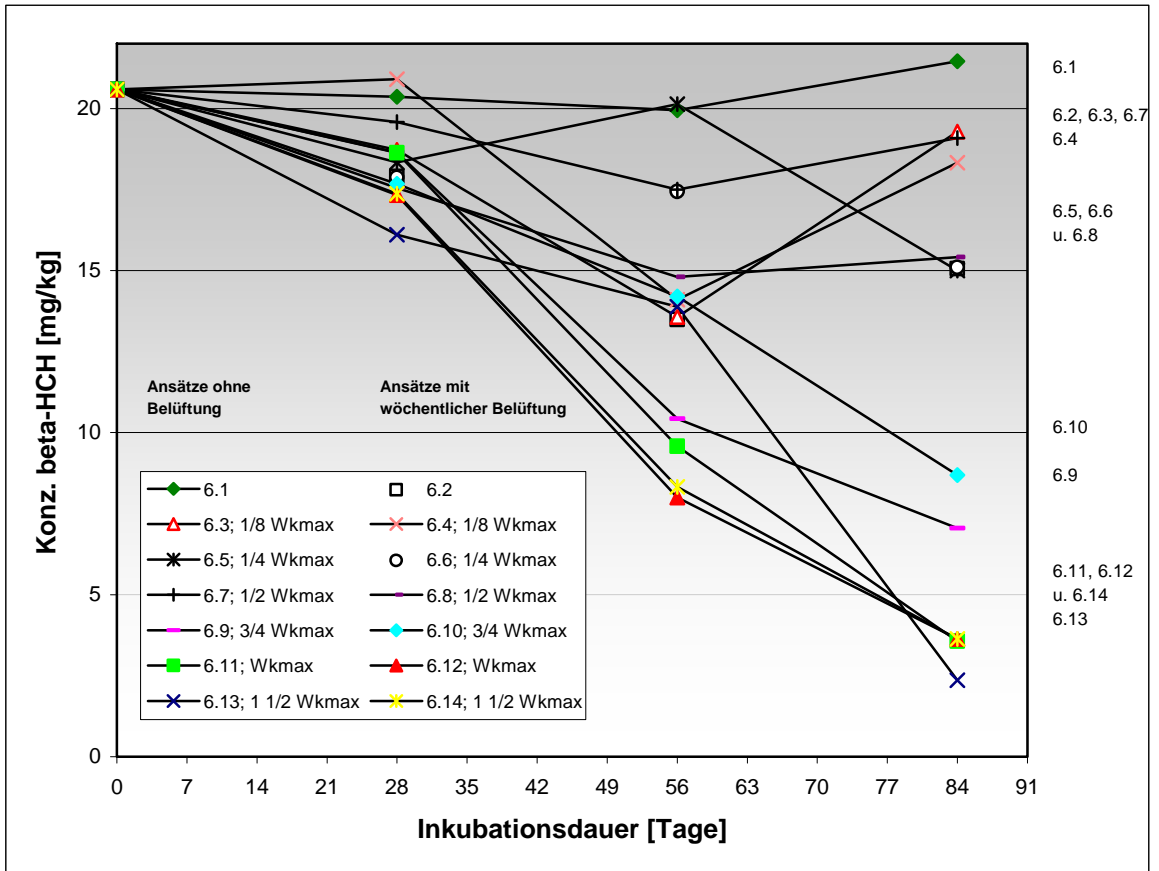


Abb. 29: Abnahme des beta-HCH-Gehaltes in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Das Diagramm zeigt, dass es einen signifikanten Unterschied in der HCH-Abnahme zwischen den Ansätzen 6.1 bis 6.8 und den Ansätzen 6.9 bis 6.14 gibt. Der Wassergehalt des Bodens muss mindestens  $\frac{3}{4}$   $Wk_{max}$  betragen, damit eine Abbaurate größer 50 % innerhalb einer Inkubationsperiode von ca. 3 Monaten erreicht werden kann.

Eine wöchentliche Belüftung der Ansätze hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die erzielten Abbauraten.

#### 4.1.4 Eliminierung von b-HCH nach Zugabe von Substrat und Kalk

Die regelmäßige Bestimmung von beta-HCH zeigt auch bei diesem Experiment eine deutliche Abnahme der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeitdauer der anaeroben Bedingungen.

Wie aus Abbildung 30 zu ersehen ist, bestehen nur geringe Unterschiede zwischen den Abbauraten der Varianten. Die zum ersten Untersuchungszeitpunkt etwas abweichenden Ergebnisse der Varianten AA3 und AA1 sind in den beiden folgenden Untersuchungen wieder an die übrigen Varianten angeglichen.

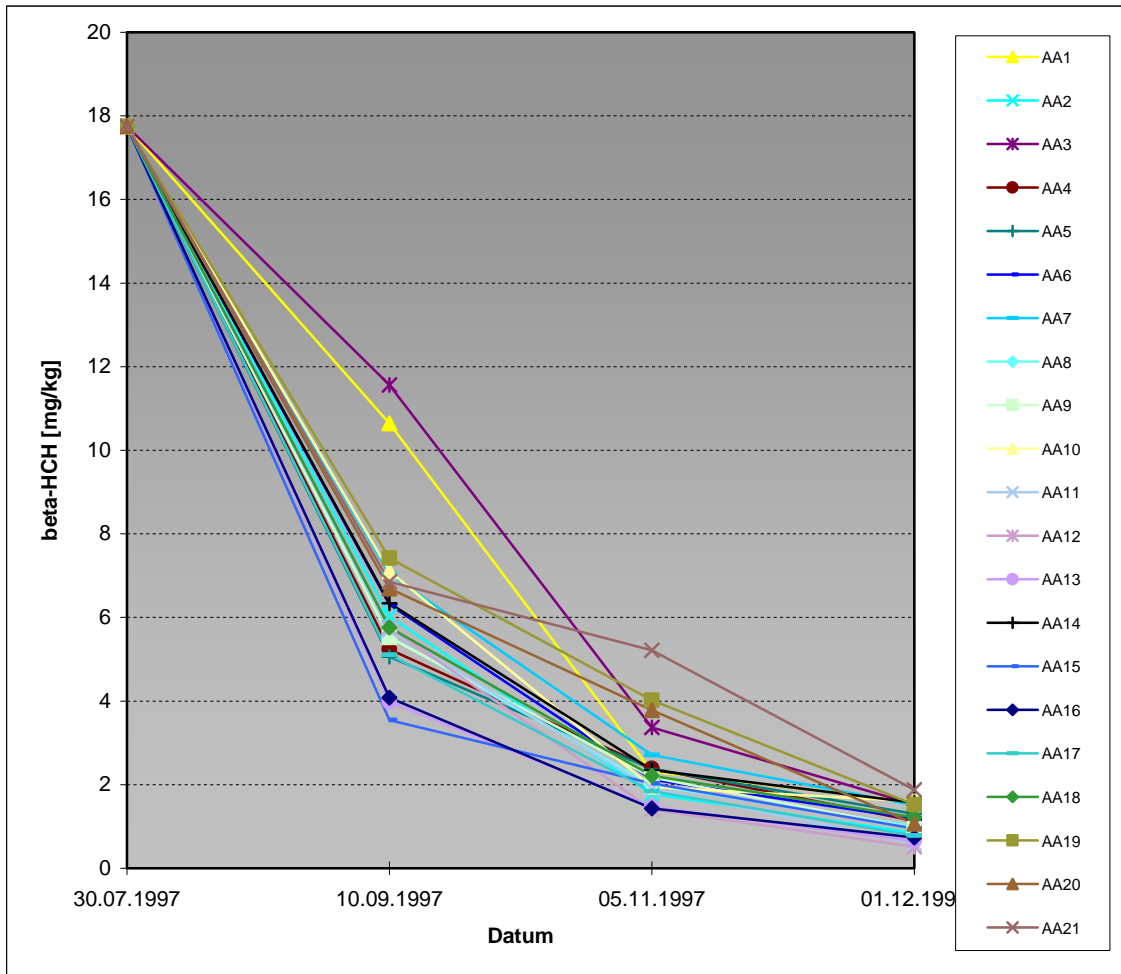


Abb. 30: Anaerober Abbau von  $\beta$ -HCH in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer (gekalkte Ansätze, Einzelwerte in Anhangtabelle A 3.1)

Die Ergebnisse lassen folgende Aussagen zu:

- Die Zugabe der Substrate Melasse oder Vinasse beschleunigten den Abbau des  $\beta$ -HCHs während der ersten 40 Tage.
- Die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Kalk bei gleich bleibender Substratkonzentration hat offenbar keinen Einfluss auf die Abbaurate.
- Die Substratkonzentration hat ebenfalls keinen Einfluss auf die Abbaurate.
- Offensichtlich sind die anaeroben Bedingungen entscheidend für die Abbauraten zwischen 89 % und 97 % innerhalb einer Zeitdauer von 121 Tagen.

Abbildung 31 zeigt einen typischen Verlauf des pH-Wertes und des Redoxpotentials während der ersten neun Wochen des Experimentes: Der pH-Wert steigt mit einigen Schwankungen etwa von 5,7 auf 6,7 an. Das Redoxpotential fällt im gleichen Zeitraum etwa von ca. +10 auf ca. -150 mV ab, wobei die negative Beziehung zum pH-Wert sichtbar wird.

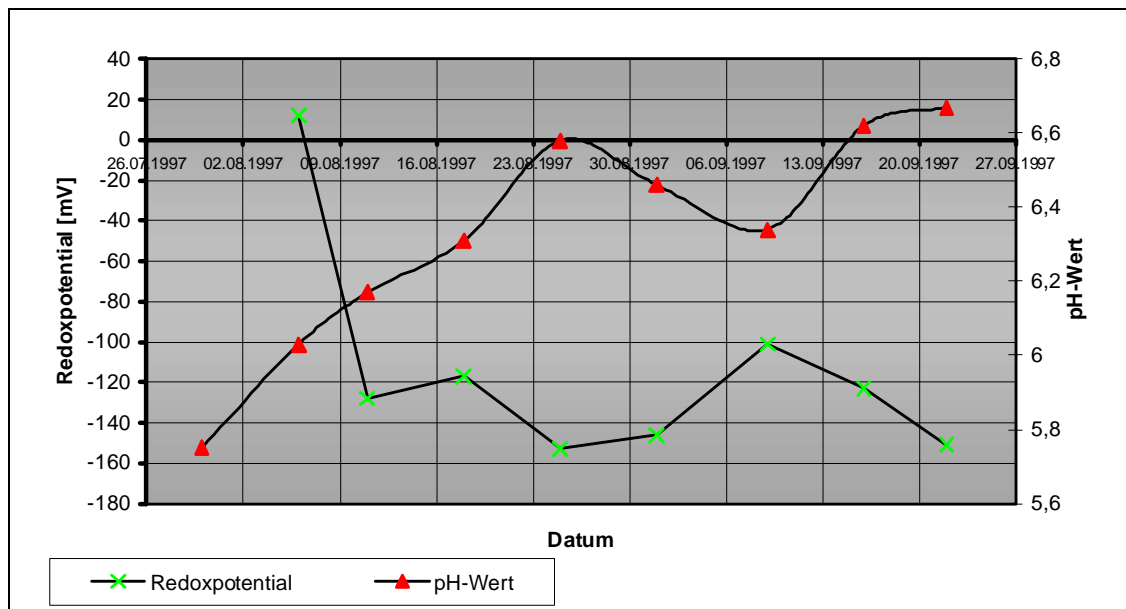


Abb. 31: Verlauf des pH-Wertes und des Redoxpotentials während des Abbaus von b-HCH (gekalkte Ansätze)

Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Abbaurate und dem gemessenen Redoxpotential war nicht festzustellen.

Der Einfluss der Alkalität wurde durch weitere Versuchsansätze ohne Substratzugabe aber mit steigenden Mengen an Kalk untersucht und führte zu folgenden Resultaten:

Tab. 38: Abnahme des b-HCH-Gehaltes nach Zugabe unterschiedlicher Mengen (0 – 270 g) Branntkalk

Ansatz	Menge Kalk pro Zugabe in g	Inkubationszeit in Tagen								
		Anzahl Kalkzugaben	Gesamtmenge Kalk in g	0	1	7	20	27	36	41
4.1; Kontrolle	0	0	0	100			95		74	
4.2	30	1	30	100	88	52		55		40
4.3	60	1	60	100	82	29		43		35
4.4	90	1	90	100	75	51		50		42
4.5	30	2	60	100		34	58	35		44
4.6	60	2	120	100		23	50	36		41
4.7	90	2	180	100		17	40	25		35
4.8	30	3	90	100				42	44	38
4.9	60	3	180	100				27	35	32
4.10	90	3	270	100				26	30	27

Die Zugabe des Branntkalkes erfolgte in 1, 2 oder 3 Applikationen in wöchentlichem Abstand von 30, 60 oder 90 g Kalk zu 500 g Boden. Somit erhielten die Varianten 4.3 und 4.5 jeweils 60 g, die Varianten 4.4 und 4.8 jeweils 90 g und die Varianten 4.7 und 4.9 jeweils 180 g CaO allerdings zeitlich versetzt.

Die Zugabe von Branntkalk zu kontaminiertem Boden führte innerhalb von ca. 6 Wochen (41 Tage) Inkubationsdauer unter aeroben Bedingungen zu einem Rückgang der beta-HCH-Konzentration um bis zu 74 %.

Es ist zu diskutieren, ob es sich um eine nucleophile Eliminierung handelt, oder ob durch den hohen Wassergehalt der Bodenproben partiell anoxische Bedingungen mit mikrobiellem Abbau des HCH als Folge entstehen.

Die Praxistauglichkeit des Verfahrens ist hinsichtlich der hier eingesetzten hohen Mengen an Branntkalk nicht gegeben. Umgerechnet auf einen ha Fläche variieren die Kalkmengen zwischen 180 und 1080 t/ha bei einem angenommenen Krümmengewicht von 3000 t/ha. Da aber auch in der Kontrolle eine Abnahme der  $\beta$ -HCH-Konzentration stattfand und die Differenzen zwischen den Kalkvarianten nicht so gravierend waren, stellt sich die Frage, ob man mit weit geringeren Kalkmengen auch einen nennenswerten Abbau erreichen könnte.

#### 4.1.5 Eliminierung von $\beta$ -HCH nach Zugabe von Calciumhydroxid

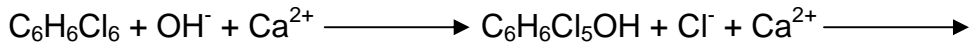
Die Versuche mit Zugaben von Branntkalk haben gezeigt, dass alkalische Substrate eine deutliche Reduzierung des HCH-Gehaltes zur Folge haben. Zugaben von Calciumhydroxid können wie in Tabelle 38 gezeigt ebenfalls zu einer Reduzierung des  $\beta$ -HCH-Gehaltes führen: Bei diesen Ansätzen wurden zu 30 g Boden jeweils 13 ml 3 %-ige  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zugesetzt, bzw. das gleiche Volumen deion. Wasser in den Kontrollen.

**Tab. 39: Eliminierung von  $\beta$ -HCH durch Bodenbehandlung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Ansatz Bezeichnung	Inkubations- temp. [° C]	Inkubations- dauer [Tage]	$\alpha$ -HCH [mg/kg TS]	$\beta$ -HCH [mg/kg TS]	$\gamma$ -HCH [mg/kg TS]	$\delta$ -HCH [mg/kg TS]	pH
Kontrolle 1	22	14	0,11	24,2	0,01	0,17	5,6
1.5	22	1	0,09	22,1	0,01	0,15	11,9
2.5	22	7	0,05	20,1	0,01	0,09	10,7
3.5	22	14	0,07	13,4	0,01	0,13	10,4
Kontrolle 2	80	14	0,07	26,8	n.b.	0,31	5,6
4.5	80	1	0,07	16,6	n.b.	0,21	11,2
5.5	80	7	nicht auswertbar				
6.5	80	14	0,01	3,26	n.b.	n.b.	11,8

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Eliminierung von HCH unter alkalischen Bedingungen möglich ist. Als Reaktionsmechanismus ist eine nucleophile Substitution zu diskutieren.

Glchg. 27



Die Untersuchungen bei Raumtemperatur zeigten eine deutliche Abnahme des HCH-Gehaltes nach 1 bzw. 7 Tagen Inkubation. Die Erhöhung der Inkubationstemperatur auf 80° C führte zu einer deutlichen Beschleunigung des Eliminierungsprozesses. Nach 1 Tag Inkubationszeit war bereits ein Abbau um ca. 38 % erreicht.

Die Bestimmung des pH-Wertes ergab nur eine geringfügige Abnahme während der 14-tägigen Inkubationszeit, da mit einem deutlichen Überschuss von Ca(OH)<sub>2</sub> gearbeitet wurde. Die geringfügige Abnahme des pH-Wertes kann eine Folge der Reaktion des Calciumhydroxides mit dem Kohlendioxid aus der Luft sein.

**4.1.6 Nachweis des mikrobiellen Abbaus von b-HCH unter anaeroben Bedingungen**

Wie im Abschnitt Material und Methoden ausgeführt, sollte der Anteil des mikrobiellen Abbaus der HCH-Konzentration erfasst werden. Um den mikrobiellen Einfluss auszuschalten, wurden deshalb einige Ansätze mit Chlorofom „vergiftet“.

Zu besseren Anschaulichkeit sind die Ergebnisse aus Tabelle 40 in Abb. 32 nochmals graphisch dargestellt. Hier wird sehr eindrucksvoll nachgewiesen, dass der mikrobielle HCH-Abbau der dominierende Faktor bei der Reduktion der Gehalte ist.

Der zeitliche Verlauf der HCH-Konzentration in den unter 3.2.3.6 beschriebenen Versuchsansätzen wird im Folgenden aufgezeigt:

**Tab. 40: Abnahme des b-HCH-Gehaltes unter anaeroben Bedingungen im Vergleich zu mit Chloroform vergifteten Ansätzen (7.3 und 7.4)**

Inkubationsdauer [Wochen]	Ansatz	β-HCH [mg/kg TS]	Ansatz	β-HCH [mg/kg TS]	„Vergiftete“ Ansätze			
					Ansatz	β-HCH [mg/kg TS]	Ansatz	β-HCH [mg/kg TS]
4	7.1	26,8			7.3	28,8		
8	7.1	21,4			7.3	27,9		
12	7.1	8,71	7.2	10,4	7.3	32,5	7.4	33,7
16	7.1	0,74	7.2	0,68	7.3	31,1	7.4	32,4

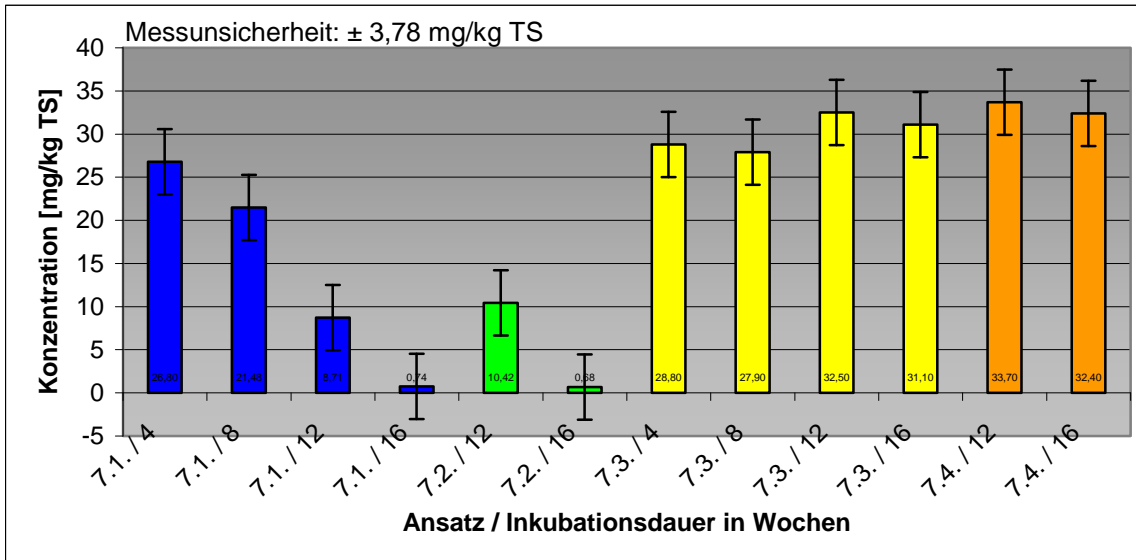


Abb. 32: Mikrobieller Abbau von b-HCH in Abhängigkeit von der Inkubationsdauer im Vergleich zu mit Chloroform vergifteten Ansätzen (7.3 und 7.4)

#### 4.1.7 Untersuchungen zum Abbau von b-HCH in Boden und Faulschlamm mit radioaktiv markiertem $^{14}\text{C}$ -b-HCH

##### 4.1.7.1 Bestimmung der Atmungsaktivität des Testbodens im Langzeitversuch

Die Berechnung der Atmungsaktivität des Bodens wurde nach der Gleichung 4 auf Seite 72 im Abschnitt Material und Methoden durchgeführt. In den folgenden Tabellen 41, 42 und 43 sind die Messwerte der Grundatmung sowie der substratinduzierten Atmung nach Zusatz von Aceton zu 30 und 200 g Boden dargestellt.

**Tab. 41: Ermittlung der Grundatmung mit 30 und 200 g Boden**

Prüf.- Nr	Messperiode	O <sub>2</sub> - Verbrauch [mg]	O <sub>2</sub> - Verbrauchs- rate [mg/d·kg]	CO <sub>2</sub> - Bildung [mg]	CO <sub>2</sub> - Bildungs- rate [mg/d·kg]	Verhältnis O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
17	18.2. - 4.3.1999	15,4	36,8	26,4	62,8	0,58
		16,1	38,2	28,2	67,1	0,57
26	4.3. - 18.3.1999	8,0	19,1			
		11,7	27,9			
27	23.3. - 6.4.1999	6,2	14,7			
		6,8	16,2			
28	15.4. - 29.4.1999	4,9	11,8			
		4,9	11,8			
29	15.6. - 12.7.1999	9,3	14,7			
		9,3	14,7			

**Tab. 42: Ermittlung der substratinduzierten Atmung nach Acetonzusatz mit 30 g Boden**

Prüf.- Nr	Meßperiode	O <sub>2</sub> - Verbrauch [mg]	O <sub>2</sub> - Verbrauchs- rate [mg/d·kg]	CO <sub>2</sub> - Bildung [mg]	CO <sub>2</sub> - Bildungs- rate [mg/d·kg]	Verhältnis O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
17	18.2. - 4.3.1999	42,6	101,4	81,2	193	0,52
		48,8	116,1	85,8	204	0,57
26	4.3. - 18.3.1999	10,5	25,0			
		11,1	26,5			
27	23.3. - 6.4.1999	8,0	19,1			
		6,2	14,7			
28	15.4. - 29.4.1999	6,2	14,7			
		6,2	14,5			
29	15.6. - 12.7.1999	9,9	15,7			
		9,3	14,7			

**Tab. 43: Ermittlung der substratinduzierten Atmung nach Acetonzusatz mit 200 g Boden**

Prüf.- Nr	Messperiode	O <sub>2</sub> - Verbrauch [mg]	O <sub>2</sub> - Verbrauchsrate [mg/d·kg]
17	18.2. - 4.3.1999	20,1	7,2
26	4.3. - 18.3.1999	25,9	9,3
27	23.3. - 6.4.1999	23,2	8,3
29	15.6. - 12.7.1999	42,9	10,2
28	15.4. - 29.4.1999	29,5	10,5

In Abbildung 33 sind die Messwerte der Grundatmung und der substratinduzierten Atmung gegenübergestellt.

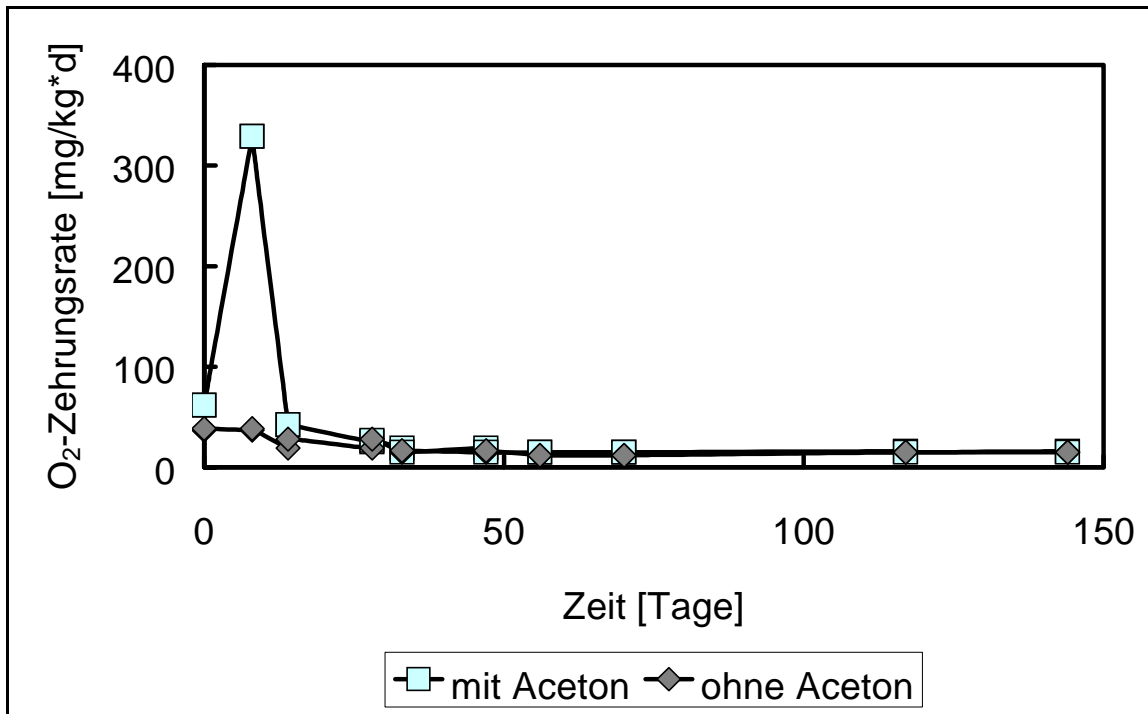


Abb. 33: Vergleich der Grundatmung mit der substratinduzierten Atmung nach Zugabe von Aceton

Die Bodenatmung ist kurz nach dem Ansetzen erhöht. Diese Tatsache war immer wieder festzustellen. Diskutiert wird, dass durch den Trocknungsvorgang ursprünglich an die Tonpartikel fester gebundene organische Stoffe freigesetzt werden, die nun den Bodenmikroorganismen zur Verfügung stehen.

Der Zusatz von Aceton bewirkt in den ersten 14 Tagen eine starke Erhöhung der Atmungsaktivität um etwa das 10-fache. Das Aceton ist in 14 Tagen offensichtlich vollständig abgebaut; die Atmungsraten des Bodens gehen auf die Werte des unbehandelten Bodens zurück.

Die Bilanz des Acetonabbaus ist dennoch unvollständig: zugesetzt wurden 100  $\mu\text{L}$ , entsprechend 79 mg bzw. 1,36 mmol, die zum vollständigen Abbau 174 mg Sauerstoff verbrauchen bzw. 180 mg  $\text{CO}_2$  bilden würden. Der Sauerstoffverbrauch betrug gegenüber der Kontrolle jedoch nur 26 mg (14,9 %) bzw. die  $\text{CO}_2$ -Mehrbildung 56 mg (31,3 %). Der Teil des Kohlenstoffs, der in die Neubildung von Bakterienmasse fließt, beträgt etwa 50 %. Die gefundenen Werte liegen deutlich darunter.

**4.1.7.2 Nachweis des Verbleibs von markiertem b-HCH beim aeroben Abbau**

**Tab. 44: Aerober Abbau von HCH – Untersuchung der Natronlauge auf ihren Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>)**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert (korrigiert) [dpm]	Gesamt [dpm]	Prozentual von 44,4·10 <sup>6</sup> dpm
Blindwert	115	0	0	0,00 %
<i>Ansatz 1: wassergesättigter Boden</i>				
03.03.99	198	83	41500	0,09 %
31.03.99	191	76	38000	0,09 %
30.04.99	115	0	0	0,00 %
07.07.09	198	83	41500	0,09 %
<i>Ansatz 2: wassergesättigter Boden</i>				
03.03.99	96	-19	-9500	-0,02 %
31.03.99	115	0	0	0,00 %
30.04.99	108	-7	-3500	-0,01 %
07.07.09	179	64	32000	0,07 %
<i>Ansatz 9: Kontrolle mit geglühtem Boden (23 % Wassergehalt)</i>				
03.03.99	96	-19	-9500	-0,02 %
30.04.99	236	121	60500	0,14 %
07.07.09	800	685	342500	0,77 %

Die Messergebnisse mit dem radioaktiven Material zeigen, dass im Untersuchungszeitraum von 138 Tagen kein merklicher Abbau zu CO<sub>2</sub> stattfindet.

Die Aktivitätsmessungen der Extrakte weisen in diesem Zusammenhang auf eine unvollständige Extraktion hin, was durch die gaschromatographischen Ergebnisse bestätigt wird.

Eine sinnvolle Auswertung der gaschromatographischen Ergebnisse und deren Korrelation mit den Aktivitätsmessungen der Extrakte war bislang nicht möglich. Hier besteht noch Klärungsbedarf!

**Tab. 45: Aerober Abbau und alkalische Eliminierung von HCH – Untersuchung der Acetonextrakte auf ihren Gehalt an Radioaktivität**

Messwert [dpm]	Messwert (korrigiert) [dpm]	Aktivität aus Boden [dpm]	Prozentual von $44,4 \cdot 10^6$ dpm
Blindwert			
210	0	0	
Nativer, wassergesättigter Boden			
36356	36146	36146000	81,4 %
33466	33256	33256000	74,9 %
Geglühter Boden			
26541	26331	26331000	59,3 %
Boden mit CaO (3 g auf 30 g TS)			
26748	26538	26538000	59,8 %
28941	28731	28731000	64,7 %
29452	29242	29242000	65,9 %
Boden mit NaOH (3 g auf 30 g TS)			
30747	30537	30537000	68,8 %
1446*)	1236	1236000	2,8 %
998*)	788	788000	1,8 %

Die gemessene Radioaktivität stammt aus  $^{14}\text{C}$ -HCH aus unvollständiger Extraktion oder aus  $^{14}\text{C}$ -Huminstoffeinlagerungen.

Die **Grundatmung** des Bodens liegt auch nach 144 Tagen im Bereich zwischen 10 und 20 mg  $\text{O}_2$ /(kg·Tag) bei einer Inkubationstemperatur von 20° C. Zur Abschätzung des damit korrelierten Abbaus organischer Substanz im Boden wird nachfolgend der Abbau einer organischen Substanz mit mittlerem Redoxzustand des Kohlenstoffs (Glucose) diskutiert. Der Kohlenstoff in Glucose weist einen mittleren Redoxzustand von  $\pm 0$  auf. Aus der Reaktionsgleichung (Gleichung 9) ergibt sich, dass aus 1 mol Glucose (180 g) unter Verbrauch von 6 mol Sauerstoff (192 g) 6 mol Kohlendioxid (264 g) entstehen. Damit ergibt sich der theoretische respiratorische Quotient  $\text{O}_2:\text{CO}_2$  von 0,73 g  $\text{O}_2$ /g  $\text{CO}_2$ ; bezogen auf Glucose ergibt sich ein Sauerstoffverbrauch von etwa 1,1 g  $\text{O}_2$ /g OS. Da die meisten natürlich vorkommenden organischen Stoffe mittlere Redoxzustände des Kohlenstoffs zwischen 0 und -2 aufweisen, lässt sich die nachfolgende Abschätzung gut mit den oben dargelegten Daten zur Glucose durchführen. Die Grundatmung von 10 bis 20 mg  $\text{O}_2$ /(kg·Tag) bedeutet damit, dass hierzu etwa die gleiche Masse organischer Substanz abgebaut wird. Bezogen auf den Testboden mit einem Glühverlust von 3,3 % (=33000 mg OS/kg) lässt sich abschätzen, dass der Boden soviel organische Stoffe enthält, dass bei gleich bleibender Atmungsaktivität etwa 9 Jahre benötigt würden, um die natürlichen organischen Bestandteile bei 20° C weitgehend zu veratmen. Vergleicht man hierzu den Anteil an  $\beta$ -HCH in der untersuchten Teilprobe des Testbodens, der

bei 15 bis 20 mg/kg liegt, zeigt sich, dass die anderen organischen Stoffe im etwa 2000-fachen Überschuss vorliegen. Allein diese Tatsache lässt bereits vermuten, dass der aerobe Abbau des thermodynamisch vergleichsweise stabilen  $\beta$ -HCH deutlich länger dauern dürfte als der der natürlichen Bodeninhaltsstoffe. Dies wird bei ZIMMERMANN (1999) durch die nicht nachweisbare Freisetzung von  $^{14}\text{CO}_2$  und den hohen Rückhalt an mit Aceton extrahierbaren radioaktiven Stoffen bereits gezeigt.

#### 4.1.7.3 Untersuchungen zur Eliminierung von $\beta$ -HCH unter anoxischen Bedingungen im Testboden

*Beobachtungen während der 350-tägigen Inkubation:* Einer der Ansätze mit radioaktivem  $\beta$ -HCH fiel zwischen dem 100. und 130. Tag um, der Inhalt lief zu einem geringen Teil in die unterstehende Schale aus, so dass der ganze Ansatz dabei austrocknete; damit wies dieser Ansatz eine wesentlich kürzere anaerobe Inkubationsphase auf als der zweite Ansatz, der 350 Tage lang anaerob blieb. Die beiden Parallelansätze ohne radioaktives Material wurden zur regelmäßigen visuellen Kontrolle herangezogen. Dabei wurden die anfänglich braun gefärbten Ansätze nach etwa 5 Monaten merklich dunkler; gegen Ende der Inkubationszeit waren sie deutlich grau. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die anfänglich oxidierten Bodenproben allmählich anoxisch und anaerob wurden (Reduktion des rotbraunen  $\text{Fe}^{3+}$  zu zweiwertigem Eisen und Ausfällung als FeS (schwarz). Der ausgetrocknete Ansatz mit radioaktiv markiertem  $\beta$ -HCH blieb braun.

**Tab. 46: Messergebnisse der Radioaktivitätsbestimmungen der Acetonextrakte der beiden Prüfansätze mit Boden**

Probe	Messwert [dpm]	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentualer Anteil der eingesetzten Aktivität/ Bemerkungen	$\beta$ -HCH-Gehalt [mg/kg]	$\beta$ -HCH-Gehalt in [%] des Ausgangswerts
Blindwert	78	----	----	----	----
Acetonextrakt Ansatz 1	512	43400*)	$\geq 0,1\%$ Starker Quencheffekt durch gelbe Färbung	0,64	ca. 3 %
Acetonextrakt Ansatz 2	1915	183700	0,4 % Farbloser Extrakt	0,49	ca. 2 %
CO <sub>2</sub> -Absorptionslösung Ansatz 1	1018	47000	0,1 %	----	----

\*) Der Messwert ist aufgrund des starken Quencheffektes nicht als quantitativ anzusehen; er kann deutlich höher liegen!

Anmerkung:

Ansatz 1 befand sich 350 Tage unter Sauerstoffausschluss, Ansatz 2 war, wie bereits erwähnt, nach etwa 100 bis 130 d ausgelaufen, ausgetrocknet und stand dann im Kontakt mit Luft. Ursprünglich eingesetzt wurden pro Messansatz 740000 Bq ( $44,4 \cdot 10^6$  dpm). Der Anfangsgehalt an  $\beta$ -HCH setzte sich zusammen aus dem Ausgangsgehalt des Bodens (15 bis 20 mg/kg) und dem zugesetzten radioaktiv markierten Anteil (3,6 mg/kg) und ergab somit 19 bis 24 mg/kg. Zur Radioaktivitätsbestimmung wurde jeweils 1 mL Aceton bzw. NaOH verwendet (Gesamtvolumina: 100 mL Acetonextrakt, 50 mL NaOH); das Aceton wurde vor der Messung bei ca. 40° C abgedampft, bevor die Szintillationsflüssigkeit zugesetzt wurde.

Der prozentuale Anteil der mit Aceton extrahierten radioaktiven Stoffe ist - zumindest bei Ansatz 2, der etwa 100 bis 130 Tage lang unter anoxischen Bedingungen stand, unter 1 %; bei Ansatz 1, der 350 Tage feucht unter Sauerstoffausschluss stand, weist das Ergebnis zwar in die gleiche Richtung, ist wegen des starken Quencheffekts aber nicht eindeutig zu quantifizieren. Vergleicht man mit Ergebnissen aerober Ansätze, die bei 100 %-iger Wassersättigung über 138 Tage inkubiert wurden (ZIMMERMANN, 1999), so wurden seinerzeit 75 % bzw. 81 % der eingesetzten Radioaktivität mit Aceton extrahiert. Diese Ergebnisse zeigen, dass das  $\beta$ -HCH unter anoxischen Bedingungen zumindest umgewandelt wird.

Dies wird durch die gaschromatographischen Befunde bestätigt, und zwar sowohl durch die Ergebnisse der radioaktiv dotierten Probe (Tabelle 46) als auch durch die beiden zeitgleich anoxisch inkubierten Proben ohne Zusatz radioaktiver Substanz. Hier wurden nach 350-tägiger Inkubation 1,6 bzw. 0,8 mg/kg  $\beta$ -HCH gefunden, was unter Zugrundelegung von 15 bis 20 mg/kg Anfangsgehalt eine Eliminierung um 90 bis 95 % bedeutet.

Der Nachweis von radioaktiv markiertem CO<sub>2</sub>, das aus dem Boden nach 350-tägiger Inkubation ausgetrieben werden konnte, zeigt, dass auch eine vollständige Mineralisation stattfindet.

**Tab. 47: Messergebnisse der Autoradiografie der Huminstofffraktionen der Bodenproben**

Fraktion	Ansatz 1		Ansatz 2	
	Aktivität [dpm]	Schichtdicke der Präparate [mm]	Aktivität [dpm]	Schichtdicke der Präparate [mm]
Fulvosäuren (Werte berechnet unter Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren)	70740 ± 10 %	0,3	83340 ± 23 %	0,3
Hymatomelansäuren	12960 ± 10 %	0,5	21300 <sup>*)</sup>	0,3
Huminsäuren	39600 ± 10 %	1,0	21720 <sup>*)</sup>	0,8 .. 1,0

<sup>\*)</sup> es liegen nur Einzelmesswerte vor

Anmerkung:

Ursprünglich eingesetzt wurden pro Messansatz 740.000 Bq ( $44,4 \cdot 10^6$  dpm). Die Ergebnisse der Flächenaktivitätsmessungen sind die Mittelwerte aus 3 Messungen ( $\pm$  Spannweite). Die ausgewiesenen Aktivitätswerte sind bereits um die Blindwerte bereinigt. Zur quantitativen Interpretation der Messergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Proben mit der gleichen Intensität in die der Autoradiografie-Platte entgegengesetzten Richtung strahlen. Zur Bestimmung der Schichtdicke der Huminstofffraktionen wurden die Filter zwischen zwei Aluminiumplatten gelegt, die Gesamtstärke mit einer Mikrometerschraube ausgemessen und davon die Stärke der Aluminiumplatten und des Filters abgezogen.

Tabelle 47 zeigt, dass ein Teil des radioaktiven Kohlenstoffs in die Huminstoffe eingebaut wird. Eine absolute Quantifizierung ist durch dieses Verfahren nicht möglich, da die niederenergetische  $\beta$ -Strahlung bereits von dünnen Schichten vollständig absorbiert wird. Die Huminstofffraktionen haben Schichtdicken zwischen 0,3 und 1 mm. Bei der maximalen Energie eines  $\beta$ -Teilchens aus dem  $^{14}\text{C}$ -Zerfall von 0,156 MeV ergibt sich für Aluminium (Dichte  $2702 \text{ mg/cm}^3$ ) ein Faktor von etwa  $30 \text{ mg/cm}^2$  (vgl. LIESER, 1980). Die Eindringtiefeangaben sind in der Kernchemie auf die Dichte des Materials normiert, was bei der folgenden Diskussion noch von Bedeutung sein wird. Nach Gleichung 28 ergibt sich eine maximale Eindringtiefe (in Aluminium) von 1,1 mm.

$$d = \frac{30 \text{ mg/cm}^2}{2702 \text{ mg/cm}^3} = 0,011 \text{ cm} \qquad \text{Gleichg. 28}$$

Symbolerläuterungen siehe Abkürzungsverzeichnis

Wie oben bereits erläutert hängt die Absorption der  $\beta$ -Teilchen u.a. von der Dichte des Materials ab; schätzt man die Dichte der Huminstofffraktionen auf Werte von etwas über  $1 \text{ g/cm}^3$ , lässt sich berechnen, dass die maximale Reichweite der  $\beta$ -Teilchen in den organischen Fraktionen bei etwa  $0,3 \text{ mm}$  liegt; durch die Energieverteilung wird dabei etwa die Hälfte der Teilchen sogar nur eine Durchdringungstiefe von weniger als  $0,1 \text{ mm}$  aufweisen. Da die Präparate deutlich dicker waren, ist mit einer hohen Eigenabsorption zu rechnen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass  $50 \%$  der Strahlung aus Gründen der Gleichverteilung in die entgegengesetzte Richtung strahlen und sich somit der Erfassung durch die Autoradiografieplatte entzieht (dies ist jedoch rechnerisch korrigierbar). Damit wird der tatsächlich in den Huminstofffraktionen gebundene radioaktiv markierte Kohlenstoff deutlich höher liegen als in Tabelle 50 dargestellt.

Eine Prüfung der Strahlungsabsorption des radioaktiven Standardmaterials durch die dünne PE-Folie ( $0,01 \text{ mm}$ ) ergab eine Reduktion des Messsignals um ca.  $30 \%$ .

#### 4.1.7.4 Untersuchungen zur Eliminierung von b-HCH unter anaeroben Bedingungen in Faulschlamm

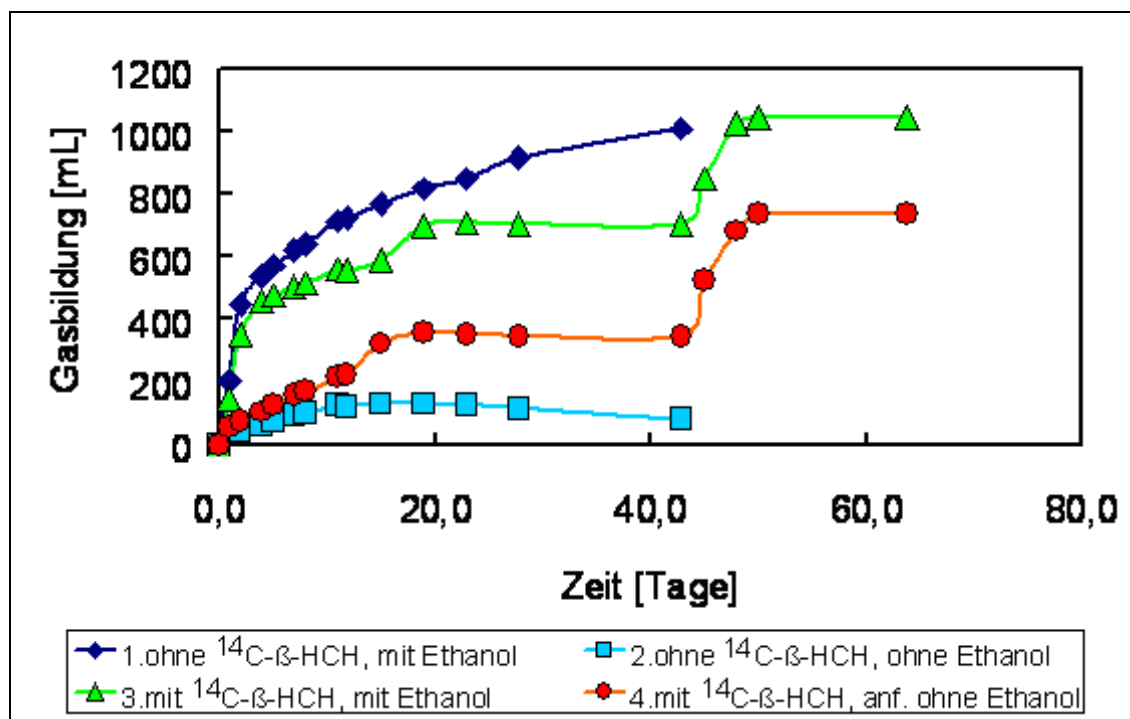


Abb. 34: Vergleich der Gasbildung von Faulschlammansätzen mit und ohne  $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH

Bei den Faulgasanalysen wurden 11 Ansätze vermessen und die Ergebnisse im Anhang in den Tabellen A 4.1 bis A 4.11 zusammengestellt.

Die Ergebnisse der Gesamtanalysen aus den Messansätzen, die in Tabelle 48 zusammengefasst sind, sowie aus ZIMMERMANN (1999), zeigen, dass  $\beta$ -HCH im Faulschlamm vollständig oder zumindest teilweise mineralisiert wird. Eine Unterscheidung lässt sich hier noch nicht treffen, denn zum Nachweis der vollständigen Mineralisierung bzw. dem Ausschluss der Persistenz gehört, dass sich nicht irgendwelche organischen Zwischenprodukte akkumulieren, die zum ursprünglichen Molekülgerüst gehören.

**Tab. 48: Zusammenfassung der Ergebnisse der Faulgasanalysen.**

Analyse des Faulgases vom Inkubationstag	Gasfraktion	Anteil an $^{14}\text{C}$ in % der Gasfraktion	Anteil an $^{14}\text{C}$ in % der Gasfraktion
2	$\text{CO}_2$	0,34	n.b.
	$\text{CH}_4$	< 0,01	n.b.
28	$\text{CO}_2$	1,80	2,60
	$\text{CH}_4$	0,29 <sup>*)</sup>	0,30 <sup>*)</sup>
63	$\text{CO}_2$	1,24	2,15
	$\text{CH}_4$	0,19 <sup>*)</sup>	0,10 <sup>*)</sup>
75	$\text{CO}_2$	0,67	1,25
	$\text{CH}_4$	1,48	2,00
82	$\text{CO}_2$	0,48	1,50
	$\text{CH}_4$	1,82	2,18
96	$\text{CO}_2$	n.b.	n.b.
	$\text{CH}_4$	n.b.	n.b.
102	$\text{CO}_2$	n.b.	n.b.
	$\text{CH}_4$	n.b.	n.b.
110	$\text{CO}_2$	n.b.	n.b.
	$\text{CH}_4$	n.b.	n.b.
118	$\text{CO}_2$	0,67	1,50
	$\text{CH}_4$	1,08	1,90
Anteil [%] an $^{14}\text{C}$ , das innerhalb von 4 Gasbildungsperioden aus $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH als $^{14}\text{CO}_2$ nachgewiesenermaßen freigesetzt wurde <sup>*)</sup>		10,06	15,48

<sup>\*)</sup> Die gekennzeichneten Einzelwerte sind wahrscheinlich größer, da sich erst im Nachhinein herausstellte, dass die Apparatur zum Absaugen der Verbrennungsgase (siehe Abschnitt 3.6) bei diesen Messungen nicht ausreichend leistungsstark war.

Die mittels Autoradiografie erhaltenen Messergebnisse der Faulschlammproben sind in Tabelle 49 zusammengestellt.

**Tab. 49: Messergebnisse der Autoradiografie der Huminstofffraktionen der Faulschlammproben**

Fraktion	Ansatz 1		Ansatz 2	
	Aktivität [dpm]	Schichtdicke der Präparate [mm]	Aktivität [dpm]	Schichtdicke der Präparate [mm]
Fulvosäuren (Werte berechnet unter Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren)	56340	1,0	2640 <sup>*)</sup> 294 <sup>*)</sup>	0,5 0,3
Hymatomelansäuren	18960 <sup>*)</sup> 5460 <sup>*)</sup>	0,5 0,3	21300	0,3
Huminsäuren	36180	1,5	24000	1,5

<sup>\*)</sup> jeweils zwei Einzelwerte, da die Fraktionen so voluminös waren, dass sie durch 2 Filter filtriert werden mussten; entsprechend wurden 2 Filter vermessen.

Ursprünglich wurden pro Messansatz 740.000 Bq ( $44,4 \times 10^6$  dpm) eingesetzt. Die ausgewiesenen Aktivitätswerte sind bereits um die Blindwerte bereinigt. Zur quantitativen Interpretation der Messergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Proben mit der gleichen Intensität in die der Autoradiografie-Platte entgegengesetzten Richtung strahlen. Zur Bestimmung der Schichtdicke der Huminstofffraktionen wurden die Filter zwischen zwei Aluminiumplatten gelegt, die Gesamtstärke mit einer Mikrometerschraube ausgemessen und davon die Stärke der Aluminiumplatten und des Filters abgezogen. Die  $\beta$ -Strahlung des  $^{14}\text{C}$  ist niederenergetisch und wird bereits durch dünne Schichten absorbiert.

Bei der **autoradiografischen Untersuchung der Huminstofffraktionen** zeigten sich vergleichsweise geringe Aktivitätswerte (0,1 bis 0,3 %) im Vergleich zur ursprünglich eingesetzten Aktivität. Hier kommt auch noch hinzu, dass offenbar doch größere Mengen an radioaktiv markiertem Kohlendioxid und Methan freigesetzt werden, was im Vergleich zu den Böden niedrigere Werte in den Rückständen erwarten lässt. Allerdings darf man die Befunde aufgrund der relativ hohen Ergebnisunsicherheit wegen der Quench- und Absorptionseffekte nicht für eine quantitative Bilanzierung heranziehen.

Die **Radioaktivitätsmessung der Acetonextrakte des Faulschlamm**s mittels Szintillationsspektroskopie ergab infolge starker Quencheffekte keine auswertbaren Resultate, so dass auf acetonlösliche radioaktive Stoffe im Faulschlamm nicht zurück geschlossen werden kann.

Mittels gaschromatographischer Bestimmung war  $\beta$ -HCH nicht nachweisbar ( $< 0,01$  mg/kg). Der Schlamm, der aus dem Faulturm der Kläranlage Gießen entstammte, war durch Zusatz des radioaktiven Präparats mit 0,161 mg  $\beta$ -HCH aufgestockt worden; bezogen auf die am Ende der Messungen erhaltene Trockensubstanz von 16 g bzw. 20 g ergibt sich ein Ausgangsgehalt von 10 mg/kg bzw. 8 mg/kg. Damit wurde  $\beta$ -HCH zu mehr als 99 % eliminiert.

## 4.2 Gefäßexperimente

Mittels Gefäßversuchen sollte die Aufnahme und Einlagerung von  $\beta$ -HCH bei verschiedenen Pflanzenarten untersucht werden. Da die Entzüge sehr wesentlich durch die Bildung an Biomasse beeinflusst werden, sind in Tabelle 50 die **Erträge** an oberirdischem Pflanzenmaterial und an Wurzeln für die eingesetzten Pflanzen Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen und Borretsch für die erste und zweite Ernte zusammengestellt.

**Tab. 50: Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßexperiment (Mittelwerte aus 6 Wiederholungen, Angaben in g/Gefäß)**

Gefäß-Nr.	Ernte	Spross			Wurzeln		
		Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	TM [%]	Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	TM [%]
<b>Sonnenblume</b>							
1060 - 1065	1	203,8	36,8	18,0	31,1	4,96	15,9
1060 - 1065	2	142,7	18,2	12,8	27,8	2,65	9,7
<b>1060 - 1065</b>	<b>S 1 + 2</b>	<b>346,4</b>	<b>55,0</b>	<b>15,9</b>	<b>58,9</b>	<b>7,61</b>	<b>12,9</b>
<b>Lupinen</b>							
1072 - 1077	1	152,1	23,9	15,7	33,8	5,34	15,9
1072 - 1077	2	79,7	11,5	14,4	27,2	2,29	8,5
<b>1072 - 1077</b>	<b>S 1 + 2</b>	<b>231,8</b>	<b>35,4</b>	<b>15,3</b>	<b>60,9</b>	<b>7,63</b>	<b>12,5</b>
<b>Buchweizen</b>							
1054 - 1059	1	186,1	25,0	13,4	17,4	2,90	16,7
1054 - 1059	2	125,9	17,4	13,8	7,51	1,31	17,4
<b>1054 - 1059</b>	<b>S 1 + 2</b>	<b>312,0</b>	<b>42,4</b>	<b>13,6</b>	<b>24,9</b>	<b>4,21</b>	<b>16,9</b>
<b>Borretsch</b>							
1066 - 1071	1	126,8	11,4	9,0	32,1	2,73	8,5
1066 - 1071	2	67,7	7,92	11,8	13,8	1,52	10,8
<b>1066 - 1071</b>	<b>S 1 + 2</b>	<b>194,5</b>	<b>19,4</b>	<b>9,9</b>	<b>46,0</b>	<b>4,24</b>	<b>9,2</b>

Alle Pflanzen wurden zu beiden Ernteterminen im Knospenstadium, kurz vor der Blüte, geerntet, um möglichst hohe Erträge an vegetativer Pflanzenmasse zu erzielen.

### 4.2.1 Gehalte an $\beta$ -HCH in oberirdischem Pflanzenmaterial und Wurzeln und daraus resultierende Entzüge

In Tabelle 51 sind die  $\beta$ -HCH-Gehalte der Pflanzen und die daraus resultierenden Entzüge für die erste und zweite Ernte zusammengestellt.

**Tab. 51:  $\beta$ -HCH-Gehalte und Entzüge der Versuchspflanzen im Gefäßexperiment (Mittelwerte aus 6 Wiederholungen)**

Gefäß-Nr.	Ernte	Spross		Wurzeln	
		Gehalt [mg/kg TM]	Entzug [mg/Gefäß]	Gehalt [mg/kg TM]	Entzug [mg/Gefäß]
<b>Sonnenblume</b>					
1060 - 1065	1	2,14	0,079	6,81	0,034
1060 - 1065	2	2,11	0,039	6,97	0,018
<b>1060 - 1065</b>		<b>MW = 2,13</b>	<b>S = 0,118</b>	<b>MW = 6,89</b>	<b>S = 0,052</b>
<b>Lupinen</b>					
1072 - 1077	1	2,70	0,065	4,88	0,026
1072 - 1077	2	2,72	0,031	4,76	0,011
<b>1072 - 1077</b>		<b>MW = 2,71</b>	<b>S = 0,096</b>	<b>MW = 4,82</b>	<b>S = 0,037</b>
<b>Buchweizen</b>					
1054 - 1059	1	1,98	0,050	3,39	0,010
1054 - 1059	2	1,87	0,033	3,28	0,004
<b>1054 - 1059</b>		<b>MW = 1,93</b>	<b>S = 0,083</b>	<b>MW = 3,34</b>	<b>S = 0,014</b>
<b>Borretsch</b>					
1066 - 1071	1	2,63	0,030	3,46	0,009
1066 - 1071	2	2,49	0,020	3,48	0,005
<b>1066 - 1071</b>		<b>MW = 2,56</b>	<b>S = 0,050</b>	<b>MW = 3,42</b>	<b>S = 0,014</b>

Die Gefäßfüllungen hatten einen Ausgangsgehalt von 12,5 mg  $\beta$ -HCH /kg bzw. 77,5 mg  $\beta$ -HCH pro Gefäß.

Aus Tabelle 51 ist zu entnehmen, dass zwischen den  $\beta$ -HCH-Gehalten der ersten und zweiten Ernte kaum Unterschiede bestehen. Zwischen den hier analysierten Pflanzenarten sind jedoch tendenzielle Unterschiede in der  $\beta$ -HCH-Akkumulation sichtbar, wobei auch das Verhältnis der HCH-Einlagerung in Spross und Wurzel interessant und ggf. auch von praktischer Relevanz ist.

Bei **Sonnenblumen** liegt der mittlere  $\beta$ -HCH-Gehalt im Spross bei 2,13 mg/kg TM und in der Wurzel bei 6,89 mg/kg TM. Daraus resultiert ein Verhältnis von Spross: Wurzel von 1:3,2.

Bei **Lupinen** mit 2,71 mg/kg TM im Spross und 4,82 mg/ $\beta$ -HCH/kg TM in der Wurzel ergibt sich eine Relation Spross:Wurzel von 1:1,8

Bei **Buchweizen** mit 1,93 mg/kg  $\beta$ -HCH im Spross und 3,34 mg  $\beta$ -HCH /kg TM in der Wurzel wird das Verhältnis in den Gehalten von Spross und Wurzel mit 1:1,7 noch etwas enger und bei **Borretsch** mit Gehalten von 2,56 mg im Spross und 3,47 mg  $\beta$ -HCH/kg TM in der Wurzel liegt die Relation Spross:Wurzel nur noch bei 1:1,4.

Aus den Zahlen ergibt sich, dass bei den vier Pflanzenarten offenbar recht unterschiedlich intensive Translokationen von der Wurzel in den Spross stattfinden, die bezüglich der HCH-Aufnahme durch oberirdische Pflanzenteile von Bedeutung sind, wenn man eine biologische Dekontamination des Bodens durch Pflanzenentzug in die Überlegungen einbezieht.

Bei den  $\beta$ -HCH-Entzügen der oberirdischen Pflanzenmasse pro Gefäß liegen Sonnenblumen mit 0,118 mg an der Spitze, resultierend aus den hohen Erträgen an Biomasse. Lupinen weisen mit 2,71 mg  $\beta$ -HCH/kg TM die höchsten Gehalte auf und rangieren, trotz geringerer Erträge, beim Entzug noch vor Buchweizen, für den mit 1,93 mg/kg TM die geringsten Gehalte analysiert werden.

Für die Kalkulation der HCH-Entzüge durch Pflanzen pro ha Ackerland kann man aus den Ergebnissen der Gefäßversuche zwei Berechnungen durchführen, die allerdings nur Näherungswerte ergeben.

- Bei der Berechnung über den Entzug pro Gefäß bzw. pro 6,2 kg Gefäßfüllung erhält man durch Umrechnung über ein angenommenes Gewicht der Ackerkrume von 3 Mio. kg den HCH-Entzug pro ha.
- Die zweite Berechnungsmöglichkeit besteht darin, anhand der HCH-Gehalte in der Trockenmasse und der Annahme von mittleren Erträgen der Pflanzen im Feldanbau, die Entzüge pro ha zu kalkulieren

Wie bereits erwähnt, werden nur die Erträge an oberirdischer Masse berücksichtigt, da bei den hier untersuchten Kulturen die Wurzeln grundsätzlich auf dem Acker verbleiben.

Aus der Literatur wurden folgende Ertragszahlen für die Kalkulation entnommen:

Sonnenblumen	100 dt TM/ha (FAUSTZAHLEN, 1983)
Lupinen	70 dt TM/ha (FAUSTZAHLEN, 1983)
Buchweizen	45 dt TM/ha (MARQUARD und KROTH, 2001)
Borretsch	70 dt TM/ha (MARQUARD und KROTH, 2002)

**Tab. 52: Kalkulierte  $\beta$ -HCH-Entzüge pro ha, berechnet über Entzüge pro Gefäß und über Gehalte und mittlere Pflanzenerträge**

	$\beta$ -HCH-Entzüge		$\beta$ -HCH-Gehalte	
	mg/Gefäß	g/ha	mg/kg TM	g/ha
Sonnenblumen	0,118	57,0	2,13	21,3
Lupinen	0,096	46,5	2,71	19,0
Buchweizen	0,084	40,2	1,93	8,7
Borretsch	0,050	24,2	2,56	17,9

Bei einer Übertragung von Ergebnissen aus Gefäßversuchen auf das Freiland müssen grundsätzliche Einschränkungen gemacht werden, da die Vegetationsbedingungen gravierend unterschiedlich sind. Dennoch vermitteln die in Tabelle 62 zusammengestellten Entzüge pro ha, die nach zwei Berechnungsarten erhalten wurden, interessante Zusammenhänge:

Die Entzüge pro ha, die aus den Entzügen pro Gefäß über das zugrunde gelegte Gewicht einer Ackerkrume von 3 Mio. kg errechnet wurden, liegen um 1,4 bis 4,6-fach höher als die Entzüge, die über Gehalte und mittlere Erträge der Pflanzen aus der Literatur kalkuliert wurden.

Die Ursache für diese Diskrepanz besteht sicherlich in dem begrenzten Bodenvolumen der Gefäße und daraus resultierend einer sehr intensiven Durchwurzelung mit hoher  $\beta$ -HCH-Aufnahme. Hinzu kommt, dass die Entzüge pro Gefäß aus zwei Aufwüchsen (Ernten) addiert wurden.

Bei den  $\beta$ -HCH-Gehalten der Pflanzen weist Tabelle 51 für die erste und zweite Ernte nahezu gleiche Werte auf, so dass man davon ausgehen kann, dass bei entsprechend kontaminierten Böden analoge Gehalte akkumuliert werden, die in Verbindung mit mittleren Erträgen im Freiland die zu erwartenden Entzüge pro ha besser repräsentieren

### 4.3 Feldexperimente

Die Anlage der Feldversuche ist im Abschnitt Material und Methoden ausführlicher beschrieben.

#### 4.3.1 Ausgangssituation – HCH-Gehalte des Bodens

Tab. 53: Durchschnittliche HCH-Konzentrationen zu Beginn der Experimente

Kontaminant	Konzentration in mg/kg TS	Schwankungsbreite* mg/kg TS
alpha-HCH	0,32	0,10
beta-HCH	26,0	3,68
gamma-HCH	0,02	0,01
delta-HCH	0,44	0,08

\*aus der Standardabweichung einer 6-fach Bestimmung

Anmerkung: Bei einem Gehalt von ca. 26 mg  $\beta$ -HCH/kg Boden sind pro ha Ackerfläche (3 Mio. kg) ca. 78 kg  $\beta$ -HCH enthalten.

### 4.3.2 Eliminierung von HCH unter anaeroben Bedingungen und Substratzugabe

Wie unter Abschnitt 3.4.3 beschrieben, wurden auf die Versuchsparzellen unterschiedliche Mengen an Melasse und Vinasse aufgebracht, eingearbeitet und mit schwarzer Folie abgedeckt, um anaerobe Bedingungen zu erzeugen.

Die folgende Tabelle gibt die ermittelten Ausgangsgehalte sowie die Gehalte nach Substratzugabe (Probenahme vom Mai 1997) wieder:

**Tab. 54: Konzentrationen an b-HCH im Boden nach Substratzugabe**

Parzelle	Substratzugabe <sup>+) [kg/Parzelle]</sup>	Konz. [mg/kg]	Konz. [mg/kg] <sup>++)</sup>
		Sept. 1996	Mai 1997
A1	6 M	24,8	16,7
A2	18 M	27,7	27,9
A3	36 M	34,6	35,8
A4	6 M	18,9	40,9
A5	18 M	25,1	36,7
A6	36 M	25,9	35,1
A7	40 M	24,8	35,5
A8	40 M	22,7	30,1
A9	10 M	23,3	27,2
A10	10 M	27,7	24,5
A11	12 V	21,6	21,3
A12	36 V	30,0	20,3
A13	72 V	23,0	22,9
A14	12 V	26,1	30,9
A15	36 V	22,0	25,8
A16	72 V	25,4	21,4
A17	40 V	29,9	23,7
A18	40 V	30,9	30,7
A19	0	29,5	17,4
<i>Mittelwert</i>		26,0	27,6

<sup>+) M = Melasse, V = Vinasse</sup>

<sup>++) Gehalte aus Einfachbestimmung</sup>

Aus den Ergebnissen ist kein eindeutiger Einfluss der Behandlung mit den Substraten Melasse und Vinasse auf den HCH-Gehalt des Bodens zu erkennen. Zum Untersuchungstermin im Mai, d.h. ca. 8 Monate nach der Behandlung, weisen die Analysen bei 6 Parzellen eine deutliche Abnahme des Gehaltes auf,

bei 5 Parzellen blieben die Gehalte in etwa gleich und bei 8 Parzellen wurden deutlich höhere Gehalte analysiert. Obwohl die Probenahme sehr sorgfältig, durch 20 Einstiche pro Parzelle, durchgeführt wurde, führte offenbar eine inhomogene HCH-Verteilung in der Ackerkrumme zu diesem Ergebnis. Dass ein Zusatz von Melasse und Vinasse ohne Wirkung blieb kann man aus den Resultaten von Parzelle A19 ableiten.

#### **4.3.3 Entzug von HCH durch Pflanzen: Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen und Borretsch**

Auch bei den Feldversuchen wurde der HCH-Entzug durch den Aufwuchs der gleichen Pflanzenarten wie im Gefäßversuch bestimmt.



**Abb. 35: Buchweizen-Pflanzen; ca. 2 Wochen nach Aussaat**



**Abb. 36: Parzelle B5 - Buchweizen im Stadium der Blüte**



**Abb. 37: Parzelle B4 - Borretsch im Stadium der Blüte**

Zum Zeitpunkt der maximalen Grünmassebildung waren die Sonnenblumen im Knospenstadium, Lupinen, Buchweizen und Borretsch am Beginn der Blüte. Die Wuchshöhen der Pflanzen variierten bei Sonnenblumen von 1,3 bis 1,7 m, bei Lupinen und Buchweizen von 0,80 bis 1,3 m und bei Borretsch von 0,60 bis 0,80 m.

Da die Bestände teilweise lückig waren, erfolgte die Ertragsermittlung über m<sup>2</sup>-Schnitte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 55 zusammengestellt

**Tab. 55: Erträge der Versuchspflanzen im Feldexperiment**

Parzelle	Pflanzen	Ertrag FM in kg/m <sup>2</sup>	Trockenmasse in %	Ertrag an TM	
				kg/Parzelle	dt/ha
B1	Sonnenblumen	6,8	16,5	28,1	112
B8		7,5	16,3	30,6	122
B12		6,2	15,6	24,2	96
E1		7,0	16,0	28,0	112
Mittel		6,88	16,10	27,73	110,5
B2	Lupinen	4,5	17,0	19,1	77
B7		5,1	16,6	21,2	85
B11		3,8	18,0	17,1	68
E3		4,6	17,2	19,8	79
Mittel		4,50	17,68	19,30	77,3
B3	Buchweizen	2,0	19,2	9,6	38
B5		3,1	18,4	14,3	57
B9		2,8	18,1	12,7	51
E2		1,9	19,6	9,3	37
Mittel		2,45	18,83	11,48	45,8
B4	Borretsch	4,0	15,0	15,0	60
B6		5,0	14,7	18,4	74
B10		3,8	15,8	15,0	60
E4		3,6	16,0	14,4	58
Mittel		4,10	15,38	15,70	63,0

Auf eine statistische Auswertung der Erträge wurde verzichtet, da sie für die Fragestellung nicht relevant erschien.

Für die Analyse der  $\beta$ -HCH-Gehalte wurde bei jeder Kultur eine Mischprobe aus 4 Parallelen gebildet und diese nach entsprechender Homogenisierung und Vermahlung dreifach analysiert

**Tab. 56:  $\beta$ -HCH-Gehalte in der Trockenmasse und errechnete Entzüge pro ha anhand der Erträge**

Pflanzen	Gehalte an $\beta$ -HCH in mg/kg TM	Mittlere Erträge in dt TM/ha	Entzüge an $\beta$ -HCH in g/ha
Sonnenblumen	2,56	111	32,0
	3,10		
	2,98		
	Mittel 2,88		
Lupinen	4,12	77	30,5
	3,81		
	3,94		
	Mittel 3,96		
Buchweizen	5,71	46	23,1
	5,54		
	3,84		
	Mittel 5,03		
Borretsch	4,71	63	26,5
	3,72		
	4,22		
	Mittel 4,22		

Im Vergleich mit dem Gefäßexperiment liegen die  $\beta$ -HCH-Gehalte bei allen Pflanzen höher, da auch die  $\beta$ -HCH-Ausgangskonzentration im Feld mit ca. 26 mg/kg Boden etwa doppelt so hoch war als im Gefäß mit 12,5 mg/kg. Besonders ausgeprägt ist diese Tendenz bei Buchweizen mit einem mittleren  $\beta$ -HCH-Gehalt von 1,93 mg/kg TM im Gefäß gegenüber 5,03 mg/kg TM im Feldversuch. Dadurch bedingt liegen die Entzüge pro ha zwischen den Werten, die aus den Entzügen im Gefäßversuch und den Gehalten sowie mittleren Ertragszahlen aus der Literatur errechnet wurden (vgl. Tab. 52).

#### **4.3.4 Entzug von HCH durch Aufwüchse an Weißem Gänsefuß (*Chenopodium album*)**

Wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, bildete sich nach Aberntung der Parzellen ein dichter Bestand an Weißem Gänsefuß, der eine Wuchshöhe bis zu 2,2 m erreichte und Trockenmasseerträge von 22 bis 32 kg pro Parzelle bzw. von 88 bis 130 dt/ha lieferte.

Um die  $\beta$ -HCH-Entzüge durch Weißen Gänsefuß näherungsweise zu erfassen, wurden die Aufwüchse von 4 Parzellen analysiert und die Ergebnisse in Tabelle 57 zusammengestellt:

**Tab. 57: Entzugsraten für  $\beta$ -HCH mit der Pflanze "Weißer Gänsefuß"**

Parzelle	$\beta$ -HCH-Gehalt in mg/kg TM	Erträge in kg TM/Parzelle	$\beta$ -HCH-Entzug in g/ha
A5	3,26	22	28,6
A9	3,48	24	33,4
A15	3,37	23	31,0
A16	3,37	32	43,1
Mittel	3,37	25,3	34,0

Die in den Aufwüchsen des Weißen Gänsefußes ermittelten Gehalte zeichnen sich im Vergleich mit den Kulturpflanzen durch eine hohe Homogenität aus. In der Höhe liegen sie im Mittel zwischen Sonnenblumen und Lupinen.

Bei einem mittleren Entzug von 34,0 g  $\beta$ -HCH/ha liegt der Weiße Gänsefuß noch knapp über dem Entzug durch Sonnenblumen. Damit bestünde eine sehr einfache Möglichkeit der Dekontamination durch Pflanzenentzug, da zu erwarten ist, dass der Weiße Gänsefuß auf diesem Standort bei ausreichender Stickstoffversorgung in jedem Jahr üppige Bestände bildet, die nur geerntet und abtransportiert werden müssten.

Bezogen auf die HCH-Ausgangskonzentration im Boden von ca. 78 kg/ha sind die Entzüge durch Pflanzen nach den hier erzielten Ergebnissen jedoch zu gering, um eine effektive Dekontamination in einem überschaubaren Zeitraum zu erreichen.

**Abb. 38: Quadratmeterschnitt beim bis zu 2 Meter hoch gewachsenen Weißen Gänsefuß**

### 4.3.5 Durchführung von Rammkernsondierungen zur Ermittlung eines vertikalen HCH-Konzentrationsprofils

Bei den Untersuchungen wurde auch die Frage einer vertikalen Migration von  $\beta$ -HCH und ggf. eines Austrages in das Grundwasser diskutiert.

Tabelle 58 enthält die Mittelwerte der  $\beta$ -HCH-Gehalte der Bodenschichten von vier durchgeführten Rammkernsondierungen. Die Rammkernsondierungen wurden bis zu einer Teufe von 2 Metern niedergebracht, die Entnahme von Proben erfolgte ungefähr alle 25 cm. Im Labor wurden die vier wichtigsten HCH-Isomere und Hexachlorbenzol (HCB) analytisch bestimmt (Einzelwerte in Anhangtabelle Tab. A 8.1).

**Tab. 58:  $\beta$ -HCH-Gehalte in verschiedenen Bodenschichten (Mittelwerte aus 4 Messungen)**

<i>Bodenschicht</i>	<i><math>\beta</math>-HCH-Gehalt in mg/kg Boden</i>
<b>0 – 25 cm</b>	23,35
<b>25 – 50 cm</b>	1,97
<b>50 – 75 cm</b>	0,45
<b>75 – 100 cm</b>	0,19
<b>100 – 125 cm</b>	0,98
<b>125 – 150 cm</b>	0,18
<b>150 – 175 cm</b>	0,06
<b>175 – 200 cm</b>	0,06

Die Untersuchung des vertikalen HCH-Profiles durch Rammkernsondierungen zeigt einen für die Kontaminanten üblichen Verlauf. In der landwirtschaftlich bearbeiteten Bodenschicht von ca. 0 – 30 cm findet man Konzentrationen von ca. 25 mg  $\beta$ -HCH / kg TS. Bereits in der zweiten Bodenschicht (30 - 65 cm) sind die Konzentrationen etwa um den Faktor 100 geringer. Bis in eine Teufe von 2,0 m ist eine Abnahme der HCH-Konzentration auf 0,06 mg  $\beta$ -HCH / kg TS. Die starke Konzentrationsabnahme mit zunehmender Teufe ist in der geringen Wasserlöslichkeit der HCH-Isomere begründet (z.B.  $\gamma$ -HCH:  $7 \cdot 10^{-4}$  g / 100 g Wasser bei 20° C).

In tonigen Bodenschichten findet man einen typischen Konzentrationsverlauf für einen oberflächlich eingetragenen Kontaminanten. Die Konzentration steigt zunächst in der tonigen Bodenschicht (100 – 125 cm) an und fällt nach dem Übergang zu einer weniger tonigen Bodenschicht (hier beispielsweise Hauptbodenfraktion Mittelsand) stark ab.

Die nachfolgende Abbildung zeigt am Beispiel von RKS 1 die zeichnerische Darstellung des Bohrprofils nach DIN 4023.

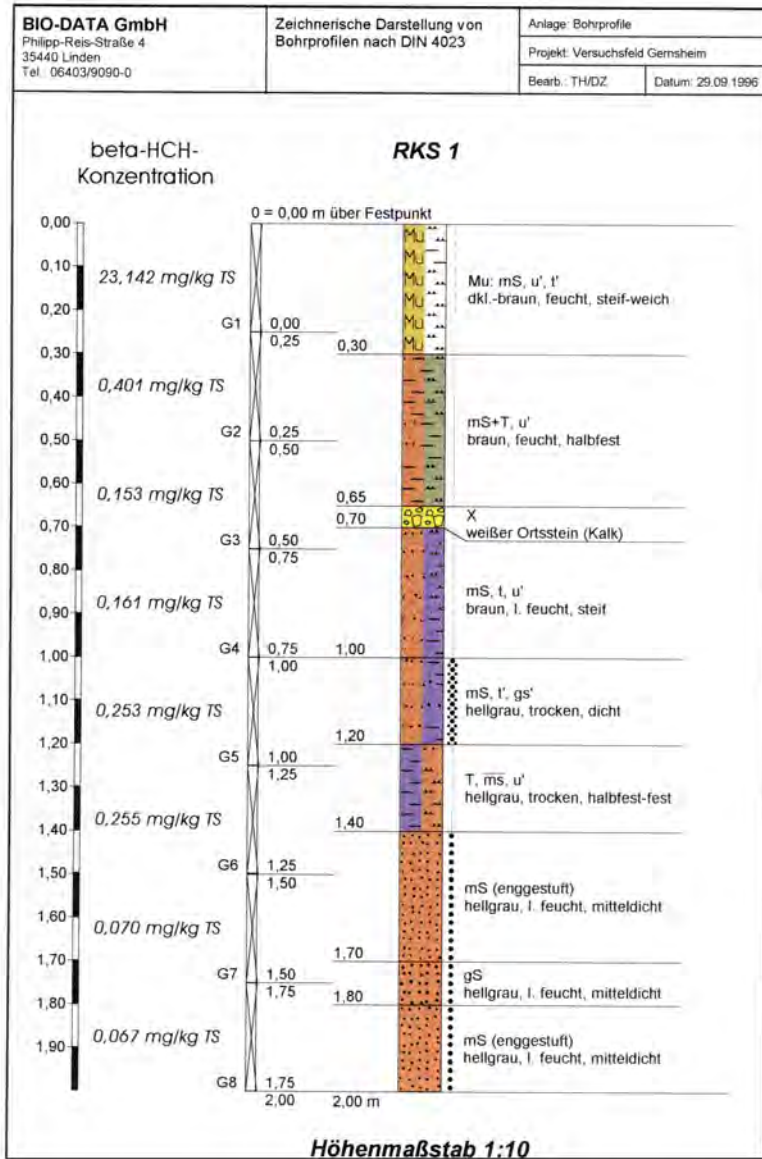


Abb. 39: Zeichnerische Darstellung des Bohrprofils nach DIN 4023 (RKS 1)

**Boden- und Felsarten**

- |  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li> Mutterboden, Mu</li> <li> Feinkies, fg, feinkiesig, fg</li> <li> Mittelsand, mS, mittelsandig, ms</li> <li> Sand, S, sandig, s</li> <li> Ton, T, tonig, t</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li> Steine, X, steinig, x</li> <li> Grobsand, gS, grobsandig, gs</li> <li> Feinsand, fs, feinsandig, fs</li> <li> Schluff, U, schluffig, u</li> </ul> |
|--|---|

- |  |  |
|--|--|
| <p><b>Korngrößenbereich</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>f - fein</li> <li>m - mittel</li> <li>g - grob</li> </ul> | <p><b>Nebenanteile</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— - schwach (&lt;15%)</li> <li>- - stark (30-40%)</li> </ul> |
|--|--|

- Lagerungsdichte**
- locker
  - mitteldicht
  - dicht

- Konsistenz**
- breiig
  - weich
  - steif
  - halbfest
  - fest

- Proben**
- P1 1,00    Sonderprobe Nr 1 aus 1,00 m Tiefe
  - P1 1,00    Bohrkern Nr 1 aus 1,00 m Tiefe
  - P1 1,00    Wasserprobe Nr 1 aus 1,00 m Tiefe

## 5 Diskussion

Vor dem Hintergrund der im Abschnitt 3.1 beschriebenen Altlastensituation auf dem früheren Produktionsstandort für Lindan der Fa. Merck in Gernsheim und angrenzenden landwirtschaftlichen Nutzflächen sollte durch verschiedene Untersuchungen geprüft werden, ob ein praktikables Verfahren zur Dekontamination der mit HCH belasteten Böden entwickelt werden kann.

Dazu wurden Laborexperimente sowie Gefäß- und Feldversuche durchgeführt.

Die **Laborexperimente** bestanden aus Versuchen zur Eliminierung von HCH aus den Böden

- durch Zugabe verschiedener Reduktionsmittel,
- durch Herstellung anaerober Reaktionsbedingungen unter Zusatz von Substrat und unterschiedlichen Inkubationstemperaturen,
- durch Variation des Wassergehaltes und Durchlüftung der Böden,
- durch Zugabe von basisch wirkenden Agenzien, CaO und Ca(OH)<sub>2</sub>.

Weiterhin sollte der Frage nachgegangen werden, welche Zwischen- oder Endprodukte bei einem HCH-Abbau entstehen.

Dazu wurden Untersuchungen mit radioaktiv markiertem  $\beta$ -HCH (<sup>14</sup>C- $\beta$ -HCH) durchgeführt.

Bei den **Gefäßversuchen** wurde die Aufnahme von  $\beta$ -HCH durch verschiedene Pflanzen unter definierten Bedingungen erfasst, um dadurch Hinweise auf die Möglichkeit einer biologischen Boden-Dekontamination durch den  $\beta$ -HCH-Entzug durch Pflanzen zu erhalten.

Die **Feldexperimente** auf dem Gelände der Fa. Merck in Gernsheim dienten der Untersuchung von drei Fragestellungen:

- Aufnahme von  $\beta$ -HCH von Pflanzen unter Freilandbedingungen
- Abbau von  $\beta$ -HCH unter sauerstoffarmen Reaktionsbedingungen unter Zugabe von unterschiedlichen Mengen organischer Substrate (Melasse und Vinasse)

- Untersuchungen über die Verlagerung von  $\beta$ -HCH in tiefere Bodenschichten bzw. in das Grundwasser durch Rammkernsondierungen und Analyse von Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 2 m.

### **5.1 Laborexperimente zum Abbau von HCH durch Zusatz von Reduktionsmitteln**

Aus Untersuchungen an überfluteten Reisböden wurde entnommen, dass HCH-Isomere unter reduktiven Bedingungen, wenn das Redoxpotential auf -40 bis -100 mV absinkt, relativ schnell abgebaut werden (EPA, 1979).

Somit erschien es angezeigt, die Wirkung verschiedener Reduktionsmittel zu prüfen; dazu wurden Zinkpulver, Eisenpulver, Natriumsulfid und Natriumdithionit ausgewählt.

Durch die Zugabe von **Zinkpulver** kam es bereits nach einer Inkubationszeit von einem Tag bei 20°C zu einer Abnahme des HCH-Gehaltes um fast 50 % und bei einer Bebrütungstemperatur von 80°C betrug die Abnahme ca. 60 bis 70 %. Nach einer Inkubationszeit von 10 Tagen bei 80°C war HCH nur noch in Spuren nachweisbar (Abb. 23). Bei diesen Ansätzen wurden zu 30 g Boden ca. 0,2 g Zinkpulver beigemischt. Wenn man diese Verhältnisse auf das Freiland überträgt, müssten pro ha (3 Mio. kg Boden) 20 t Zinkpulver zugesetzt werden, was als unrealistisch einzustufen ist.

Ein Zusatz von **Eisenpulver** in ähnlichen Konzentrationen (0,17 g / 30 g Boden) führte erst bei einer Inkubationszeit von 14 Tagen zu einer signifikanten Reduktion des HCH-Gehaltes um ca. 40 % (Abb. 24). Auch hier ist eine Übertragung auf Praxisbedingungen wohl ebenfalls als unrealistisch anzusehen.

Durch einen Zusatz von **Natriumsulfid** ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) in einer Konzentration von 15 mmol bzw. ca. 1,2 g pro 30 g lufttrocknen Boden wurden bei einem pH-Wert von 6,3 und Inkubationstemperaturen von 20°C und 80°C ebenfalls signifikante HCH-Abnahmen im Vergleich zur Kontrollvariante erzielt. Das beste Ergebnis erreichte die Variante 6.4 (vgl. Abb. 25). Bei einer Inkubationszeit von 14 Tagen bei 80°C nahm der HCH-Gehalt von ca. 27,5 mg/kg Boden auf 10,2 mg/kg Boden ab, entsprechend einer Reduktion von ca. 63 %. Bei einer Inkubationszeit von 14 Tagen und 20°C, einer Bodentemperatur, die auch im Freiland erzielt werden kann, sank der HCH-Gehalt auf 16 mg/kg Boden entsprechend einer Abnahme von ca. 42 %. Eine Übertragbarkeit auf Freilandbedingungen scheidet auch hier an der hohen Reagenzienzugabe.

Bei dem Reduktionsmittel **Natriumdithionid** ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) musste der Reagenzienzusatz noch höher bemessen werden, da es auch mit Sauerstoff reagiert.

Bei einem Zusatz von 30 mmol bzw. ca. 5,3 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zu 30 g Boden wurde zwar auch ein HCH-Abbau erreicht (vgl. Tab. 33 und Abb. 26), aber der Chemikalienzusatz war hier noch deutlich höher als bei den anderen Experimenten.

Abschließend ist zu dieser Versuchsreihe festzustellen, dass durch eine Inkubation von HCH-kontaminierten Böden mit Reduktionsmitteln zwar ein Abbau von HCH erreicht wird, eine Übertragbarkeit auf Freilandflächen jedoch ausscheidet.

## **5.2 Laborexperimente zum Abbau von HCH unter anaeroben Bedingungen und Zusätzen von Substrat (Melasse und Vinasse)**

Grundlage für diese Versuchsreihe war ebenfalls der bei überfluteten Reisflächen und somit anaeroben Bedingungen festgestellte Abbau von HCH (EPA, 1979).

In verschiedenen Ansätzen, die im Kapitel 3 (Material und Methoden) beschrieben sind, wurden dem Boden unterschiedliche Mengen Melasse und Vinasse, sowie Kalk zugesetzt und der Wasserstatus des Bodens variiert. Die Inkubationszeiten betragen hierbei 6, 9 und 25 Wochen.

Bei diesen Untersuchungen ergab sich, dass bereits die Einstellung von anaeroben Bedingungen auch ohne Substratzugabe bei einer Inkubationszeit von 3 Monaten zu einem  $\beta$ -HCH-Abbau von über 80 % führte. Durch Substratzugabe wurden zwar Abbauraten bis zu 97 % erreicht, jedoch waren diese Werte nicht signifikant abweichend von den Varianten ohne Substratzugabe (vgl. Abb. 27). Weiterhin wurde festgestellt, dass durch eine Substratzugabe die Abbaurate während der ersten 40 Tage beschleunigt wurde, während unterschiedliche Kalkzusätze keinen Einfluss hatten.

Um den mikrobiellen HCH-Abbau unter anaeroben Reaktionsbedingungen zu beweisen, wurden einige Ansätze durch Chloroformzugabe „vergiftet“, um die mikrobielle Aktivität zu unterbinden. Aus Abbildung 32 ist der unterschiedliche Abbau bei fortschreitender Inkubationsdauer dargestellt, der als Ursache für den  $\beta$ -HCH-Abbau unter anaeroben Bedingungen anzusehen ist.

Insgesamt waren die Ergebnisse dieser Laborexperimente doch sehr ermutigend, so dass versucht wurde, sie auf das Freiland zu übertragen.

### **5.3 Untersuchungen zum Abbaumechanismus von $\beta$ -HCH durch Einsatz von radioaktiv markiertem $\beta$ -HCH ( $^{14}\text{C}$ - $\beta$ -HCH)**

Sowohl bei den eigenen Laborexperimenten als auch bei Ergebnissen aus der Literatur (vgl. Abschnitt 2.4.6.4), in denen ein HCH-Abbau nachgewiesen wurde (gaschromatographische Befunde), ist bisher die Frage offen geblieben, ob es sich um eine echte Mineralisierung handelt oder ob möglicherweise noch schwerer abbaubare Verbindungen, die sich bisher der Analytik entzogen, gebildet wurden. Da eine Verfolgung der Abbauewege durch den Einsatz radioaktiv markierten  $\beta$ -HCHs möglich ist, wurden entsprechende Untersuchungen durchgeführt, die in dem Untersuchungsplan in Abb. 5 dargestellt sind.

Über aerobe und anoxische Ansätze wurde der Verbleib von  $^{14}\text{C}$  in der Gasphase ( $\text{CO}_2$ ), im Acetonextrakt des Bodens bzw. Faulschlammes und in vier Humusfraktionen mittels Autoradiografie und Szintillationsmessung bestimmt.

Durch die hier dargestellten Ergebnisse wurde deutlich, dass eine teilweise Mineralisierung bis zum  $\text{CO}_2$  nachweisbar ist, und zwar sowohl im Boden, als auch im Faulschlamm. Dabei wurde radioaktiv markierter Kohlenstoff nicht nur im Kohlendioxid wiedergefunden, sondern auch im Methan. Ein Grund dafür ist, dass sich die Methanbildung z.T. über  $\text{CO}_2$  als Zwischenprodukt vollzieht. Deutlich nachweisbar war der Kohlenstoff aus dem  $\beta$ -HCH auch in den Huminstofffraktionen. Hier lies sich die Frage nicht vollständig klären, ob auch Zwischenprodukte des  $\beta$ -HCH-Abbaus fest gebunden sind, so dass sie auch durch verschiedene Extraktionen nicht mehr herauslösbar waren. Sicher ist auf jeden Fall, dass unter anaeroben Bedingungen ein nicht unwesentlicher Teil an Kohlendioxid refixiert und in organische Moleküle und damit auch in Huminstoffe eingebaut wurde. Dadurch lässt sich zumindest ein Teil des in die Huminstofffraktionen eingebauten  $^{14}\text{C}$  erklären.

### **5.4 Gefäßversuche mit vier Pflanzenarten**

Bei den Gefäßversuchen stand die Aufnahme von  $\beta$ -HCH durch die Pflanzen im Vordergrund des Interesses, wobei die Gefäßversuche die Möglichkeit boten, Wurzeln und Spross getrennt zu ernten und somit auch die Einlagerung in beide Pflanzenorgane zu untersuchen.

Wie im Ergebnisteil ausgeführt wurde, variierten die Gehalte zwischen den Pflanzenarten Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen und Borretsch sowohl im

Spross als auch in der Wurzel erheblich und auch die Transferraten von der Wurzel in den Spross waren recht unterschiedlich.

Bei **Sonnenblumen** ergab sich in den Gehalten ein Verhältnis Spross zu Wurzel von ca. 1:3,2 im Mittel von 2 Ernten. Die Relation der Erträge von Spross und Wurzel lag hingegen bei 1:0,14, d.h. eine Spross-Trockenmasse von 55 g stand eine Wurzeltrockenmasse von 7,6 g gegenüber. Von der insgesamt durch die Pflanze aufgenommenen  $\beta$ -HCH-Menge verblieben 52  $\mu\text{g}$  in der Wurzel und etwa die doppelte Menge, 117  $\mu\text{g}$ , wurde in den Spross verlagert. Der niedrigere Gehalt im Spross kann als Verdünnungseffekt aufgrund der stärkeren Massebildung interpretiert werden, es ist aber auch nicht auszuschließen, dass bei den verschiedenen Pflanzenarten auch unterschiedliche Transportmechanismen vorliegen, wie dies beispielsweise auch für Schwermetalle, insbesondere für Cadmium, angenommen wird. (MARQUARD u. SCHNEIDER 1999; SCHNEIDER 2003)

Bei **Lupinen** wiesen die  $\beta$ -HCH-Gehalte in Spross und Wurzel ein Verhältnis von 1:1,8 und die Erträge von 1:0,22 auf. Von der insgesamt aufgenommenen HCH-Menge verblieben ca. 32  $\mu\text{g}$  in der Wurzel, etwa die dreifache Menge, ca. 96  $\mu\text{g}$ , wurden in den Spross transportiert.

Bei **Buchweizen** besteht in den HCH-Gehalten von Spross und Wurzel eine Relation von 1:1,7 und bei den Erträgen von 1:0,09. Von der insgesamt aufgenommenen HCH-Menge verblieben 14  $\mu\text{g}$  in der Wurzel und 82  $\mu\text{g}$ , fast die sechsfache Menge, wurde in den Spross transportiert.

Bei **Borretsch** betrug das Verhältnis der HCH-Gehalte in Spross und Wurzel 1:1,4 bei einer Relation der Erträge von 1:0,22. Von der aufgenommenen HCH-Menge verblieben ca. 15  $\mu\text{g}$  in der Wurzel und etwas mehr als die dreifache Menge, ca. 50  $\mu\text{g}$ , wurde in den Spross verlagert.

Neben den üblichen Transferfaktoren, die das Verhältnis der Konzentration im Boden zu der Konzentration in der Pflanze beschreiben (LÜBBEN und SAUERBECK, 1991)

$$TF = \frac{\text{Konzentration in der Pflanze}}{\text{Konzentration im Boden}} \quad \text{Gleichg. 29}$$

kann man hier Translokationsquotienten errechnen, bei denen nicht die Gehalte in Beziehung gesetzt werden, sondern die in der Wurzel verbleibende Menge zu der Einlagerung in oberirdische Teile. Bei dieser Berechnung geht der Trockenmasseertrag der beiden Pflanzenorgane mit ein.

$$TLQ = \frac{\text{Menge HCH im Spross (in mg)}}{\text{Menge HCH in der Wurzel (in mg)}} \quad \text{Gleich. 30}$$

Nach dieser Berechnung ergeben sich folgende TLQ:

$$\text{Sonnenblumen: } \frac{117}{52} = 2,25$$

$$\text{Lupinen: } \frac{96}{32} = 3,00$$

$$\text{Buchweizen: } \frac{82}{14} = 5,85$$

$$\text{Borretsch: } \frac{50}{15} = 3,33$$

Vor dem Hintergrund einer möglichen Dekontaminierung eines Standortes, wobei nur oberirdische Pflanzenteile geerntet und abtransportiert werden, ist ein hoher TLQ als günstig einzustufen, aus dem hervorgeht, dass von dem aufgenommenen HCH nur ein geringer Anteil in der Wurzel verbleibt; allerdings spielt auch der Ertrag an oberirdischer Pflanzenmasse eine bedeutende Rolle.

Eine Kalkulation der  $\beta$ -HCH Entzüge durch die oberirdische Pflanzenmasse der im Gefäß angebauten Pflanzen ergab bei den zwei unterschiedlichen Berechnungsmethoden sehr unterschiedliche Entzüge, wie aus Tabelle 51 zu ersehen ist. Geht man von dem höchsten ermittelten Entzug pro Gefäßfüllung aus, so errechnet sich bei Sonnenblumen ein mittlerer  $\beta$ -HCH Entzug von 57 g  $\beta$ -HCH / ha. Bei einer Belastung des Standortes mit ca. 25 mg/kg Boden und einem angenommenen Krümmengewicht von 3 Mio. kg/ha ergibt sich eine absolute Menge von ca. 75 kg  $\beta$ -HCH / ha. Bei Unterstellung einer gleich bleibenden Entzugsrate wären ca. 660 Jahre erforderlich, um die Bodenbelastung auf die Hälfte zu senken. Da bei dem Berechnungsverfahren über die HCH-Gehalte der Pflanzen und mittlere Erträge die Entzüge pro ha um mehr als 50 % geringer kalkuliert werden erscheint nach den Ergebnissen der Gefäßversuche eine solche Maßnahme als aussichtslos.

## 5.5 Feldversuche

Bei den Feldversuchen standen die Fragestellungen Pflanzenentzüge im Freiland, Beschleunigung des mikrobiellen HCH-Abbaus durch Schaffung anaero-

ber Bedingungen und Zusatz von Substraten sowie die Überprüfung der vertikalen Wanderung des HCH im Boden im Vordergrund.

### **5.5.1 Versuch zur HCH-Abbaubeschleunigung: Schaffung anaerober Bedingungen und Substratzugabe**

Bei den Laborexperimenten war es relativ einfach in geschlossenen Gefäßen anaerobe Bedingungen zu erzeugen und dadurch einen schnellen Abbau der  $\beta$ -HCH-Konzentration im Boden zu erzielen.

Im Freiland gestaltet sich ein solches Verfahren naturgemäß schwieriger, da kein geschlossenes System vorliegt.

Wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben wurde versucht durch Aufbringung unterschiedlicher Mengen an Melasse- und Vinasselösungen und durch Abdeckung mit Folie anaerobe reduktive Verhältnisse zu erzeugen, wobei durch die Zugabe organischer Substrate die Mikrobentätigkeit angeregt werden sollte.

Die in Tabelle 54 zusammengestellten Ergebnisse von zwei Untersuchungszeitpunkten ergaben leider keinen Hinweis auf eine signifikante Abnahme des  $\beta$ -HCH-Gehaltes, so dass auch dieses Verfahren als nicht praktikabel anzusehen ist.

### **5.5.2 $\beta$ -HCH-Entzüge im Freiland**

Zur Untersuchung der  $\beta$ -HCH-Entzüge im Freiland wurden die gleichen Pflanzen wie im Gefäß angebaut (Sonnenblumen, Lupinen, Buchweizen, Borretsch) und darüber hinaus wurde ein Aufwuchs von Weißem Gänsefuß (*Chenopodium album*) untersucht. Die in Tabelle 56 zusammengestellten Entzüge der Kulturpflanzen und der Entzug von 34 g  $\beta$ -HCH durch den Aufwuchs an Weißem Gänsefuß weichen nicht entscheidend von den aus Gefäßversuchen errechneten Entzügen ab, so dass sie nicht weiter diskutiert werden müssen.

### **5.5.3 Prüfung der vertikalen Verlagerung von $\beta$ -HCH**

Bei den von verschiedenen Institutionen durchgeführten Untersuchungen der  $\beta$ -HCH-Belastung der kontaminierten Flächen wurde im Laufe der Jahre eine stetige Abnahme der  $\beta$ -HCH-Konzentration festgestellt, ohne dass die Ursachen für die Abnahme näher beleuchtet wurden.

Dabei wurde auch die Vermutung geäußert, dass ein sukzessiver Austrag in tiefere Bodenschichten und letztlich in das Grundwasser erfolgt sein könnte.

Durch Rammkernsondierungen bis in eine Tiefe von 2 m sollte diese Vermutung überprüft werden. Die Einzelmessungen sind in der Anhangtabelle Tab. A 8.1 wiedergegeben und die Mittelwerte der  $\beta$ -HCH-Gehalte in Tabelle 57 zusammengestellt: Aus den Werten geht eindeutig hervor, dass die nach mehr als 20 Jahren noch vorhandene Restkonzentration bei Betrachtung einer Schicht von 2 m Tiefe zu ca. 86 % noch in der oberen Bodenschicht von 0 bis 25 cm und somit in der Ackerkrumme vorhanden ist. Im Unterboden von 25 bis 50 cm beträgt der Anteil noch 7,2 % und fällt in den weiteren Schichten über 1,6 % und 0,7 % auf ca. 0,2 % ab. Lediglich in der Schicht von 100 bis 125 cm wurde eine geringe Anreicherung mit einem Anteil von ca. 3,5 % festgestellt, der in einer Tonschicht eingelagert war.

Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Einwaschung in tiefere Bodenschichten oder Auswaschung in das Grundwasser offenbar nur in geringem Umfang zur Abnahme der  $\beta$ -HCH-Konzentration auf den kontaminierten Flächen beitrug, so dass man davon ausgehen kann, dass die Abnahme der HCH-Belastung im Laufe der Jahre durch bakteriellen Abbau und Entzug durch die angebauten Kulturen (Getreide) erfolgte.

## 6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen dienten dem Zweck ein praktikables Verfahren zu entwickeln, um mit HCH-belastete, landwirtschaftliche Nutzflächen zu dekontaminieren.

Dazu wurden Laborexperimente durchgeführt, um grundsätzlich die Abbaumöglichkeiten zu untersuchen und durch Einsatz von radioaktiv markiertem  $\beta$ -HCH den Verbleib von Abbauprodukten zu erfassen.

In Gefäßversuchen mit verschiedenen Pflanzenarten sollten Erkenntnisse über Aufnahme, Translokation und letztlich den Entzug durch Pflanzen gewonnen werden. Die Feldversuche dienten einerseits dazu, die im Gefäß ermittelten Entzüge im Freiland zu überprüfen und andererseits wurde versucht, die im Labor gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des effektiven HCH-Abbaus unter anaeroben Reaktionsbedingungen auf das Freiland zu übertragen. Schließlich werden Rammkernsondierungen durchgeführt, um eine mögliche Verlagerung von HCH in tiefere Bodenschichten zu prüfen.

Hierbei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- In den Laborversuchen wurde durch Inkubation von belastetem Boden bei unterschiedlicher Temperatur in geschlossenen Gefäßen und durch Zusatz von Reduktionsmitteln (Zinkpulver, Eisenpulver, Natriumsulfat, Natriumdithionit) in kurzer Zeit ein sehr effektiver Abbau von HCH erreicht. Allerdings erwiesen sich diese Verfahren als nicht praktikabel für das Freiland wegen des hohen Aufwands an Reduktionsmittel (z.B. 20 t Zinkpulver/ha).
- Die Schaffung von anaeroben Reaktionsbedingungen und Zusätze von Melasse und Vinasse lieferten im Labormaßstab ebenfalls recht gute Ergebnisse. Die Methode erschien noch am ehesten für das Freiland geeignet, jedoch erbrachten die Freilandversuche keine vergleichbaren Ergebnisse.

- Eine Überprüfung der Wirksamkeit der zugesetzten Substrate Melasse und Vinasse ergab, dass diese offenbar ohne Einfluss blieben. Auch ein Zusatz von Kalk blieb ohne Wirkung auf den HCH-Abbau.
- Die Erzeugung anaerober Reaktionsbedingungen und einen dadurch induzierten schnellen HCH-Abbau ließen sich im Freiland nicht realisieren.
- Die Untersuchung der Abbauege des HCH unter Verwendung von radioaktiv markiertem  $\beta$ -HCH ergab, dass eine teilweise Mineralisierung bis zum  $\text{CO}_2$  erfolgt. Weiterhin wurde Radioaktivität ( $^{14}\text{C}$ ) in Methan und in verschiedenen Huminstofffraktionen nachgewiesen.
- In den Gefäßversuchen mit 4 Kulturpflanzen wurden unterschiedliche Aufnahmearten aber vor allem auch interessante Differenzierungen bezüglich der Translokation von der Wurzel in den Spross bei den 4 Pflanzenarten nachgewiesen.  
Die errechneten Entzüge, die auch in den Feldversuchen in der Größenordnung bestätigt wurden, waren zu gering, um in einem überschaubaren Zeitraum eine wirkungsvolle Dekontamination zu erzielen.
- Mittels Rammkernsondierungen bis in eine Tiefe von 2 m konnte nachgewiesen werden, dass das über Staub auf die Bodenoberfläche gelangte HCH auch nach ca. 20 Jahren noch zu 86 % in der Ackerkrumme (0 - 25 cm) und zu 7,2 % im Unterboden (25 - 50 cm) vorhanden war und nur eine sehr geringe vertikale Migration stattfand.

Abschließend ist festzustellen, dass im Rahmen der Untersuchungen zwar eine Reihe wissenschaftlich interessanter Ergebnisse erzielt wurden, dass es aber nicht gelungen ist, eine praktikable Methode zur möglichst raschen Dekontamination von Ackerflächen zu entwickeln.

## 7 Summary

The analyses serve the purpose to develop a practicable procedure to decontaminate agricultural areas polluted by HCH.

Experiments were performed to determine possible ways of the degradation and to apprehend the whereabouts of decomposition products by using radioactive HCH. Different plant species were grown in pot experiments in order to achieve proficiency in the uptake, the translocation and ultimately the deprivation by plants.

On the one hand the field trials served to verify the detected deprivations (from the pot experiments) in field experiments and on the other hand to transfer the results concerning the effective HCH-degradation under anaerobic conditions to the outdoor environment. Finally Window Sampling was performed in order to proof possible displacements in lower ground layers.

The following results were achieved:

- A very effective degradation of HCH was accomplished in the laboratory through incubation of polluted soil in closed vessels while adding of reducing agents (zinc powder, iron powder, sodium sulphate and sodium dithionite). Unfortunately this procedure is impracticable under outdoor conditions due to high consumption of reducing agents (e.g. 20t zinc powder/ha)
- Creating anaerobic conditions and the addition of molasses and vinasse also showed satisfying results on the laboratory scale. This method seemed to be suitable under outdoor conditions. However, the results in the field were not comparable with the accomplished results in the laboratory.
- The test to prove the efficiency of added substrate showed that these are effectless. Also the addition of lime did not have an effect on the degradation of HCH.

- The investigation of degradation pathways by using radioactive HCH indicated a partial mineralization to CO<sub>2</sub>. The radioactivity was also proven in methane and in several fractions of humic matter.
- Different absorption rates and especially differentiation regarding the translocation from the root into the shoot were proven in four cultivated plants (through pot experiments). However, the calculated eliminations of the pot experiments, which were also verified in same dimensions in the field trials, were too low to lead to an efficient decontamination over a manageable time period.
- Creating of anaerobic conditions to induce a faster HCH-degradation were not realizable under outdoor weathering conditions.
- Window Sampling up to 2 m depth verified that HCH, which contaminated the surface of soil by dust, is present after 20 years to 86 % in the topsoil (0 – 25 cm) and only to 7.2 % in the subsoil (25 – 50 cm) so only an unimportant vertical migration took place.

Finally it has to be pointed out that these investigations indeed lead to several scientifically interesting results but unfortunately it was not possible to develop a practicable method to decontaminate agricultural areas.

## 8 Literaturverzeichnis

- ACKER, L., 1983: Vorkommen von alpha- und beta-HCH in pflanzlichen Lebensmitteln. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln; Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980, Verlag Chemie, Weinheim.
- ADRIAN, L., SZEWZYK, U. & H. GÖRISCH, 1998: Anaerobe Transformation von Trichlorbenzol. Workshop: Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB gemeinsam mit Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie VAAM Fachgruppe Umweltmikrobiologie, Stuttgart.
- AGTEREN, VAN M., H., KEUNING, SYTZE, JANSSEN, & B. DICK, 1998: Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds. Environment & chemistry Volume 2, Kluwer Academic publishers.
- ALEF, K., 1991: Methodenhandbuch Bodenmikrobiologie: Aktivitäten, Biomasse, Differenzierung. ecomed-Verlag, Landsberg/Lech.
- AMADORI, E., 1997: Handling the remainders of a former HCH-Plant. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI), 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.
- AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN UNION, 2004: Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG.
- AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN UNION, 2006: Verordnung (EG) Nr. 1195/2006 des Rates vom 18. Juli 2006 zur Änderung von Anhang IV der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe.
- ANONYMUS, 1988: BUNDESMINISTERIUM FÜR FORSCHUNG UND TECHNOLOGIE (Hrsg.); Untersuchung und Bewertung von In-situ-biotechnologischen Verfahren zur Sanierung des Bodens und des Untergrundes durch Abbau petrochemischer Altlasten und anderer organischer Umweltchemikalien - Untersuchung zur Erfassung des Standes der Technik der In-situ-Sanierungsverfahren von Altlasten und Ausblick auf zukünftige Entwicklung der Verfahren. Projektträger: Umweltbundesamt, Berlin.
- ANONYMUS, 1997: DEUTSCHES INSTITUT FÜR FERNSTUDIENFORSCHUNG an der Universität Tübingen (Hrsg.); Veränderungen von Böden durch anthropogene Einflüsse: Ein interdisziplinäres Studienbuch. Springer-Verlag. Berlin - Heidelberg - New York.
- ANONYMUS, 1998: BUND/LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT BODEN (Hrsg.); Landes-Bodenschutzgesetze zur Umsetzung des BBodSchG. TerraTech 6/1998, S. 34 – 44.
- ANONYMUS, 2001: Internationale Staatengemeinschaft: Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe.

- ANONYMUS, 2003: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz - Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern; Forschungsvorhaben im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7030.
- ANONYMUS, 2005: Umweltbundesamt: Bundesweite Übersicht zur Altlastenstatistik; veröffentlicht unter [http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/altlast/web1/deutsch/1\\_3.htm](http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/altlast/web1/deutsch/1_3.htm)
- BACHMANN, A., DE BRUIN, W., JUMELET, C., RIJNAARTS, H.H.M. & A.J.B. ZEHNDER, 1988: Aerobic Biomineralization of alpha- HCH in contaminated soil. Appl. Environ. Microbiol. 54(2), 548 - 554.
- BAKER, M.T., NELSON, R.M. & R.A. VAN DYKE, 1985: The formation of chlorbenzene and benzene by the reductive metabolism of lindane of rat liver microsomes. Arch. Biochem. Biophys. 236(2), 506 - 514.
- BARQUIN, M., 1999: Strategy and present status of R & D projects and infrastructures for solving the problem of HCH. IHOBE (Hrsg.), 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998, Proceedings S. 89 ff.
- BARTHOLOMÉ, E. (Hrsg.), 1972: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 24. Verlag Chemie, Weinheim.
- BAUMANN, K., ANGERER, J., LEHNERT, G. & H.L. BRASSOW, 1983: Chronische Belastung des Menschen mit Hexachlorcyclohexan. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980, Verlag Chemie, Weinheim.
- BECKMAN INSTRUMENTS, 1985: LS 1801, 3801, 5801 Liquid Scintillation Systems Operating Manual. Beckman Instruments, Fullerton, CA, USA.
- BEIT, I.O.D., WHEELLOCK, J.V. & D.E. COTTON, 1981: Factors involved in the dynamics of pesticides in soil - the effect of pesticide concentration on leachability and adsorption. Intern. J. Environ. Stud. 16, 181 - 187.
- BELAND, F.A., FARWELL, S.O., ROBOCJER, A.E. & R.D. GEER, 1976: Electrochemical reduction and anaerobic degradation of lindane. J. Agr. Food Chem. 24, 753 - 756.
- BEURSKENS, J.E.M., STAMS, A.J.M., ZEHNDER, A.J.B. & A. BACHMANN, 1991: Relative biochemical reactivity of three HCH Isomers. Ecotoxicol. Environ. Safety 21, 128 - 136.
- BGbl., 1986: AbfG – Abfallgesetz. Bundesgesetzblatt, Bonn, 27.08.1986, außer Kraft seit 10/1996.
- BGbl., 1992: Verordnung über die Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung). Bundesgesetzblatt, Bonn, 10.11.1992, zuletzt geändert am 23.07.2003.
- BGbl., 1994: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG). Bundesgesetzblatt, Bonn, 27.09.1994, zuletzt geändert am 19.07.2007.

BGBl., 1998: Neufassung des Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG). Bundesgesetzblatt, Bonn, zuletzt geändert am 05.03.2008.

BGBl., 1998: BBodSchG - Bundes-Bodenschutzgesetz, Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten. Bundesgesetzblatt, Bonn, 17.03.1998.

BGBl., 1999: Neufassung der Verordnung über Höchstmengen an Rückständen von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Düngemitteln und sonstigen Mitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen (Rückstands-Höchst-mengenverordnung - RHmV). Bundesgesetzblatt, Bonn, 21.10.1999, zuletzt geändert am 10.04.2008.

BIO-DATA, 1997: Standard Operating Procedure (SOP) 116: Bestimmung von Hexachlorcyclohexan-Isomeren in Böden. Hausverfahren der BIO-DATA GmbH in Linden.

BLOCK, A.M. & L.W. NEWLAND, 1975: Molecular orbital calculations for the isomers of 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyclohexane. KOIVISTOINEN, P. (Hrsg.): Pesticides, Environmental Quality und Safety. Supplement Volume III, 569 - 572. Georg Thieme Publishers, Stuttgart.

BLOCK, A.M., BHAJAN, W.R., ESTEVEZ, J. & L.W. NEWLAND, 1997: The electrochemical reduction model of anaerobic degradation of the gamma isomer of 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyclohexane. J. Water Pollut. Contr. Fed. 49, 857 – 859.

BLUME, H.P. & G. BRÜMMER, 1987: Prognose des Verhaltens von Pflanzenschutzmitteln in Böden mittels einfacher Feldmethoden. Landw. Forsch. 40, 41 – 50.

BLUME, H.P., LOOP, E.A. & L. REXILIUS, 1992: Kontamination von Böden – Pflanzenschutzmittel (Pestizide). In: H.P. Blume (Hrsg.): Handbuch des Bodenschutzes. Bodenökologie und -belastung. Vorbeugende und abwehrende Maßnahmen. 2. Auflage, Landsberg/Lech.

BÖCKLE, K. & P. WERNER, 1998: Biologische LCKW-Eliminierung auf Aktivkohle. Workshop: Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB gemeinsam mit Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie VAAM Fachgruppe Umweltmikrobiologie, Stuttgart.

BÖRNER, H., 1997: Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz. 7. Neubearb. Aufl., Ulmer-Verlag, Stuttgart.

BOLLAG, J.M., MYERS, C.J. & R.D. MINARD, 1992: Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. Sci Total Environ 123/124, 205 - 207.

BREURE, A.M., STERKENBURG, A., VOLKERING, F. & J.G. van ANDEL, 1992: Bioavailability as a rate-controlling step in soil decontamination processes. Reprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes vom 6 - 9.12.1992 in Karlsruhe, DECHEMA e.V. (Hrsg.), Frankfurt.

BRÜNE, H., 1979: HCH-Rückstände in Böden, Pflanzen und tierischen Produkten in einem Kontaminationsgebiet Südhessens. Landw. Forsch. 36, 73 – 83.

- BRUNS-NAGEL, D., DRZYGA, O., STEINBACH, K., GEMSA, D., von LÖW, E. & R. WINTERBERG, 1998: Metabolisierung und Humifizierung von TNT während eines anaerob/aerob Beetverfahrens. DECHEMA-Jahrestagung 1998 in Wiesbaden. Band I, 16. Jahrestagung der Biotechnologen, DECHEMA e.V. (Hrsg.), Frankfurt
- BUSER, H.R. & M.D. MÜLLER, 1995: Isomer and enantioselective degradation of HCH isomers in sewage sludge under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 29, 664 – 672.
- BÜSSER, T. & W.K. LUTZ, 1987: Stimulation of DANN synthesis in rat and mouse liver by various tumor promoters. *Carcinogenesis* 8, 1433 – 1437.
- CHESSELLS, M.J., HAWKER, D.W., CONNELL, D.W & I.A. PAPAJSIK, 1988: Factors influencing the distribution of lindane and isomers in soil of an agricultural environment. *Chemosphere* 17, 1741 – 1749.
- CLARIUS, T.; 1998: Untersuchungen zur Dekontamination 1,2,3,4,5,6-HCH-belasteter Feststoffe. Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- COOPER, T.G., 1981: Biochemische Arbeitsmethoden. Verlag Walter de Gruyter, Berlin.
- DE BRUIN, J., 1979: Reduction of chlordane, DDT, heptachlor, hexachlorobenzene and hexachlorocyclohexane isomers contained in effluents taking into account the best technical means available. Final report prepared for the European Communities Environment and Consumer Protection Service, Contract No. ENV/223/74-E REV.2, Amsterdam.
- DE MARCH, B.G.E., DE WIT, C.A. & D.C.G. MUIR, 1998: AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues; Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP), Oslo, 183 – 373.
- DECHEMA, 1989: Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.: BEHRENS, D. & J. WIESNER); Stoffe in Altlasten: ausgewählte Daten zu chemischen Elementen und Verbindungen. Zusammengestellt für die DECHEMA-Arbeitsgruppe "Bewertung von kontaminierten Standorten", Frankfurt a.M..
- DECHEMA, 1995: Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.: KREYSA, G. & J. WIESNER.); Biologische Testmethoden für Böden. Adhoc-Arbeitsgruppe "Methoden zur Toxikologischen/Ökotoxikologischen Bewertung von Böden", Frankfurt a.M..
- DEMOZAY, D. & G. MARECHAL, 1973: Physikalisch-chemische Eigenschaften. In: Ulmann, E. (Hrsg.): Lindan - Monographie eines insektiziden Wirkstoffs, Verlag K. Schillinger, Freiburg, 15 – 22.
- DFG, 1982: DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.) Senatskommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel: Ursachen, Situation und Bewertung. Hexachlorcyclohexan - Kontamination - Ursachen, Situation und Bewertung. Boldt-Verlag, Boppard.
- DFG, 1987: DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.): Bioakkumulation in Nahrungsketten: Zur Problematik der Akkumulation von Umweltchemikalien in aquatischen Systemen. Ergebnisse aus dem Schwerpunktprogramm "Nahrungskettenprobleme". VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

DFG, 1991a: DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.): Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Band I. 11. Lieferung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

DFG, 1991b: DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.): Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Band II, Teil 1, Spezielle Methoden für Rückstände einzelner Wirkstoffe. 11. Lieferung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

DFG, 1991c: DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.): Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Band III, Teil 2, Sammelmethoden für Rückstände in festen Matrices und Wasser, Register. 11. Lieferung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

DFG, 1994: DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.): Ökotoxikologie von Pflanzenschutzmitteln. Sachstandsbericht. Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen der Landwirtschaft. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

DIN 18123, 1996: Baugrund: Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung. Beuth-Verlag, Berlin, Wien, Zürich.

DIN 19737 (Entwurf): Bodenbeschaffenheit - Laborverfahren zur Bestimmung der mikrobiellen Bodenatmung. Beuth Verlag, Berlin.

DIN 38414 Teil 2, 1985: Bestimmung des Wassergehaltes bzw. der Trockensubstanz. In: Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (S2). 15. Lieferung. Beuth-Verlag, Berlin und Verlag Chemie, Weinheim.

DIN 38414 Teil 3, 1985: Schlamm und Sedimente: Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes. In: Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (S3). 15. Lieferung. Beuth-Verlag, Berlin und Verlag Chemie, Weinheim.

DIN 38414 Teil 8, 1985: Schlamm und Sedimente. Bestimmung des Faulverhaltens. In: Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (S8). 15. Lieferung. Beuth-Verlag, Berlin und Verlag Chemie, Weinheim.

DOELMAN, P., HAANSTRA, L., DE RUITER, E. & J. SLANGE, 1985: Rate of microbial degradation of high concentrations of alpha-Hexachlorcyclohexan in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Chemosphere* 14, 565 – 570.

DOELMAN, P., HAANSTRA, L. & A. VOS, 1988: Microbial degradation by the autochthonous soil population of alpha- and beta HCH under anaerobic field conditions in temperate regions. *Chemosphere* 17, 481 – 487.

DOELMAN, P., HAANSTRA, L. & A. VOS, 1988: Microbial sanitation of soil with alpha and beta HCH under aerobic glasshouse conditions. *Chemosphere* 17, 489 – 492.

DOELMAN, P., HAANSTRA, L. & A. VOS, 1990: Decomposition of alpha- und beta-HCH in soil under field conditions in temperate climate. *Soil Biol. Biochem.* 22(5), 629 – 634.

DOMSCH, K.H., 1992: Pestizide im Boden: mikrobieller Abbau und Nebenwirkungen auf Mikroorganismen. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

DOTT, W., 1992: Pre-Investigations of biological decontamination potential assessment. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für

- Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.
- DOTT, W., 1992: Übersicht über die mikrobiologische Analytik von Böden. Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden" / DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..
- DREWS, F.E., 1993: Untersuchungen zur Bestimmung der Pflanzenschutzmittel Lindan und Trifluralin in Rapssamen - Vergleich verschiedener Extraktions- und Reinigungsmethoden. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, Marburg.
- EHRENSBERGER, C.W., 1992: Verlagerung von Lindan in Wald- und Ackerboden - Eine Lysimeterstudie -; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie.
- EICHLER, D., 1983: Biotisches und abiotisches Ab- und Umbauverhalten einschließlich Isomerisierung (Pflanze). Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- EICHLER, D., 1983: Physikochemische Eigenschaften, Verhalten und Analytik der HCH-Isomeren. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- EICHLER, D., 1983: Vorkommen von HCH-Isomeren in der Bevölkerung verschiedener Länder. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- ENGST, R., MACHOLZ, R.M. & M. KUJAWA, 1977: Recent state of lindane metabolism. Res. Rev. 68, 59 – 90.
- ENGST, R., MACHOLZ, R.M. & M. KUJAWA, 1978: Confirmations of the degradation scheme of gamma-Hexachlorcyclohexane. Nahrung 22, K 29.
- ENGST, R., MACHOLZ, R.M. & M. KUJAWA, 1979: Recent state of lindane metabolism - Part II. Res. Rev. 72, 71 – 95.
- ENGST, R., FRITSCH, W., KNOLL, R., STRAUBE, G., MACHOLZ, R.M. & M. KUJAWA, 1979: Interim results of studies of microbial isomerization of gamma-hexachlorcyclohexane. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 22, 699.
- EPA, 1979: Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Volume I, US-EPA Rpt. EPA-440/4-79-029b. Washington DC.

ERNST, W., 1983: Hexachlorcyclohexan im marinen Bereich. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.

ESCHENBACH, A., MAHRO, B. & R. WIENBERG, 1998: Langzeitstabilität und Remobilisierung von nichtextrahierbaren <sup>14</sup>C-PAK-Rückständen unter ökologischen Streßbedingungen in kontaminierten Böden. DECHEMA-Jahrestagung 1998 in Wiesbaden. Band I, 16. Jahrestagung der Biotechnologen, DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.), Frankfurt.

FAIRWEATHER, J.A., 1997: Experiences with decontamination of soil with HCH. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.

FALBE, J. & M. REGITZ (Hrsg.), 1995: Römpf Chemie Lexikon A - Z; 9. korr. u. verbess. Auflage. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York.

FAUSTZAHLEN, 1983: Faustzahlen für Landwirtschaft und Gartenbau. 10. Aufl., Ruhr-Stickstoff AG (Hrsg.). Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster-Hiltrup.

FEIDIEKER, D., KHOURY, N., KÄMPFER, P. & W. DOTT, 1992: Biodegradation of different chlorobenzenes and hexachlorocyclohexanes by mixedbacterial cultures; Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe, DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes

FEIDIEKER, D., 1993: Untersuchungen zur mikrobiologischen Sanierbarkeit eines mit Chlorkohlenwasserstoffen kontaminierten Industriestandortes. Dissertation der Technischen Universität Berlin, Fachgebiet Hygiene und dem Institut für Hygiene der Freien Universität Berlin.

FEIDIEKER, D., KÄMPFER, P. & W. DOTT, 1994: Microbiological and chemical evaluation of a site contaminated with chlorinated aromatic compounds and hexachlorocyclohexanes. FEMS Microbiology Ecology 15 (1994), 265 – 278.

FEIDIEKER, D., KÄMPFER, P. & W. DOTT, 1995: Field-scale investigations on the biodegradation of chlorinated aromatic compounds and HCH in the subsurface environment. Journal of Contaminant Hydrology 19 (1995), 145 – 169.

FIESELER, Ch., GELLER, A., GLIED, B., JOHNE, S., KOHLER, H.-P., KÖHLER, H., NAUMANN, C., NOLL, B. & H. RASCHKE, 1997: Biologischer Abbau von chlorierten Aromaten in Feststoffen. altlasten spektrum 1/97, 9 – 14.

FIESLER, Ch., NOLL, B. & H. KÖHLER, 1992: Biological degradation of environmental contaminants in mixed contaminated soil. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und

EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.

FISCHER, R., 1990: Globales Verteilungsverhalten und biologischer Abbau schwerflüchtiger Organochlorverbindungen.

FRAHNE, D., BLUM, Th., FISCHER, D., HUEGE, Ch., KUTTLER, B., SCHLEGEL, Th. & C. SCHMIDT, 1997: Einfache ökotoxikologische Untersuchungen zur Charakterisierung der Umweltbelastung - Annäherungen an eine In-situ-Umweltmeßtechnik. KNORR, Ch. & Th. von SCHELL (Hrsg.): Mikrobieller Schadstoffabbau - Ein interdisziplinärer Ansatz. Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden.

FRIESEL, P., STOCK, R., AHLSDORF, B., von KUNOWSKI, J., STEINER, B. & G. MILDE, 1987: Untersuchung auf Grundwasserkontamination durch Pflanzenbehandlungsmittel. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Forschungsbericht 102 04 325. UBA-FB 86-073, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

FU, H., QUAN, X., LIU, Z. & S. CHEN, 2004: Photoinduced Transformation of  $\gamma$ -HCH in the Presence of Dissolved Organic Matter and Enhanced Photoreactive Activity of Humate-Coated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Langmuir*, 20, 4867 – 4873.

GALVAN LOPEZ, V., 1999: HCH and lindane: Differences and similarities. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 55 ff..

GRATHWOHL, P., 1997: Auswirkung der Lösungs- und Desorptionskinetik auf die Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe. KNORR, Ch. & Th. von SCHELL (Hrsg.): Mikrobieller Schadstoffabbau - Ein interdisziplinärer Ansatz. Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 15 ff..

GROOT, de H.N., 1997: Decontamination of HCH and mercury contaminated soil using extractive soil washing techniques. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.

GUENZI, W.D. & W.E. BEARD, 1975: Soil environmental factors affecting organochlorinated pesticides persistence. In: KOIVISTOINEN, P. (Hrsg.): Pesticides, Environmental Quality und safety Supplement Volume III. Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 214 – 221.

GÜNTHER, N., JANK, M. & S. WIEß, 1998: Möglichkeiten und Grenzen des aeroben biologischen Abbaus von chlorierten Aromaten. DECHEMA-Jahrestagung 1998 in Wiesbaden, Band I. 16. Jahrestagung der Biotechnologen, DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.), Frankfurt.

GÜNTHER, Th. & W. FRITSCHKE, 1996: Phytoremediation - Förderung der Schadstoffeliminierung aus Böden durch Mikroben-Pflanzen-Interaktionen. DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.): In-situ-Sanierung von Böden, Resümee und Beiträge des 11. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz, Frankfurt a.M..

HABERER, K., NORMANN, S. & M. SCHMITZ, 1988: Pflanzenschutzmittel aus der Sicht der öffentlichen Wasserversorgung - Teil 1: Vielfalt der Eigenschaften, Anwendungen und des Verhaltens von Pflanzenschutzmittel in Boden und

Wasser. Wasser Boden 4, 177 – 183.

HABERER, K., NORMANN, S. & M. SCHMITZ, 1988: Pflanzenschutzmittel aus der Sicht der öffentlichen Wasserversorgung - Teil 2: Gefährdung von Gewässern und Trinkwasser durch Pflanzenschutzmittel. Wasser Boden 5, 258 – 264.

HAIDER, K., 1983: Abbau- und Umwandlung von gamma-HCH und anderen HCH-Isomeren durch Bodenmikroorganismen. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.

HAIDER, K., 1996: Biochemie des Bodens. Enke Verlag, Stuttgart.

HAIDER, K., 1998: Structure and Stabilization Processes of Natural Organic Matter in Soils. UMWELTBUNDESAMT FACHGEBIET III 3.6 Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung (PT AWAS) (Hrsg.), Berlin.

HAMAKER, J.W. & J.M. THOMPSON, 1972: Adsorption. In: GORING, C.A.I. & J.W. HAMAKER (Hrsg.): Organic chemicals in the soil environment. Vol. 1. Marcel Dekker, Inc., New York.

HANERT, H.H., 1992: Praxisadäquate Laboruntersuchungen und Transfer in die ökologische Verfahrenstechnik bei der mikrobiologischen Bodensanierung. Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden". DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..

HAPKE, H.-J., 1983: Gesundheitliche Bedeutung der HCH-Rückstände. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.

HARDMAN, D.J., 1991: Biotransformation of halogenated compounds. Crit. Rev. in Biotech 11, 1 – 40.

HASSALL, W. & A. Kenneth, 1990: The biochemistry and uses of pesticides - structure, metabolism, mode of action and uses in crop Protection. 2. Aufl.. VCH Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

HASSELT, van H.J., COSTERUS, A. & W.H. RULKENS, 1999: Developments and operating experience in soil cleaning: Thermal treatment of soils contaminated with HCHs and solvent extraction of soil contaminated with HCHs. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> International HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 131 ff..

HAUG, G., SCHUHMAN, G. & G. FISCHBECK (Hrsg.): Pflanzenproduktion im Wandel. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.

HEINISCH, E., KLEIN, S., KETTRUP, A., SCHAFFER, P., LÖRINCI, G. & C. STEINBERG, 1991: Ökologisch-chemische Untersuchungen zur Erfassung des Umweltzustandes in den 5 neuen Bundesländern, Bd. 2: Die Isomere des Hexachlorcyclohexans. GSF-Bericht 36/91.

- HEINISCH, E., 1992: Umweltbelastung in Ostdeutschland - Fallbeispiele: chlorierte Kohlenwasserstoffe. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt.
- HEINISCH, K. & J. WENZEL-KLEIN (Hrsg.), 1993: Schadstoffatlas Osteuropa: ökologisch-chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe in Ost-Mitteleuropa. ecomed-Verlag, Landsberg / Lech.
- HEINISCH, E., KETTRUP, A. & S. WENZEL-KLEIN, 1993: DDT/Lindan - Masseneinsätze in der DDR: Ökochemisch-ökotoxikologische Folgen. In: Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung H. 5, 277 – 280.
- HEINRICH, K. & E. SCHULZ, 1994: Aufnahme ausgewählter Organochlorpestizide aus einem hochbelasteten Auenboden des Industriegebietes Bitterfeld durch Nutzpflanzen in einem Gefäßversuch.
- HEINRICH, S., 1994: Untersuchungen zur Eliminierung von Hexachlorcyclohexan durch adoptierte Mikroorganismen-Mischkulturen unter aeroben und fakultativ anaeroben Bedingungen. Shaker-Verlag, Aachen.
- HERBST, M., 1983: Toxizität von gamma-HCH (Lindan). Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- HERRE, A., KÄSTNER, M. & W. FRITSCHKE, 1998: Vollständige Bilanzierung des mikrobiellen Abbaus und der Rückstandsbildung von <sup>14</sup>C-Trinitrotoluol (TNT) im Boden. DECHEMA-Jahrestagung 1998 in Wiesbaden, Band I. 16. Jahrestagung der Biotechnologen. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.), Frankfurt.
- HERRMANN, R. et al., 1986: Vergleichende Untersuchungen zur Mobilität von organischen Umweltchemikalien in und zwischen verschiedenen Kompartimenten eines Ökosystems. Umweltbundesamt (Hrsg.): Umweltforschungsplan des Bundesministers des Inneren, Forschungsbericht 106 04 023.
- HERZEL, F., 1971: Über das Verhalten einiger persistenter Insektizide im Boden. Bundesgesundheitsblatt 3, 23 – 29.
- HESS. MINISTER FÜR ARBEIT UND SOZIALES, 1985: Feststellung polychlorierter Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD) in den HCH-Kontaminationen im Bereich der Werke Darmstadt und Gernsheim der Firma Merck. Wiesbaden.
- HEYN, J.H., UHRIG, H. & H. BRÜNE, 1980: Ergebnisse von Gefäßversuchen mit unterschiedlich HCH-kontaminierten Böden und verschiedenen Pflanzenarten. Landw. Forsch. 37, 653 – 665.
- HINTERBERGER, J., 1998: EXPO 2000-Projekt Munster: Tagung "Sanierung kontaminierter Böden". TerraTech 6/1998, 12.
- HOFFMANN, A., 1983: Toxizität von alpha- und beta-HCH. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.

- HOLLIGER, C. & B. SCHINK, 1997: Anaerober Abbau organischer Schadstoffe. , In: KNORR, Ch. & Th. von SCHELL (Hrsg.): Mikrobieller Schadstoffabbau - Ein interdisziplinärer Ansatz. Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden.
- HÖRNIG, J., 1997: Untersuchungen zum biologischen Abbau von Hexachlorcyclohexan. Altlasten Spektrum (6), H.3, 115 – 119.
- HULPKE, H., MÜLLER-EISEN, U. & H. NEUMAIER, 1997: Maßstäbe für die Altlastensanierung. XXI altlasten spektrum, 4 – 6.
- HUNTJENS, J.L.M., BROUWER, W., GROBBEN, K., JANSMA, O., SCHEFFER, F. & A.J.B. ZEHNDER, 1988: Biologischer Abbau von alpha-Hexachlorcyclohexan durch ein aus belastetem Boden isoliertes Bakterium. BMFT & Umweltbundesamt (Hrsg.): Altlastensanierung '88 Zweiter Internationaler TNO/BMFT-Kongreß über Altlastensanierung Bd. 1.
- HUUB, H., RIJNAARTS, M., BACHMANN, A. JUMELET, J.C. & A.J.B. ZEHNDER: Effect of desorption and intra-particle mass transfer on the aerobic biomineralization of alpha-hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil. Posterbeitrag Nr. 1.
- INDUSTRIEVERBAND AGRAR (Hrsg.), 1990: Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln: physikalisch-chemische und toxikologische Daten. 2. Neubearb. Auflage. BLV Verlagsgesellschaft mbH, München, Wien, Zürich.
- IRIS: INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). IRIS ist eine toxi-kologi-sche Datenbank der NLM, der National Library of Medicine. Sie informiert über die Toxizität und Cancerogenität von ca. 500 chemischen Substanzen.  
(<http://www.epa.gov/iris/search.htm>)
- ISO: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, Genf 1993; deutsche Fassung: DIN V ENV 13005 :1999: "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen".
- JENSEN, A.A., 1983: Chemical contaminants in human milk. Res. Rev. 89, 1 – 128.
- KALTWANG, J.: Altlasten- und Verdachtsflächenuntersuchungen: Empfehlungen zur Bodenprobenahme. XXI Altlasten, 27 – 29.
- KAMPE, W., 1979: Kausalzusammenhänge von Gehalten an Isomeren des Hexachlorcyclohexan in Milch, Futtermitteln, Böden und Wasser aus dem Umfeld von Emittenten. Landw. Forsch., Sonderheft 36, 84 – 97.
- KAMPE, W., 1983: Vorkommen von Hexachlorcyclohexan im Boden. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- KÄMPFER, P., BECKER, P.M. & W. DOTT, 1990: Untersuchungen zur Veränderung der mikrobiellen Lebensgemeinschaften beim Einsatz mikrobiologischer in-situ Sanierungsverfahren. BMFT & Umweltbundesamt (Hrsg.): Altlastensanierung '90 Dritter Internationaler TNO/BMFT-Kongreß über Altlastensanierung Bd. 1.

- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S. & T.A. SCOTT, 1979: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res* 13, 241 – 248.
- KÄSTNER, M., 1992: Praktische Erfahrungen mit der mikrobiologischen Bodensanierung - on-site Verfahren. *Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden"*. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..
- KAWAHARA, T., 1972: Studies of organochlorine compound residues in crops and soil. Part 20. - Disappearance of BHC isomers in water. *Bull. Agr. Chem. Inspect. Stn.* 12, 49 – 51.
- KEMPTER, G. & A. JUMAR, 1991: *Chemie - organischer Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. 4. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- KIPER, M., 1986: Voruntersuchungen zur Gewinnung von Grundwasserproben aus Bereichen potentieller Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. MILDE, G. & R. LESCHBER (Hrsg.): *Boden- und Grundwasserschutz*, Schriftenreihe Verein WaBoLu 64. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York, 85 – 96.
- KLEIN, J., 1992: Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung. *DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz, 2. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises "Umweltbiotechnologie - Boden" Ad-hoc-Arbeitsgruppe "Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung"*. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.), Frankfurt a.M..
- KLEIN, J., 1996: Resümee und 5. Bericht des DECHEMA-IAK "Umweltbiotechnologie - Boden". DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.): *In-situ-Sanierung von Böden, Resümee und Beiträge des 11. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz*, Frankfurt a.M..
- KNACKMUSS, H.-J., 1992: Chemische Strukturen und biologische Abbaubarkeit. *Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden"*. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..
- KNACKMUSS, H.-J., 1992: Potentials and limitations of microbes to degrade xenobiotics. Preprints, *International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe*. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.

- KNACKMUSS, H.-J., 1998: Mechanismen der biologischen Persistenz von chlorierten Kohlenwasserstoffen. Workshop: Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB gemeinsam mit Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie VAAM Fachgruppe Umweltmikrobiologie, Stuttgart.
- KNOPP, L., 1998: Altlastenregelungen im neuen Bundes-Bodenschutzgesetz. Nachr. Chem. Tech. Lab. 46 Nr. 12, 1163 – 1166.
- KOLB, K., 1997: Vorstellung der verschiedenen Bodenbehandlungsverfahren. XXI altlasten, 13 – 15.
- KÖNIG, W. & K.-P. FEHLAU, 1998: Bundes-Bodenschutzgesetz und Folgerungen - Vereinheitlichung der Rechtsgrundlagen für Bodenschutz und Altlastensanierung; Umwelt Bd. 28, Nr.11/12, S. 10 - 12
- KOPPE, S. & J. PRANTNER, 1999: Grundwasserreinigungsanlage zur Sanierung eines DDT- und CKW-Schadens an einem Industriestandort 9.600 kubikmeter Reinigungsleistung/Tag. altlasten spektrum 1/99, 47.
- KORTE, F., 1983: Verhalten von HCH-Isomeren im Boden. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- KORTE, F., 1992: Lehrbuch der ökologischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York.
- KOSS, G., MANNHEIM, W. & W. KORANSKY, 1983: Zur Isomerisierung von Hexachlorcyclohexan in Bakterienkulturen. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- KREUK, de J.F., 1999: The biodegradation of hexachlorocyclohexane isomers. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 341 ff..
- KRISOR, K., 1982: Wasserreinhaltung - Neue Arbeiten zur Definierung der schwarzen Liste wassergefährdender Stoffe. Umwelt 4, 234 – 235.
- KUBÁTOVÁ, A., LAGADEC, A.J.M. & S.B. HAWTHORNE, 2002: Dechlorination of Lindane, Dieldrin, Tetrachloroethane, Trichloroethene, and PVC in Subcritical Water. Environ. Sci. Technol. 36, 1337 – 1343.
- KUNZ, P., CARLI, A. & Th. MÜLLER, 1992: Entwicklung eines Perkolatorkonzepts zur Untersuchung der Sanierbarkeit von Böden. Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz am 27. Und 28. Februar 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden". DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..
- KUSSMAUL, H. & J. BORNEFF, 1983: Vorkommen von Hexachlorcyclohexan im Wasser. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kollo-

- quien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- LAMPE, V., NEEF, U. & G. VILLWOCK, 1995: Untersuchungen zum Gefährdungspotential einer Schadstoffablagerung der chemischen Industrie in der Region Bitterfeld. In: Altlasten Spektrum 4/1995, H.3, 138 – 147.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (Hrsg.), 1991: Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung. Materialien zur Altlastenbearbeitung, Bd. 7.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG ZENTRALER FACHDIENST WASSER - BODEN - ABFALL - ALTLASTEN (Hrsg.), 1993: Stoffbericht Hexachlorcyclohexan (HCH), Karlsruhe.
- LANDESAUSSCHUSS FÜR LANDWIRTSCHAFTLICHE FORSCHUNG, ERZIEHUNG UND WIRTSCHAFTSBERATUNG beim Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, 1989: Organische Schadstoffe im System Pflanze-Boden. Forschung und Beratung. Wissenschaftliche Berichte über Land- und Ernährungswirtschaft in NRW, Reihe C, Heft 46.
- LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (LUA NRW) (Hrsg.), 1997: Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz Band 4 - Gefäßversuche zum mikrobiellen Abbau von PAK (polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen) in belasteten Böden. Landwirtschaftsverlag, Münster.
- LEBER, G., 1983: Historische Entwicklung, Herstellung und Anwendung von HCH und Lindan. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- LEHMANN, J., KLIMANEK, E.M. & E. SCHULTZ, 1999: Investigations on remediation of soils in a riverine area polluted with beta-HCH and its herbage plant uptake. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 111 ff..
- LEWICKI, W. (Hrsg.), 1995: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. 1. Ergänzungsband. AgriMedia GmbH, Holm.
- LIERE, van H.C., PIJLS, C.G.J.M., SCHRAA, G. & H.H.M. RIJNAARTS, 1999: Combined intrinsic and stimulated insitu biodegradation of the recalcitrant chlorinated compound hexachlorocyclohexane (HCH) in polluted soil and groundwater. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 105 ff..
- LIESER, K.H., 1980: Einführung in die Kernchemie. 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim.
- LIPHARD, K.G., 1992: Analysis of organic contaminants in soil - How reliable are data?. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.

LÖFFLER, F. & J. TIEDJE, 1998: Remediation of Chlorinated Solvents at the Bachman Road Site Using Innovative Technologies. Workshop: Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB gemeinsam mit Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie VAAM Fachgruppe Umweltmikrobiologie, Stuttgart.

LORENZL, H., 1997: The Eltrondec - Beam Treatment system for destroying HCH. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.

LOTTER, S., STEGMANN, R. & J. HEERENKLAGE, 1992: Kohlenstoffbilanzen zur Beurteilung mikrobiologischer Sanierungsverfahren. Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden". DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..

LUDWICKI, J.K., GORALCZYK, K. & K. CZAJA, 1997: HCH isomers in human tissues in Poland. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.

MA, J., DAGGUPATY, S., HARNER, T. & Y. LI, 2003: Impacts of Lindane Usage in the Canadian Prairies on the Great Lakes Ecosystem. 1. Coupled Atmospheric Transport Model and Modeled Concentrations in Air and Soil. Environ. Sci. Technol. 37, 3774 – 3781.

MAC RAE, I.C., YAMAYA, Y. & T. YOSHIDA, 1984: Persistence of hexachlorocyclohexane isomers in soil suspensions. Soil Biol. Biochem. 16, 285 – 286.

MACHOLZ, R. & M. KUJAWA, 1985: Recent state of Lindane metabolism - Part III. Res. Rev. 94, 119 – 149.

MACHOLZ, R., 1982: Hexachlorocyclohexan-Isomere in der Umwelt: Ursachen für die selektive Kumulation von Isomeren. Nahrung 26, 747 – 757.

MALEK, M.A., RAHMAN, M.M. & M.R. AMIN, 1997: Stability of [<sup>14</sup>C]Lindane, [<sup>14</sup>C]Chlorpyrifos, and Coumaphos in Model Cattle Dip. J. Agric. Food Chem. 45, 3279 – 3282.

MARKERT, B., 1994: Biomonitoring - quo vadis. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 6, 145 – 149.

MARQUARD, R. & E. KROTH, 2001 u. 2002: Anbau und Qualitätsanforderungen ausgewählter Arzneipflanzen. Bd. 1 und 2, Agrimedia Verlag, Bergen/Dumme.

MARQUARD, R. & SCHNEIDER, M., 1999: Zur Cadmiumproblematik im Arzneipflanzenumbau. Tagungsband der Fachtagung „Arznei- und Gewürzpflanzen“ 1998 in Gießen. Fachverlag Köhler, Gießen.

MCRAE, I.C., RAGHU, K. & T.F. CASTRO, 1967: Persistence and biodegradation of four common isomers of benzene hexachloride in submerged soils. J. Agr. Food Chem. 15(5), 911 – 914.

- MEUSEL, W. & St. HEINRICH, 1994: Untersuchungen zur biologischen Reinigung von mit Hexachlorcyclohexan (HCH) belasteten Wässern - Grundlagen und vorbereitende Arbeiten. *Korrespondenz Abwasser* 2/94, 41. Jahrgang, 268 – 276.
- Meyers großes Taschenlexikon, 1992, 4., vollständig überarbeitete Auflage. B.I.-Taschenbuchverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich.
- MIDDELDORP, P.J.M., EEKERT, van M.H.A., SCHRAA, G. & F.J.M. STAMS, 1999: Microbiology of the reductive dechlorination of HCH isomers in polluted soil. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 101 ff..
- MIDDELDORP, P.J.M., JASPERS, M., ZEHNDER, A.J.B. & G. SCHRAA, 1996: Bio-transformation of alpha-, beta-, gamma- und delta-HCH under Methanogenic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 20, 2345 – 2349.
- MUCKENHEIM, T., GROENEWEG, J., WEBB, L. & M. ROBERTZ, 1998: Bestimmung der Bodenatmung bei unterschiedlichen Bodenmaterialien mittels BOD/BSB-Sensor. DECHEMA-Jahrestagung 1998 in Wiesbaden. Band II, Fachtreffen Umwelttechnik, Sicherheitstechnik, Industrielle Katalyse, Membrantechnik, Vergasung und Verbrennung von Abfällen und fossilen Brennstoffen, Reaktionstechnik, Innovative Trenntechnik: Zeolithe, GVC-Vortragsreihe Kristallisation / Fällung / Flockung / Fest-Flüssig-Trennung, Sonderveranstaltung Patente. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.), Frankfurt.
- MÜLLER, R. & F. LINGENS, 1988: Der mikrobielle Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen. *gwf Wasser/Abwasser* 129, 1 – 6.
- NÄVEKE, R. & K.P. TEPPER, 1979: Einführung in die mikrobiologischen Arbeitsmethoden mit Praktikumsaufgaben. Gustav-Fischer-Verlag, Stuttgart, New York.
- NIEßEN, R., 1987: Photoabbau von Pentachlorphenol und Lindan in wässrigem Milieu. Diplomarbeit, Bayreuth, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie.
- ÖHLINGER, R., 1993: Bestimmung der maximalen Wasserkapazität. In: SCHINNER, F., ÖHLINGER, R., KANDELER, E. & R. MARGESIN (Hrsg.). *Bodenbiologische Arbeitsmethoden*, 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin.
- OKEKE, B.C., SIDDIQUE, T., ARBESTAIN, M.C. & W.T. FRANKENBERGER, 2002: Biodegradation of  $\gamma$ -Hexachlorocyclohexane (Lindane) and  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane in Water and a Soil Slurry by a *Pandora* Species. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2548 – 2555.
- OOMEN, A.G., SIPS, A.J.A.M., GROTEN, J.P., SIJM, D.T.H.M. & J. TOLLS, 2000: Mobilization of PCBs and Lindane from Soil during in Vitro Digestion and Their Distribution among Bile Salt Micelles and Proteins of Human Digestive Fluid and the Soil. *Environ. Sci. Technol.* 34, 297 – 303.
- OTTOW, J.C.G., 1990: Bedeutung des Abbaus chemisch-organischer Stoffe in Böden. *Nachr Chem Tech Lab* 38, 93 – 99.
- OTTOW, J.C.G., 1982: Pestizide - Belastbarkeit, Selbstreinigungsvermögen und Fruchtbarkeit von Böden. *Landw. Forsch.* 35, 238 – 256.

PARLAR, H. & D. ANGERHÖFER, 1995: Chemische Ökotoxikologie. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin.

PENNERSTORFER, Ch., BAUER, E., HOLUBAR, P., PLAS, Ch. & R. BRAUN, 1992: Beurteilung mikrobiologischer Bodenkontaminationsverfahren. Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden". DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..

PERRY, A.S., YAMAMOTO, I., ISHAAYA, I. & R.Y. PERRY, 1998: Insecticides in Agriculture and Environment - Retrospects and Prospects. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

PERSSON, I. & B. HAHN-HÄGERDAL, 1992: The influence of the temperature on the regulation of the metabolism in hydrocarbon degrading microorganisms. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.

PFLUGMACHER, J., 1992: Struktur-Aktivitätsbeziehung (QSAR). UWSF Z. Umweltchem. Ökotox. 4, 77 – 81.

PLATEN, H., 2000: Validierung des OxiTop®-Control-Messsystems zur Bestimmung der Atmungsaktivität in Böden und anderen Feststoffen. In: Biologische Abbaubarkeit: Bestimmung durch vereinfachte manometrische Meßmethoden. WTW, Weilheim.

PLATEN, H. & S. BAUER, 1996: Entwicklung der Bodenatmung in einem Ackerboden nach Kontamination mit Diesel im Laborversuch. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V.(Hrsg.): In-situ-Sanierung von Böden, Resümee und Beiträge des 11. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz, Frankfurt a.M..

PLATEN, H. & I. SOMMER, 1997: Bestimmung der Atmungsaktivität von Böden. Terratech 3/1997, 23 – 25.

PORTIG, J. & H.W. VOHLAND, 1983: Neuropharmakologische und neurotoxische Wirkungen von Hexachlorcyclohexan. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.

PRUIJN, M. & E. GROENENDIJK, 1999: Full-scale soil washing of HCH contaminated soil. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 159 ff..

QUENSEN, J.F., TIEDJE, J.M., BOYD, S.A., GIESY, J., MORA, M., ENKE, C., LOPSHIRE, R., CRAWFORD, R. & D. TILLITT, 1992: Evaluation of the suitability of reductive dechlorination for the bioremediation of PCB-contaminated soils and sediments. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.

REINEKE, W. & M. SCHLÖMANN, 1997: Grundlegende Aspekte des bakteriellen Abbaus von Chloraromaten. In: KNORR, Ch., SCHELL, von Th. (Hrsg.): Mikrobieller Schadstoffabbau - Ein interdisziplinärer Ansatz. Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden.

REINEKE, W., 1998: Mikrobieller Abbau von Chloraromaten: Ortho- und Meta-Weg. Workshop: Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB gemeinsam mit Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie VAAM Fachgruppe Umweltmikrobiologie, Stuttgart.

REINEKE, W., 1989: Der Abbau von chlorierten Aromaten durch Bakterien: Biochemie, Stammentwicklung und Einsatz zur Boden- und Abwasserbehandlung. Forum Mikrobiologie 9, 402 – 411.

RICHTER, S. & A. DETZEL, 1999: Minderung des Umwelteintrags von persistenten organischen Schadstoffen (POPs). Entsorgungs Praxis 3/99.

RIJNAARTS, H., NORDE, W., LYKLEMA, J. & A.J.B. ZEHNDER, 1992: Effect of substrate adsorption and microbial adhesion on bacterial growth and activity. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.

RIJNAARTS, H.H.M., BACHMANN, A., JUMELET, J.C. & A.J.B. ZEHNDER, 1992: Effect of desorption and intra-particle mass transfer on the aerobic biomineralization of alpha-hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil. Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des Interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden". DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..

RIPPEN, G., 1984: Handbuch der Umweltchemikalien, Bd. 4. Ecomed-Verlag, Landsberg.

ROBERTZ, M., ECKL, S., MUCKENHEIM, T. & L. WEBB, 1998: Kostengünstige Methode zur Bestimmung der Bodenatmung belasteter und unbelasteter Böden. DECHEMA-Jahrestagung 1998 in Wiesbaden, Band II. Fachtreffen Umwelttechnik, Sicherheitstechnik, Industrielle Katalyse, Membrantechnik, Vergasung und Verbrennung von Abfällen und fossilen Brennstoffen, Reaktionstechnik, Innovative Trenntechnik: Zeolithe, GVC-Vortragsreihe Kristallisation / Fällung / Flockung / Fest-Flüssig-Trennung, Sonderveranstaltung Patente. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.), Frankfurt.

RÖMPP, 1995: Chemie Lexikon – CD Version 1.0. Insektizide, Lindan. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York.

RULKENS, W., WREE, van H. & L. URLINGS, 1997: Overview state of the art of cleaning technologies for soils contaminated with HCH. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.

SABLJIC, A., 1987: On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure. Environ. Sci. Technol. 21, 358 – 366.

SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G., HARTGE, K.-H. & U. SCHWERTMANN, 1989: SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL Lehrbuch der Bodenkunde. 12. Neubearbeitete Auflage. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.

SCHÄFER, W., 1996: Mechanismen und Einflussfaktoren bei der mikrobiologischen In-situ-Sanierung von Böden. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V.(Hrsg.): In-situ-Sanierung von Böden, Resümee und Beiträge des 11. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz, Frankfurt a.M..

SCHALLER, K., 1988: Praktikum zur Bodenkunde und Pflanzenernährung. Geisenheimer Berichte Bd. 2. Gesellschaft zur Förderung der Forschungsanstalt Geisenheim, Geisenheim.

SCHEUNERT, I., 1998: Entstehung und Freisetzung von nicht-extrahierbaren Rückständen chlorierter organischer Fremdstoffe im Boden. UMWELTBUNDESAMT FACHGEBIET III 3.6, Berlin.

SCHINNER, F. & R. SONNLEITNER, 1997: Bodenökologie - Mikrobiologie und Bodenenzymatik Bd. III: Pflanzenschutzmittel, Agrarhilfsstoffe und organische Umweltchemikalien. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

SCHLÖMANN, M., 1998: Evolution und Diversität von Abbauwegen über Chlorbrenzcatechine. Workshop: Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB gemeinsam mit Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie VAAM Fachgruppe Umweltmikrobiologie, Stuttgart.

SCHMIDT, G.H., 1986: Pestizide und Umweltschutz. Vieweg Verlagsgesellschaft, Braunschweig.

- SCHMIDT, P., SCHÖLL, W., FACH, U. & J. HÖLTKEMEIER, 1997: Contamination of the mulde riverside with beta-HCH and heavy metals-facing this problem daily. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.
- SCHMIDT, T., 1998: Laboruntersuchungen zur mikrobiologischen Abbaubarkeit von HCH-Isomeren unter aeroben und anaeroben Bedingungen nach Zugabe von atmungsaktivierenden Substraten. Diplomarbeit, FH Gießen-Friedberg Fachbereich Krankenhaus-, Medizintechnik, Umwelt- und Biotechnologie, Gießen.
- SCHNEIDER, M., 2003: Untersuchungen zur Cadmiumaufnahme von Buchweizen und Lein auf unterschiedlichen Böden im Hinblick auf ihre Verwendung als Arzneipflanzen. Dissertation im FB Agrarwiss., Universität Gießen, Gießen.
- SCHNEIDER, P., 1993: Erfassung, phänomenologische Beschreibung, Prognose und Bewertung der Volatilität ausgewählter Pestizide von Bodenoberflächen. Dissertation an der Technischen Universität München, Freising-Weihenstephan.
- SCHOEPPER, P., 1990: Biologische Bodensanierung mit immobilisierten Bakterienmonokulturen. Dissertation an der Technischen Hochschule München, München.
- SCHOLZ, J., SCHWEDES, J., MÜLLER, B.G. & W.-D. DECKWER, 1998: Beeinflussung des Verbleibs von Schadstoffen im Boden durch mechanische Beanspruchung in Feststoffreaktoren. DECHEMA-Jahrestagung 1998 in Wiesbaden. Band I, 16. Jahrestagung der Biotechnologen. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.), Frankfurt.
- SCHOLZ, J. & J. SCHWEDES, 1999: Einfluß des Wassergehaltes auf biologische und physikalische Bodeneigenschaften bei der mikrobiologischen Bodenreinigung in Feststoffreaktoren - 1. Teil. altlasten spektrum 1/99, 34 – 39.
- SCHOLZ, J. & J. SCHWEDES, 1999: Einfluß des Wassergehaltes auf biologische und physikalische Bodeneigenschaften bei der mikrobiologischen Bodenreinigung in Feststoffreaktoren - 2. Teil. altlasten spektrum 1/99, 98 – 103.
- SCHULTE-HERMANN, R., 1983: Zum Mechanismus der Tumorbildung in der Leber unter dem Einfluß von HCH-Isomeren. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.
- SCHULZ, J. & M. WEISER, 1985: Vermeidungs- und Verwertungsmöglichkeiten von Rückständen bei der Herstellung chlororganischer Produkte. Forschungsbericht 103 01 304 UBA-FB 82 – 128. Umweltbundesamt, Berlin.
- SCHULZE, E. & E.-M. KLIMANEK, 1996: Verhalten von beta-HCH in hochbelasteten Auenböden im Gebiet der Dessauer Mulde. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.): In-situ-Sanierung von Böden, Resümee und Beiträge des 11. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz, Frankfurt a.M..

SCHULZE, E., KLIMANEK, E., KALBITZ, K. & K. HEINRICH, 1997: Investigations on beta-HCH decomposition in heavy polluted soils in the riverine area of the river mulde in the region of Dessau. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.

SCHULZE, E. & E.-M. KLIMANEK, 1999: Verhalten von beta-HCH in hochbelasteten Auenböden im Gebiet der Dessauer Mulde. Mitt. Deutsche Bodenkundl. Gesellsch. 80, 169-172.

SCHUSTER, W. & J. von LOCHOW, 1992: Anlage und Auswertung von Feldversuchen - Anleitung und Beispiele für die Praxis der Versuchsarbeit. 3. überarbeitete Aufl., AgriMedia-Verlag, Frankfurt a.M..

SCHWADERER, B., 1997: Untersuchung von Maßnahmen zur Verhinderung einer mikrobiologischen Selbsterhitzung von Reststoff aus der Papierherstellung. Diplomarbeit, FH Gießen-Friedberg, Fachbereich Technisches Gesundheitswesen.

SEGA, I., 1998: Untersuchung zum reduktiven Abbau von Hexachlorcyclohexan als Datengrundlage zur Beurteilung der biologischen Sanierbarkeit entsprechend kontaminierter Böden. Diplomarbeit, FH Gießen-Friedberg, Fachbereich Krankenhaus-, Medizintechnik, Umwelt- und Biotechnologie.

SELENKA, F. & W. ECKRICH, 1983: Vorkommen, Verhalten und Bedeutung von HCH in der Luft. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.

SENATSKOMMISSION ZUR PRÜFUNG GESUNDHEITSSCHÄDLICHER ARBEITSSTOFFE, DFG (Hrsg.): MAK und BAT-Liste. Wiley – VCH, Weinheim.

SETHUNATHAN, N., ADHYA, T.K. & K. RAGHU, 1982: Microbial degradation of pesticides in tropical soils. In: MATSUMURA, F. & C.R.K. MURTI (Hrsg.) Biodegradation of pesticides. Plenum Press, New-York, London, 91 – 115.

SIDDARAMAPPA, R. & N. SETHUNATHAN, 1975: Persistence of gamma-BHC and beta-BHC in indian Rice soils under flooded conditions. Pesticide Science. 6, 395 – 403.

SIEVERS, S. & P. FRIESEL, 1988: Soil contamination patterns of chlorinated organic compounds - looking for the source. Chemosphere 19, 691 – 698.

SINGH J. & D.K. SINGH, 2005: Available Nitrogen and Arginine Deaminase Activity in Groundnut (*Arachis hypogaea* L.) Fields after Imidacloprid, Diazinon, and Lindane Treatments. J. Agric. Food Chem. 53, 363 – 368.

SÖLLNER, M., KÄSTNER, M. & W. FRITSCHKE, 1998: Bilanzierung des Umsatzes von <sup>14</sup>C-markierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Laccasen aus verschiedenen Weißfäulepilzen. DECHEMA-Jahrestagung 1998 in Wiesbaden. Band I, 16. Jahrestagung der Biotechnologen. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.), Frankfurt a.M..

- Sonderforschungsbereich 188 der DFG (Hrsg.: Sprecher des SFB 188 STEGMANN, R.), 1998: Reinigung kontaminierter Böden – Zusammenfassung. 5. Aufl., Hamburg-Harburg.
- SONDERMANN, W., 1990: Rechtliche Fragen und Öffentlichkeit. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- STEFFEN, U., 1998: Das neue Bodenschutzrecht. TerraTech 6/1998, 23 – 33.
- STEINMETZ, P., YOUNG, P.C.M., CAPERELL-GRANT, A., GIZE, E.A., MADHUNKAR, B.V., BEN-JONATHON, N. & R.M. BIGSBY, 1996: Novel estrogenic action of the pesticide residue b-hexachlorocyclohexane in human breast cancer cells. Cancer Research 56, 5403 - 5409.
- STOFFERS, N.H., LOIBNER, A.P. & R. BRAUN, 1999: Toxicity of lindane metabolites. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 279 ff..
- STRUIJK, H., 1997: Remedial treatment of Lindane (HCH) and mercury contaminated soil. Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides 1996 in Poznan, Polen.
- STUPP, H.P., 2007: Tagungsbericht vom Altlastentag Hannover 2007 – Forum für Boden- und Grundwasserschutz; Workshop 4: Einsatz innovativer Sanierungsverfahren
- SÜßMUTH, R., EBERSPÄCHER, J., HAAG, R. & W. SPRINGER, 1987: Biochemisch-mikrobiologisches Praktikum. Thieme-Verlag, Stuttgart, New York.
- SUZUKI, M., YAMATO, Y. & T. WATANABE, 1975: Persistence of BHC and dieldrin residues in field soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 14, 520 – 529.
- TAUW, 1999: Technical Assistance Unit (Hrsg.); Assessing soil contamination a reference manual - draft final report. Deventer (Netherlands).
- THEELEN, R.M.C., 1999: Risk assessment for the evaluation of a soil contamination in agricultural area. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 121 ff..
- TRAMONTI, V., ZIENIUS, R.H. & D.S. GAMBLE, 1986: Solution phase interaction of lindane with fulvic acid - effect of solution pH and ionic strength. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 24, 203 – 212.
- TREMMEL, G. (Hrsg.), 1998: BEW-FORUM Altlasten 98; Perspektiven zum Vollzug des BBodSchG und Regelungsabsichten von Bund und Ländern. TerraTech 6/1998, 20 – 22.
- TU, C.M., 1976: Utilization and degradation of lindane by soil microorganisms. Arch. Microbiol. 108, 259 – 263.
- ULMANN, E. (Hrsg.), 1973: Lindan - Monographie eines insektiziden Wirkstoffs. Verlag K. Schillinger, Freiburg.
- UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.), 1999: Schwermetalltransfer Boden - Pflanze - Ergebnisse der Auswertungen hinsichtlich der Königswasser- und Ammoniumnitrat-Extraktion anhand der Datenbank TRANSFER. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Texte 11/99, Berlin.

UMWELTBUNDESAMT Fachgebiet III 3.6, 1998: Biologische Verfahren zur Boden-sanierung - Eine Zusammenstellung der laufenden Projekte. Berlin.

UMWELTBUNDESAMT FACHGEBIET III 3.6, 1998: Verbundvorhaben Langzeit- und Remobilisierungsverhalten von Schadstoffen - Statusseminar 22. + 23. September 1998 in Bremen. Berlin.

VDLUFA, Methodenbuch Band I 4. Auflage, 1991: Die Untersuchung von Böden.

VERSCHUEREN, K., 1983: Handbook of environmental data on organic chemicals. Van Nostrand Reinhold Company, New York.

VETTER, W. & B. LUCKAS, 1998: Zum Einsatz von perdeuteriertem alpha-HCH bei der Bestimmung von Organochlorpestiziden aus Lebensmitteln. Lebensmittelchemie 52, 129 – 130.

VISWANATHAN, R., 1992: The potential of earthworms for the biodegradation of pesticides in the soil. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.

VOGL, HEIGL & SCHÄFER (Hrsg.): Handbuch des Umweltschutzes. Loseblatt-Ausgabe, Ecomed-Verlag, Landsberg/Lech.

VOHLAND, H.W. & W. KORANSKY, 1983: Zu Verhalten und Wirkungen des Hexachlorcyclohexans beim Menschen. Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Forschungsbericht, Materialien aus zwei Kolloquien der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln am 28./29. November 1979 und am 6. März 1980. Verlag Chemie, Weinheim.

VON LIEBIG, J., 1995: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, 9. Auflage, Zöller, Ph. (Hrsg.), 1. Ergänzungsband, Lewicki, W.; Verlag Alfred Strothe.

VREE, van H., LEIJENDECKERS, M., URLINGS, L. & Ch. PILJLS, 1997: In-situ remediation of HCH contaminated soils by leaching with sodiumhydroxide (an interim summary). Plant Protection Institute Poland and Tauw milieu b.v. the Netherlands (Hrsg.: PRUSZYNSKI, S. & S. STOBIECKI). 4<sup>th</sup> Forum HCH and unwanted Pesticides, 1996 in Poznan, Polen.

WAGNER, R. (Hrsg.), 1988: Methoden zur Prüfung der biochemischen Abbaubarkeit chemischer Substanzen. Im Auftrag des Fachausschusses "Biochemische Oxidation und Abbaubarkeit" der GDCh-Fachgruppe Wasserchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.

WAHID, P.A. & N. SETHUNATHAN, 1979: Sorption-desorption of alpha-, beta- and gamma-isomers of hexachlorcyclohexane in soils. J. Agr. Food Chem. 27, 1050 – 1053.

WALKER, K., VALLERO, D.A. & R.C. LEWIS, 1999: Factors Influencing the Distribution of Lindane and Other Hexachlorocyclohexanes in the Environment. Environ. Sci. Technol. 33, 4373 – 4378.

- WEBER, H.H. (Hrsg.), 1990: Altlasten: Erkennen, Bewerten, Sanieren. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- WEBER, J., HALSALL, C.J., MUIR, D.C.G., TEIXEIRA, C., BURNISTON, D.A., STRACHAN, W.M.J., HUNG, H., MACKAY, N., ARNOLD, D. & KYLIN, H., 2006: Endosulfan and  $\gamma$ -HCH in the Arctic: An Assessment of Surface Seawater Concentrations and Air-Sea Exchange. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7570 – 7576.
- WEIL, L., DURE, G. & K.-E. QUENTIN, 1974: Wasserlöslichkeit von insektiziden chlorierten Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen im Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen. *Wasser- und Abwasserforschung* 6, 169 – 175.
- WERNER, P., 1992: Pre-Investigation on the probabilities of bioremediation. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.
- WHO Library Cataloguing in Publication Data (Hrsg.), 1992: Alpha- and beta-hexachlorocyclohexanes (Environmental health criteria 123). Geneva.
- WIBERG, K., LETCHER, R.J., SANDAU, C.D., NORSTROM, R.J., TYSKLIND, M. & T.F. BIDLAMAN, 2000: The Enantioselective Bioaccumulation of Chiral Chlordane and  $\alpha$ -HCH Contaminants in the Polar Bear Food Chain. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2668 – 2674.
- WIBERG, K., BRORSTRÖM-LUNDÉN, E., WÄNGBERG, I., BIDLAMAN, T. F. & P. HAGLUND, 2001: Concentrations and Fluxes of Hexachlorocyclohexanes and Chiral Composition of  $\alpha$ -HCH in Environmental Samples from the Southern Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4739 – 4746.
- WIEGEL, J., KOHRING, G.-W., DALTON, D., UTKIN, I., WU, Q., ZHANG, X. & Z. HE, 1992: Temperature - an important factor in the anaerobic transformation and degradation of chlorophenols and PCBs. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.
- WIEß, H., 1998: Untersuchungen zur in situ-Sanierung von Grundwässern im Raum Bitterfeld; GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH (Hrsg.): Information Umwelt - Seminarband Neue Bundesländer, Neuerberg
- WILHELM, V., 1996: Mikrobiologische Bodensanierung: Planung, Genehmigung, Arbeitsschutz, Umwelt- und Qualitätsmanagement bei mikrobiologischen Sanierungsmaßnahmen. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim.
- WILLETT, K.L., ULRICH, E.M. & R.A. HITES, 1998: Differential Toxicity and environmental fates of HCH Isomers. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2197 – 2207.
- Wissenschaftlich-Technische Werkstätten (ohne Jahresangabe). Betriebsanleitung System OxiTop<sup>®</sup>-Control. WTW, Weilheim.

- WITT, D. & A. KETTRUP, 1991: Biologischer Abbau von Kohlenwasserstoffen im Boden. 7. Diskussionstagung des DOMK (Tagungsbericht 9104).
- WITTMANN, U., 1992: Umweltpolitische und technologische Aspekte der Sanierung von Hexachlorcyclohexan-kontaminierten Altlasten und Altstandorten in Deutschland. 1<sup>st</sup> International HCH-Forum. Zwolle, The Netherlands.
- WOHLFARTH, G., 1998: Reduktive Dehalogenierung und CKW-Atmung. Workshop: Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe. Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB gemeinsam mit Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie VAAM Fachgruppe Umweltmikrobiologie, Stuttgart.
- YULE, W.N., CHIBA, M. & MORLEY, H.V., 1967: Fate of Insecticide Residues. Decomposition of Lindane in Soil. *J. Agric. Food Chem.* 15, 1000 – 1004.
- ZEHNDER, A.J.B., 1992: Mikrobiologische Reinigung eines kontaminierten Bodens. Mikrobiologische Reinigung von Böden: Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz 1991 in Frankfurt a.M. und 1. Bericht des interdisziplinären Arbeitskreises der DECHEMA "Umweltbiotechnologie - Boden". DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M..
- ZHANG, G., PARKER, A., HOUSE, A., MAI, B., LI, X., KANG, Y. & Z. WANG, 2002: Sedimentary Records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3671 – 3677.
- ZIECHMANN, W. & U. MÜLLER-WEGENER, 1990: Bodenchemie. BI-Wissenschafts-verlag, Mannheim, Wien, Zürich.
- ZIMMERMANN, D., 1999: 3. Zwischenbericht zum Promotionsvorhaben "Untersuchungen zur Sanierbarkeit HCH-kontaminierter Ackerböden".
- ZIMMERMANN, D., MARQUARD, R., SCHMIDT, T. & H. PLATEN, 1999: Eliminierung of beta-HCH in agricultural used soil. IHOBE (Hrsg.). 5<sup>th</sup> international HCH and pesticides forum 1998 in Bilbao, Baskenland, 115 ff..
- ZWIETEN, van L., SRISKANDARAJAH, S., FENG, L. & I.R. KENNEDY, 1992: Plant-microbial associations: The potential for bioremediation. Preprints, International Symposium Soil Decontamination Using Biological Processes 1992 in Karlsruhe. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. in Kooperation mit VAAM, Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie e.V. und EFB Task Group on Soil Decontamination using Biological Processes.

## 9 Anhang

### A 1 - Altlastensituation in Deutschland

Tab. A 1.1: Zusammenstellung des Umweltbundesamtes zur Altlastensituation in der Bundesrepublik Deutschland. Stand August 2005.

Kenngröße[1]	Stand	Altlastverdächtige Flächen	Altablagungen (AA)	Altstandorte (AS)	Gefährdungsabschätzung abgeschlossen	Altlasten	Altlasten in der Sanierung	Sanierung abgeschlossen	Überwachungen
lfd. Nummer		1	1.1	1.2	2	3	4	5	6
Baden-Württemberg	12/2004	10.087	2.473	7.614	7.843	1.204	628	1.159	81
Bayern	03/2005	15.374	11.039	4.335	3.168	1.452	1.400	928	52
Berlin	05/2005	3.260	950	2.834	k.A. (616 + 288)	616	59	129	59
Brandenburg	05/2005	21.161	7.469	13.692	3.382	1.399	81	3.296	31
Bremen	06/2005	3.017	41	2.976	521	301	58	436	146
Hamburg	7/2005	2.056	341	1.743	2.685	376	135	407	88
Hessen	05/2005	683	319	364	735	475	489	735	146
Mecklenburg-Vorpommern	12/2004	7.501	3.205	4.296	441	889	370	658	429
Niedersachsen	06/2005	69.071	9.311	59.760	1.559	1.169	277	1.015	95
Nordrhein-Westfalen	01/2004	48.459	19.163	29.568	10.701	2.186	2.090 919	3.774	1.669
Rheinland-Pfalz	06/2005	13.415	10.563	2.852	1.365	405	167	712	206
Saarland	08/2005	1.941	1.668	289	740	461	33	42	156
Sachsen	03/2005	22.344	7.191	15.153	5.271	1.023	727	2.084	1.119
Sachsen-Anhalt	05/2005	19.421	5.738	13.683	1.927	118	49	978	9
Schleswig-Holstein	12/2004	17.565	2.395	15.170	2.150	210	103	841	k.A.
Thüringen	03/2005	15.973	4.990	10.983	2.094	576	372	297	27

#### Hinweis:

#### Anmerkungen der einzelnen Bundesländer zu den Zahlenangaben:

(Lfd. Nummern beziehen sich auf die vorstehende Tabelle)

#### Baden-Württemberg:

Lfd. Nr. 1: Weitere rd. 38.000 im Rahmen der Ersterfassung registrierte Flächen sind auf den Altlastenverdacht zu überprüfen. Lfd. Nr. 6: Regelmäßige Überwachungen im Rahmen der Nachsorge von Sanierungsmaßnahmen

#### Bayern:

Keine Fußnoten zu den Kennzahlen. Zusätzliche Angabe von abgeschlossenen Amtsermittlungen gem. § 9 Abs. 1 BBodSchG: 4.763 (AA 2.210 / AS 2.553)

#### Berlin:

Lfd. Nr. 1: Derzeit sind ca. 3A aller Datensätze nach BBodSchG kategorisiert. Die Zahl wird im Zuge der weiteren Bearbeitung weiter steigen. Von 8.036 Katasterflächen sind derzeit 6.159 nach

BBodSchG kategorisiert.

Lfd. Nrn. 1.1 und 1.2: Für eine Fläche können mehrere Fallkategorien zutreffen und angegeben werden. Als Fallkategorie werden Branchenstandorte, Altablagerungen, Unfälle, die Aufbringung von Abwässern und sonstige Anhaltspunkte erfasst. Es kommt somit zu Doppelnennungen. Die Summe der Fallkategorie "Branchenstandorte" und "Altablagerung" ist deshalb größer als die Anzahl der "altlastverdächtigen Flächen".

Lfd. Nr. 2: Die Angabe Gefährdungsabschätzung abgeschlossen wird nicht als Bearbeitungsphase geführt. Mit dem Abschluss der Gefährdungsabschätzung ändert sich die Bewertung, d.h. es erfolgte entweder der Nachweis einer schädlichen Bodenveränderung / Altlast oder eine Befreiung vom Verdacht auf schädliche Bodenveränderungen / Altlasten. Die hier gewünschte Angabe findet sich daher in anderen Angaben nach BBodSchG und BBodSchV wieder:

1. 1. Nach Erkundung von Verdacht auf schädliche Bodenveränderung befreit. (Verdachtsflächen und altlastenverdächtige Flächen)
2. 2. Flächen mit Nachweis einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast (= Altlasten)

Angaben zu abgeschlossenen Gefährdungsabschätzungen im Hinblick auf eine Befreiung:

Befreiung Gesamtfläche: 288  
 Befreiung hinsichtlich GW-Pfad: 49  
 Befreiung von Teilflächen: 67

Lfd. Nr. 3: Derzeit sind ca. 3A aller Datensätze nach BBodSchG kategorisiert. Die Zahl wird im Zuge der weiteren Bearbeitung weiter steigen. Von 8.036 Katasterflächen sind derzeit 6.159 nach BBodSchG kategorisiert.

Lfd. Nr. 4: Problematische Angabe, da Bearbeitungsstand abgefragt wird. Eine stetige Pflege und Aktualisierung des Feldes "Bearbeitungsphase" wird vorausgesetzt.

Lfd. Nr. 5: Die Angabe bezieht sich auf Altlasten, die insgesamt saniert und befreit wurden. Diese Angabe differenziert nicht. Viele Sanierungsmaßnahmen werden pfadbezogen, auf Teilflächen und/oder baubegleitend durchgeführt, so dass mit dem Abschluss einer Sanierung/ Baumaßnahme nicht automatisch eine Befreiung vom Verdacht auf schädliche Bodenveränderung einhergeht (Stichwort: Teilsaniert). In diesen Fällen würde sich die Zahl erhöhen:

- Teilsanierungen 163
- Befreiung hinsichtlich GW-Pfad: 10 Befreiung von Teilflächen: 43

Unklar ist, ob hier die Maßnahme, d.h. auch Teilsanierungen oder die Befreiung einer Gesamtfläche vom Verdacht auf schädliche Bodenveränderungen oder Altlasten vordergründig ist. Die Reduzierung auf insgesamt befreite Altlasten spiegelt die Bearbeitungsbreite nicht eindeutig und ausreichend wieder.

Lfd. Nr. 6: Die Angabe erfolgt bei Maßnahmen zur Überwachung einer festgestellten Schadenssituation nach Gefährdungsabschätzung oder zur Überwachung des Sanierungserfolges.

#### **Brandenburg:**

Zusätzliche Angabe von "Flächen ohne Einstufung in Kategorien": 257

#### **Bremen:**

Lfd. Nrn. 1, 1.1, 1.2, 2, 3: Die bremischen Altlastendaten werden im Zusammenhang mit dem Aufbau des bremischen Bodeninformationssystem einer Aufarbeitung und Neustrukturierung unterzogen. Den markierten Zahlen liegen unter Bezugnahme auf die aktuellen Definitionen z. T. noch Schätzungen zugrunde. Eine abschließende Auflistung der durchgeführten Gefährdungsabschätzungen liegt noch nicht vor.

#### **Hamburg**

Lfd. Nr. 2: Ohne Altlasten in Detailuntersuchung

Lfd. Nr. 4: Ohne Sanierungsuntersuchung und -planung; ohne private Maßnahmen

Lfd. Nr. 5: Ohne Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen, z. T. mit laufendem Sanierungsbetrieb

Lfd. Nr. 6: Überwachung als Maßnahme nach erfolgter Gefährdungsabschätzung oder Sanierung

#### **Hessen:**

Lfd. Nr. 1, 1.1, 1.2: Insgesamt sind in Hessen 110 985 Altablagerungs- und Altstandortflächen bekannt. 18460 Flächen wurden auf der Basis des Gewerbekatasters und der Ablagerungsklasse mit der Gefährdungsklasse 5 (sehr hoch) bewertet, davon sind 683 Flächen von der zuständigen Behörde als altlastenverdächtig beurteilt.

Lfd. Nr. 3: durch die zuständige Behörde als Altlasten festgestellt. Lfd. Nr. 6: im Sinne der Nachsorge.

#### **Mecklenburg-Vorpommern**

Lfd. Nr. 1: Die genannte Anzahl umfasst nur zivile altlastverdächtige Flächen

Lfd. Nr. 2: Die Anzahl spiegelt die Anzahl der Flächen mit dem derzeitigen Bearbeitungsstand "Gefährdungsabschätzung abgeschlossen" wider; Flächen mit begonnener oder abgeschlossener Sanierung werden nicht mitgezählt.

Lfd. Nr. 5: Die anzahlmäßige Erfassung ist noch nicht abgeschlossen, d.h. die tatsächliche Anzahl bereits abgeschlossener Sanierungen ist höher.

Lfd. Nr. 6: Abweichend von der ALA-Kennzahldefinition "Überwachungen" umfasst die genannte Anzahl nicht nur in Überwachung befindliche Altlasten, sondern auch in Überwachung befindliche altlastverdächtige Flächen.

#### **Niedersachsen:**

Lfd. Nr. 1.2: Die Zahl der altlastverdächtigen Altstandorte wird sich noch verändern, da die Erfassung und Datenqualitätsüberprüfung zurzeit noch durchgeführt wird.

Lfd. Nr. 5: Die angegebene Zahl beinhaltet sowohl erfolgreich abgeschlossene Sanierungen als auch Teilsanierungen.

#### **Nordrhein-Westfalen:**

Lfd. Nrn. 1 und 2: Die Zahlenangaben sind indirekt ermittelt worden, da in NRW bisher nicht zwischen altlastverdächtigen Flächen und Altlasten unterschieden wurde. Im z.Zt. im Aufbau befindlichen Fachinformationssystem Altlasten und schädliche Bodenveränderungen (FIS AIBo) ist diese Unterscheidung vorgesehen. Bei dieser Jahresstatistikabfrage wurden erstmals Differenzierungen in alt-lastverdächtige Flächen, Altlasten und Flächen, für die der Verdacht ausgeräumt wurde, abgefragt. Da nur ein Teil der unteren Bodenschutzbehörden diese Differenzierung durchgeführt hat, basieren die Zahlen immer noch auf der indirekten Ermittlung.

Lfd. Nrn. 1.1 und 1.2: Abweichung von altlastverdächtigen Flächen gesamt durch Doppelnennungen

Lfd. Nr. 2: Die Zahlenangabe bezieht sich auf alle abgeschlossenen Gefährdungsabschätzungen inkl. der Flächen, für die der Altlastverdacht ausgeräumt wurde.

Lfd. Nr. 4: Zurzeit nur eine getrennte Angabe der laufenden und abgeschlossenen Sanierungsuntersuchungen bzw. der laufenden Sanierungen möglich, da diese Zahlen getrennt abgefragt werden und bei Addition eine Doppelerfassung nicht ausgeschlossen werden kann. Im FIS AIBo wird für jede Fläche der aktuelle Verfahrensstand angegeben werden können, so dass dann eine eindeutige Zahlenangabe möglich sein wird.

Lfd. Nr. 6: Die Zahlenangabe ist die Summe aus den laufenden Überwachungen nach der Gefährdungsabschätzung und nach der Sanierung.

#### **Rheinland-Pfalz**

Lfd. Nr. 1.2: In RP ist bislang die systematische Erfassung potentieller Verdachtsflächen ("Betriebsflächen") in den kreisfreien Städten als Vorstufe für das Altstandortsverdachtsflächenkataster abgeschlossen. Die hier aufgeführten Fallzahlen stellen den derzeitigen Stand altlastverdächtiger Altstandorte dar.

#### **Saarland**

Lfd. Nr. 1.1 und 1.2: Abweichung von altlastverdächtigen Flächen gesamt durch Doppelnennungen

Zusätzliche Kategorie: Gesamtzahl der erfassten Flächen mit potenziell altlasten-relevanter Vornutzung: 5.603

#### **Sachsen:**

Die Statistik wurde 2005 von Teilflächen auf Gesamtflächen umgestellt. Ein Vergleich zu den gemeldeten Zahlen aus den Vorjahren ist somit nicht möglich.

Lfd. Nr. 2: Diese Zahl enthält auch die Fälle, bei denen auf Grund der derzeitigen Nutzung kein Handlungsbedarf besteht. Bei Nutzungsänderung kann eine erneute Gefährdungsabschätzung notwendig sein.

Lfd. Nr. 4: Sanierungsuntersuchung ist abgeschlossen, über den Beginn der Sanierung gibt es keine Aussage.

Lfd. Nr. 6: Sowohl Überwachung nach den Stufen OU, DU und SU als im Rahmen der Nachsorge.

#### **Sachsen-Anhalt**

Die Zahlenangaben beruhen auf dem teilweise unterschiedlich aktuellen Erfassungsstand in den

Dateien der unteren Bodenschutzbehörden. Der aktuelle Bearbeitungsstand wird als insgesamt weiter fortgeschritten eingeschätzt.

### **Schleswig-Holstein**

Lfd. Nr. 1, 1.1, 1.2: Für die zu erfassenden AS wurde eine Schätzzahl zugrunde gelegt. Es besteht die Möglichkeit, dass bei der gemeldeten Anzahl von AA die sanierten Fälle schon herausgerechnet wurden. Weiterhin wird angenommen, dass der Großteil der stattfindenden Überwachungen im Rahmen der Gefährdungsabschätzung durchgeführt wird.

Lfd. Nr. 2: Für 301 AA und 126 AS wurde eine Überwachung gemeldet, dabei könnte es sich auch um eine Überwachung (Eigenkontrollmaßnahme) während der Sanierung bzw. um eine Überwachung (Nachsorge) nach der Sanierung handeln. D.h., die Anzahl der abgeschlossenen Gefährdungsabschätzungen ist nicht eindeutig ermittelbar.

Lfd. Nr. 3: Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen wurden bisher nicht abgefragt, durch diese würde sich die Anzahl ggf. erhöhen.

Lfd. Nr. 6: Da angenommen wird, dass die unteren Bodenschutzbehörden eine Vielzahl von Überwachungen melden, die im Rahmen der Gefährdungsabschätzung stattfinden, kann die Zahl der Überwachungen nach der Gefährdungsabschätzung durch die zuständige Behörde bzw. durch Eigenkontrollmaßnahmen nicht gesondert ermittelt werden.

### **Thüringen**

Keine Fußnoten zu den Kennzahlen

## A 2 - Gesetze, Regelungen, Grenzwerte und Empfehlungen

In zahlreichen gesetzlichen Vorschriften sind der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln, zu denen zweifellos auch das HCH mit all seinen Isomeren zu rechnen ist, und der Schutz des Trinkwassers direkt und indirekt geregelt. Einen Überblick gibt die Tab. 20.

**Tab. A 2.1: Wichtige gesetzliche Vorschriften für den Bereich des Pflanzenschutzes**

<p>1. Pflanzenschutzrecht i.e.S.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (PS-Gesetz)               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Verordnung über PSM und PS-Geräte (PSM-Verordnung)</li> </ul> </li> </ul> <p>PS-Anwendungsverordnung (Anwendungsverbote und -beschränkungen)</p> <p>PS-Sachkundeverordnung</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bienenschutzverordnung</li> <li>- DDT-Gesetz</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-gesetz</li> <li>- PSM-Höchstmengenverordnung</li> </ul>	<p>2. Pflanzenschutzrecht i.w.S.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Chemikaliengesetz</li> <li>- Gefahrstoffverordnung (Einstufung &amp; Kennzeichnung)</li> <li>• Bundesimmissionsschutzgesetz</li> <li>- Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen</li> <li>- Störfallverordnung</li> <li>• Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter</li> <li>- Gefahrstoffverordnung (Straße, Eisenbahn, Binnenschifffahrt, See)</li> <li>• Abfallgesetz</li> <li>- Verpackungsverordnung</li> <li>• Wasserhaushaltsgesetz</li> <li>- Trinkwasserverordnung</li> <li>• Tierschutzgesetz</li> <li>• Bundesnaturschutzgesetz</li> <li>- Naturschutzgesetze der Länder</li> <li>• Bundesbodenschutzgesetz</li> <li>- Bodenschutz- und Altlastenverordnung</li> <li>- Landes-Bodenschutzgesetze</li> </ul>
---	--

Lindan wird heutzutage in erster Linie zur Saatgut- und Bodenbehandlung in den USA, Kanada, Europa (Ausnahme Frankreich) und in größerem Maßstab in den Entwicklungsländern eingesetzt. Demgegenüber ist der Einsatz von technischem HCH nur noch in einigen Entwicklungsländern für sehr spezielle Anwendungen erlaubt (GALVAN LOPEZ, 1999).

## **A 2.1 Regelungen in der Bundesrepublik**

### **A 2.1.1 Pflanzenschutzrecht im engeren Sinne**

#### **Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz)**

Zweck des „Gesetzes zum Schutz der Kulturpflanzen“ (BGBl., 1998), das 2008 zuletzt geändert wurde, ist es u.a., Kulturpflanzen und -erzeugnisse vor Schädlingen und nichtparasitären Beeinträchtigungen zu schützen und Gefahren aus der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln für die menschliche Gesundheit und Tiere sowie den Naturhaushalt abzuwenden. Neben den allgemeinen Bestimmungen dieses Gesetzes wird hier die Zulassung aller Pflanzenschutzmittel geregelt und eine gute fachliche Praxis für den Umgang mit ihnen gefordert (Stichwort: integrierter Pflanzenschutz). Was den Bereich Pflanzenschutzmittel und Trinkwasser betrifft, so ist in Art. 6 festgelegt, dass Pflanzenschutzmittel nicht angewendet werden dürfen, „wenn mit schädlichen Auswirkungen auf ... das Grundwasser zu rechnen ist“. In oder unmittelbar an oberirdischen Gewässern und Küstengewässern dürfen sie ebenfalls nicht verwendet werden. Ergänzt wird dieses „Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen“ durch die in Tab. A 2.1 angeführten Verordnungen.

#### **Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung**

Nach der **Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung** vom 10.11.1992 (BGBl., 1992), zuletzt geändert am 23.07.2003, gilt auf der Rechtsgrundlage des Gesetzes zum Schutz der Kulturpflanzen eine Anwendungsbeschränkung für Lindan bei der Verwendung in Mühlen, in Mehlsilos sowie in Vorräten von Getreide und Getreideerzeugnissen (Anlage 3 Abs. A) und ein vollständiges Anwendungsverbot für technisches HCH (Anlage 1; BGBl, 1992). § 3 Abs. 2 der Verordnung bestimmt die Anwendungsbeschränkung für Pflanzenschutzmittel in Wasserschutzgebieten und Heilquellenschutzgebieten. Alle Mittel, die in Anhang 3 Abschnitt B aufgeführt sind, dürfen in diesen Gebieten nicht zum Einsatz kommen, es sei denn, in Spalte 3 ist eine abweichende Regelung angeführt. Lindan darf demnach zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden, allerdings ist die Anwendung gegen Borkenkäfer in geschälter Rinde, oder die Nutzung als Gieß- und Streumittel in Wasserschutz- und Heilquellenschutzgebieten gesetzlich untersagt. Ausnahmen zu den getroffenen Bestimmungen können nach § 7 der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung nur von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft getroffen werden.

## Verordnung über Pflanzenschutzmittel und -geräte (Pflanzenschutzverordnung)

Die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln wird auf Antrag von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft erteilt. Ein Sachverständigenausschuss berät über die Anträge, die detaillierte Angaben über chemische und physikalische Eigenschaften, Versuchsberichte und Analyse-Angaben enthalten müssen.

## Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-Gesetz

### *Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung*

Die Verordnung über Höchstmengen an Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Düngemitteln und sonstigen Mitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen vom 01.09.1994 (in der Neufassung vom 21.10.1999) definiert Maximalwerte an Schadstoffen, die nicht überschritten werden dürfen, wenn Lebensmittel gewerbsmäßig in Verkehr gebracht werden. Exemplarisch sind in Tab. A 2.2 die Angaben der HCH-Isomere angeführt (BGBl., 1999):

**Tab. A 2.2: HCH-Höchstmengen nach Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung**

Höchstmenge in mg/kg für $\beta$ -HCH	Höchstmenge in mg/kg für Lindan	Lebensmittel
0,2		Gewürze, Kakaokerne, Rohkaffee, teeähnliche Erzeugnisse
0,1*	0,02	Fleisch; Fleischerzeugnisse; tierische Speisefette
0,1*	0,5*	Fische und andere wechselwarme Tiere; Krusten-, Schalen-, Weichtiere und daraus hergestellte Erzeugnisse
	0,7*	Geflügelfleisch; Geflügelfleischerzeugnisse; Geflügelfett; Haar- und Federwild
0,01	0,01	Honig
0,075*	0,001	Milch; Milcherzeugnisse
0,1*	1,0*	Eier (ohne Schale); Eiprodukte
	0,5	Gewürze; Kakaokerne; Rohkaffee;
	0,05	Tee; teeähnlicher Erzeugnisse; Weintrauben
0,02		Getreide, Hopfen, Ölsaaten, Tee
0,01	0,01	andere pflanzliche Lebensmittel

\* bezogen auf den Fettgehalt

## **A 2.1.2 Pflanzenschutzrecht im weiteren Sinne**

### **Trinkwasserverordnung**

In der deutschen Trinkwasserverordnung sind im Anhang 2 Grenzwerte für chemische Stoffe festgelegt, die eine einwandfreie Beschaffenheit des Trinkwassers sicherstellen sollen. Darunter findet sich seit dem 01.10.1989 auch der Grenzwert für Pflanzenschutzmittel von 0,1 µg/l (Einzelsubstanz) bzw. 0,5 µg/l (Summenwert). Damit setzte die Bundesrepublik Deutschland die EU-Trinkwasser-Richtlinie (80 / 778 / EWG) aus dem Jahr 1980 in nationales Recht um. Diese gültigen Grenzwerte basieren auf dem Vorsorgeprinzip und sind zu meist ohne wissenschaftliche Orientierung und toxikologischen Bezug. Somit liegen sie um Zehnerpotenzen unter den zugelassenen Rückstandswerten in Nahrungsmitteln, die ihrerseits toxikologisch unbedenklich sind und die zusätzlich bereits einen aus toxikologischer Sicht bedeutenden Sicherheitsfaktor enthalten (BLUME et al., 1992).

### **Bodenschutzgesetz**

Mit dem neuen Bundes-Bodenschutzgesetz und der Bodenschutz- und Altlastenverordnung, die zum 01.03.1999 in Kraft trat, liegt für den vorbeugenden Bodenschutz und die Altlastensanierung erstmals ein bundeseinheitliches, verbindliches Rahmenkonzept vor, an welches sich die Landesgesetzgebung in Zukunft anpassen und entsprechend ausführen wird (KÖNIG & FEHLAU, 1998 und STEFFEN, 1998). Mit dem BBodSchG wurden der vorbeugende Bodenschutz und die Altlastensanierung zusammengeführt und zugleich erstmals bundeseinheitliche Anforderungen für den Schutz des Bodens in einem Gesetz festgelegt. Zweck des 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. Durch die Erstreckung der Pflicht zur Bodensanierung auf kontaminierte Gewässer gelten künftig für beide Sanierungen erstmals einheitliche Anforderungen. Die Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV) legt insbesondere die Anforderungen an die Vorsorge gegen schädliche Bodenveränderungen und die Untersuchung und Bewertung von altlastverdächtigen Flächen fest, bestimmt Prüf- und Maßnahmenwerte, konkretisiert die Anforderungen des Gesetzes an Sanierungsuntersuchungen und den Inhalt von Sanierungsplänen und regelt Sanierungs-, Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen (KÖNIG & FEHLAU, 1998, STEFFEN, 1998).

## Sonstige relevante Rechtsgrundlagen

Chemikaliengesetz, Bundesimmissionsschutzgesetz, Gefahrstoffverordnung und Abfallgesetz sind nur einige der Regelwerke, in denen auch der Pflanzenschutz zur Sprache kommt. Daneben regelt auch beispielsweise das Bundesnaturschutzgesetz ebenfalls indirekt Teilaspekte über Verwendung und Umgang mit Pflanzenschutzmittel bezüglich wildlebender Pflanzen und Tiere, des Wassers und des Bodens.

Im Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1986 der biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft ist Lindan mit den Gewässerschutzauflagen 230, W2 belegt. Das heißt, die Anwendung in Zuflussbereichen von Wassergewinnungsanlagen ist nur auf Flächen erlaubt, von denen die Fließzeit des Wassers bis zur Fassungsanlage mehr als 50 Tage beträgt (d.h. nur in Schutzzone III). In Zuflussbereichen von Wassergewinnungsanlagen ist die Durchführung von Tauchvorgängen nur in Zone III erlaubt. Die behandelten Pflanzen dürfen in Zone II ausgepflanzt werden. Die Anwendung in unmittelbarer Nähe von Gewässern (5-10 m) ist verboten (HABERER et al., 1988, FRIESEL et al., 1987, KIPER, 1986). Im Katalog wassergefährdender Stoffe ist Lindan in die Wassergefährdungsklasse WGK 3 (stark wassergefährdend) eingestuft worden (VOGL et al.,).

Des Weiteren sind folgende Gefahrenhinweise und Sicherheitsvorschläge für HCH und Lindan vorgeschrieben:

R-Sätze (Hinweise auf besondere Gefahren):

HCH:	R 21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
	R 25	Giftig beim Verschlucken
	R 40	Irreversibler Schaden möglich
Lindan:	R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut

S-Sätze (Sicherheitsratschläge):

HCH:	S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
	S 13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
	S 44	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen
	S 22	Staub nicht einatmen
	S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
Lindan:	S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
	S 13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
	S 44	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen

Die Gefahrenstoffverordnung (Anhang IV) schreibt vor, dass HCH und Lindan mit dem Gefahrensymbol „T“ (Totenkopf) und der Gefahrenbezeichnung „giftig“ gekennzeichnet sein müssen.

Nach der Gefahrenstoffverordnung Straße (GGSV) ist Lindan folgendermaßen klassifiziert (VOGL et al.):

festе Stoffe (20 - 100 %) und flüssige Stoffe (5 - 100 %) Klasse 6.1 Ziffer 72c  
sonst kein Gefahrgut

## **A 2.2 Europaweite Regelungen**

### **POPs-Konvention (Stockholmer Übereinkommen)**

Die internationale Staatengemeinschaft hat sich im Mai 2001 darauf geeinigt, die persistenten organischen Schadstoffe (POPs) zu verbieten. Diese Einigung ist im sogenannten Stockholmer-Übereinkommen (ANONYMUS, 2001) niedergeschrieben. Sie ist erst mit der Ratifizierung durch 50 Staaten am 17.05.2004 in Kraft getreten. Aktuell (Stand Oktober 2006) liegen 133 Ratifizierungen vor.

Ziel der POP-Konvention ist das weltweite Verbot des sogenannten „dreckigen Dutzend“ (dirty dozen). Hierzu gehören neben Pflanzenschutzmitteln und Industriechemikalien auch Nebenprodukte aus Produktion und Verbrennung wie Dioxine und Furane. Alle Schadstoffen zeichnen sich durch Langlebigkeit, Bioakkumulation, Öko- und Humantoxizität und ein Potenzial zum Ferntransport in Wasser, Boden und Luft aus.

Die Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens in die europäische Gesetzgebung erfolgte in Form der „EG-POP-Verordnung“ - Verordnung (EG) Nr. 850/2004 über persistente organische Schadstoffe (AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN UNION, 2004).

Hexachlorcyclohexan ist zwar nicht im Übereinkommen aufgeführt, jedoch im Protokoll zum Übereinkommen. Hiernach waren als Verwendungszweck noch die nachfolgenden Ausnahmen zugelassen: Bis zum 1.9.2006 durfte mit HCH noch eine professionelle Schutzbehandlung und industriellen Behandlung von Schnitt-, Bau- und Rundholz erfolgen, die industrielle und private Anwendung in Innenräumen konnte ebenfalls noch erlaubt werden. Bis zum 31.12.2007 durfte technisches HCH noch zur Verwendung als Zwischenprodukt in der Chemieproduktion verwendet werden und Produkte mit mindestens 99 %  $\gamma$ -HCH (d.h. Lindan) durften als Insektizid im öffentlichen Gesundheitswesen und im Veteri-

närwesen eingesetzt werden. Seit 01.01.2008 darf HCH nicht mehr verwendet werden.

Nach Artikel 7 Absatz 2 der „EG-POP-Verordnung“ müssen POP-Abfälle so verwertet oder beseitigt werden, dass die in ihnen enthaltenen Schadstoffe zerstört oder unumkehrbar umgewandelt werden. Eine Entsorgung nach sonstigem EG-Recht kann erfolgen, wenn bestimmte Grenzwerte eingehalten sind. Diese sind in Verordnung (EG) Nr. 1195/2006 zur Änderung von Anhang IV der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 definiert. Für die Summe von alpha-, beta- und gamma-HCH in einem Abfall gilt ein Grenzwert von 50 mg/kg.

Der Europarat hat bisher zwei Richtlinien verabschiedet, die die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und Qualitätsanforderungen an Oberflächen- und Trinkwasser betreffen. Zu den nachfolgenden Änderungen und Ergänzungen zählt auch die in letzter Zeit heftig diskutierte Änderung über einheitliche Grundsätze zur Zulassung von Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffe.

### **EU-Richtlinie über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln (94/414 EWG)**

In dieser Richtlinie wurde 1991 die Harmonisierung der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln innerhalb der europäischen Gemeinschaft beschlossen. Ziel dieser sog. Vermarktungsrichtlinie war es, Wettbewerbsverzerrungen in der EU zu unterbinden.

Nach der Richtlinie dürfen Pflanzenschutzmittel nur dann zugelassen werden, wenn ihre Anwendung keine schädlichen Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier oder auf das Grund- und Trinkwasser hat. Im Juni 1991 haben die Agrarminister der europäischen Union in Anhang VI dieser Richtlinie beschlossen, dass – wenn für ein Pflanzenschutzmittel keine toxikologisch begründeten Richtwerte vorliegen – der bestehende EU-Trinkwassergrenzwert eingehalten werden muss. Neues Recht gilt aber für einige Wirkstoffe, für die solche toxikologisch begründeten Richtwerte vorliegen (WHO-Leitwerte). Diese dürfen zukünftig für zunächst fünf Jahre zugelassen werden, auch wenn ihr Grenzwert den der Trinkwasserrichtlinie überschreitet.

Kritiker dieser neuen EU-Zulassungsregelung aus den Reihen der deutschen Wasserwirtschaft befürchten, dass nun Stoffe, die in Deutschland nicht zugelassen sind, wieder auf den Markt kommen könnten. Das Landwirtschaftsminis-

terium betont jedoch, dass nationale Verfahren weiterhin bestehen bleiben können, das heißt ein Staat den Pestizideinsatz in seinem eigenen Hoheitsgebiet untersagen kann. Somit würde das bisher hohe Schutzniveau des Trinkwassers in der Bundesrepublik von der EU-Novelle nicht beeinträchtigt.

### **EU-Trinkwasserrichtlinie (80 / 778 / EWG)**

Die aus dem Jahre 1980 stammende EU-Trinkwasserrichtlinie beruht auf dem Vorsorgeprinzip, wobei der Grenzwert zunächst einmal auf EG-Ebene pauschal für alle Pflanzenschutzmittel nahe der damaligen Nachweisgrenze auf 0,1 bzw. 0,5 µg/l festgelegt wurde (BLUME et al., 1992).

Die EG-Richtlinie sieht 0,1 µg/l Lindan im Trinkwasser als Höchstgrenze vor. In den USA werden 0,4 µg/l toleriert.

Am 04.05.1976 hat die EG die Gewässerschutzrichtlinie erlassen (Richtlinie betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft). Am 03.12. desselben Jahres wurde von den Rheinanliegerstaaten und der EG das Rhein-Chemieabkommen unterzeichnet (Übereinkommen zum Schutz des Rhein gegen chemische Verunreinigungen). Beide Gesetzesakten enthalten die Liste I, die sog. „schwarze Liste“. Hier sind die Stoffe in Klassen zusammengefasst. HCH (einschließlich aller Isomere) wurde in die schwarze Liste wassergefährdender Stoffe aufgenommen, welche die obengenannte Liste I definieren soll. HCH war auch schon früher auf EG-Ebene in einer Liste von 21 prioritär ausgewählten Stoffen enthalten. HCH steht ebenfalls in der sog. Rheinliste (KRISOR, 1982).

Nach der EG-Richtlinie 76/768/EG darf HCH nicht in kosmetischen Produkten enthalten sein [ECDIN Datenbankabfrage].

### **A 2.3 Empfehlungen und Grenzwerte**

Überschreitungen der EU-Grenzwerte dürfen nicht generell als gesundheitsgefährdend bewertet werden. Grundlage für die Festlegung von Richt- und Grenzwerten sind umfangreiche Tierversuche und andere toxikologische Untersuchungen in Verbindung mit Sicherheitsfaktoren, die eine Übertragbarkeit vom Tier auf den Menschen gewährleisten sollen. Bei den meisten Pflanzenschutzmittelwirkstoffen mit einem Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg/l werden weniger als 1 % der toxikologisch begründeten Werte ausgeschöpft, d.h. ein ausreichender Sicherheitsfaktor ist eingebaut. Generell fordert aber auch die Pflan-

zenschutzkommission, dass Konzentrationen über 10 µg/l als Einzel- oder Summenwert nicht toleriert werden sollen.

Nach der Richtlinie des Rates betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Ableitungen von Hexachlorcyclohexan vom 09.10.1984 liegt das Qualitätsziel (Mindestanforderung zum Schutz des Lebens im Wasser) für Ästuare und Küstengewässer bei einem Wert von 0,02 µg/l, für oberirdische Binnengewässer, die von Ableitungen betroffen sind bei 0,1 µg/l (Angaben jeweils Summe aller HCH-Isomere). In den Niederlanden gibt es einen Richtwert von 1988 für Oberflächenwasser zum Schutz von Süßwasserorganismen von 1 µg/l (RIPPEN, 1984). Zur Erhaltung einer intakten Biozönose im Gewässer soll nach der Auffassung der US-Umweltbehörde eine Konzentration von 0,01 µg/l Lindan nicht überschritten werden (LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993).

Seit 01.10.1988 existiert für die EG-Staaten ein Grenzwert für HCH-Produktion von 2g HCH pro Tonne produziertem HCH und 2 mg HCH pro Liter Abwasser (Monatsmittelwert) [Richtlinie des Rates betreffend Grenzwerte und Qualitätsziele für Ableitungen von Hexachlorcyclohexan vom 09.10.1984; (RIPPEN, 1984)].

Für Trinkwasser empfiehlt die WHO für Lindan einen Richtwert von 3 µg/l, demgegenüber steht ein EG-Grenzwert (Grenzwert der Trinkwasserverordnung) von 0,1 µg/l.

Aus dem Jahre 1994 gibt es einen Vorschlag für ländereinheitliche nutzungs- und schutzgutbezogene Bodenprüfwerte für HCH-Isomerengemische (RIPPEN, 1984). Die Werte sind in nachfolgender Tab. A 2.3 angeführt.

**Tab. A 2.3: Nutzungs- und schutzgutbezogene Bodenprüfwerte für HCH-Isomerengemische**

Nutzung	Menge [mg/kg TS]
Kinderspielplätze	0,2
Wohngebiete	0,4
Park- und Freizeitanlagen	1,0
Gewerbe- und Industriegebiete	2,0

In den Niederlanden existieren folgende Richtwerte für Boden (RIPPEN, 1984):

**Tab. A 2.4: Niederländische Richtwerte für Boden**

Kategorie	Hinweis	Jahr	Menge [mg/kg TS]
A	Referenz	1988	0,001 (bei 10 % organ. Material; organ. Chlorpestizide einzeln)
B	nähere Untersuchung	1983, 1988	0,5 (organ. Chlorpestizide einzeln)
C	Sanierungsuntersuchung	1983, 1988	5 (organ. Chlorpestizide einzeln)
C	ernsthafte toxikologische/ökotoxikologische Gefährdung	1990/91	0,6 (für Standardboden; nur $\beta$ -HCH)
C	ernsthafte toxikologische/ökotoxikologische Gefährdung	1993	2 (für Standardboden; Summe aller HCH-Isomere)

In der Bundesrepublik existieren für HCH zwei MAK-Werte (DFG):

**Tab. A 2.5: MAK-Werte für HCH in der Bundesrepublik Deutschland**

1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (technisches Gemisch aus $\alpha$ - und $\beta$ -HCH)	0,5 mg/m <sup>3</sup> * (gemessen als Gesamtstaub)
Lindan	0,5 mg/m <sup>3</sup> (gemessen als Gesamtstaub)

\*0,5 = (Konz.  $\alpha$ -HCH / 5) + Konz.  $\beta$ -HCH

Neben dem MAK-Wert gibt es aufgrund des Verdachts einer karzinogenen Wirkung des  $\beta$ -HCH zusätzlich ein Expositionsäquivalent (EKA), das bei < 20  $\mu$ g/l Blut und bei < 25  $\mu$ g/l Plasma/Serum liegt (DFG).

FAO/WHO schlagen einen ADI (acceptable daily intake) für Lindan von 12,5  $\mu$ g/kg Körpergewicht vor (LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1993), bzw. einen ADI-Wert der WHO für Lindan von 0,01 mg/kg/d.

Da für  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH ADI-Werte bislang fehlen, hat HAPKE (1983) diese ermittelt, indem er Tierversuche nach international üblichen Verfahren ausgewertet hat (Tab. A 2.6).

**Tab. A 2.6: ADI-Werte und duldbare Konzentrationen für HCH-Rückstände (HAPKE, 1983)**

	No effect level (mg/kg Rattenfutter) NEL	Annehmbare Tagesdosis (mg/kg Körpergewicht) ATD (=ADI)*	Duldbare Konzentration (mg/kg Nahrung) DK*
$\alpha$ -HCH	10	0,005	0,3
$\beta$ -HCH	(2)	0,001	0,06
$\gamma$ -HCH	25	0,0125	0,75

\*Der Errechnung der ATD und der DK liegen folgende Formeln zugrunde:

$$ATD = NEL \cdot 0,05/100$$

$$DK = ATD \cdot 60 \text{ kg} / 0,4 \cdot 2,5$$

Die Errechnung geht von folgenden Voraussetzungen aus:

NEL höchste Konzentration im Rattenfutter ohne Wirkung;

50g/kg täglicher Futtermittelverbrauch der Ratten;

100 Sicherheitsfaktor;

60 kg Körpergewicht des Menschen;

0,4 kg täglicher Nahrungsverzehr;

2,5 zusätzlicher Sicherheitsfaktor für besonders empfindliche Bevölkerungsgruppen.

Für einen 8 kg schweren Säugling mit einem täglichen Fettverzehr von 20 g (über die Muttermilch) berechnete HAPKE (1983) folgende duldbare Konzentrationen im Fettanteil der Frauenmilch:

**Tab. A 2.7: Duldbare HCH-Konzentrationen im Fettanteil der Frauenmilch**

$\alpha$ -HCH	0,04	mg/kg
$\beta$ -HCH	0,008	mg/kg
$\gamma$ -HCH	0,1	mg/kg

Vergleicht man diese Werte mit den in der Muttermilch gefundenen Konzentrationen, so wird deutlich, dass die duldbaren Konzentrationen um ein Vielfaches überschritten werden. HAPKE (1983) gibt die in der Muttermilch (Fettanteil) gefundenen Mittelwerte wie folgt an:

**Tab. A 2.8: In Muttermilch (Fettanteil) ermittelten HCH-Konzentrationen**

$\alpha$ -HCH	0,07	mg/kg
$\beta$ -HCH	0,44	mg/kg
$\gamma$ -HCH	0,04	mg/kg

Da in Einzelfällen wesentlich höhere Konzentrationen gefunden wurden, erhöht sich das gesundheitliche Risiko weiterhin erheblich. Es ist, so HAPKE (1983), also festzustellen, dass für  $\alpha$ -HCH die duldbaren Konzentrationen im Mittel um

das Doppelte, in Ausnahmefällen sogar um das 25fache überschritten wird. Beim  $\beta$ -HCH werden mittlere Überschreitungen um das 50fache, in Extremfällen um das 500fache berichtet. Für  $\gamma$ -HCH liegen Überschreitungen nur in wenigen Fällen vor.

### A 3 - Abbauraten im Laborexperiment

Tab. A 3.1: Abbauraten von  $\beta$ -HCH unter anaeroben Bedingungen in gekalkten Ansätzen (Inkubationstemperatur 20° C;  $\frac{1}{2}$  WK<sub>max</sub>); Versuch 4.1.4

Datum			30.07.97	10.09.97		05.11.97		01.12.27	
Versuchstag			0	40		95		121	
An-satz	Substrat auf 550 g Boden	Kalk	$\beta$ -HCH [mg/kg]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbaurrate [%]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbaurrate [%]	$\beta$ -HCH [mg/kg]	Abbaurrate [%]
AA1		10 g	17,8	10,6	40	2,31	87	1,59	91
AA2		20 g	17,8	6,03	66	1,78	90	0,84	95
AA3		30 g	17,8	11,6	35	3,37	81	1,53	91
AA4	406 mg Melasse	10 g	17,8	5,23	71	2,39	87	1,13	94
AA5	406 mg Melasse	20 g	17,8	5,06	72	2,37	87	1,30	93
AA6	406 mg Melasse	30 g	17,8	6,31	64	2,12	88	1,19	93
AA7	1218 mg Melasse	10 g	17,8	7,04	60	2,71	85	1,50	92
AA8	1218 mg Melasse	20 g	17,8	5,55	69	1,98	89	1,01	94
AA9	1218 mg Melasse	30 g	17,8	5,52	69	2,17	88	0,95	95
AA10	2437 mg Melasse	10 g	17,8	7,11	60	1,95	89	1,60	91
AA11	2437 mg Melasse	20 g	17,8	5,69	68	1,90	89	0,59	97
AA12	2437 mg Melasse	30 g	17,8	5,76	68	1,41	92	0,52	97
AA13	846 mg Vinasse	10 g	17,8	3,98	78	1,47	92	0,65	96
AA14	846 mg Vinasse	20 g	17,8	6,34	64	2,35	87	1,57	91
AA15	846 mg Vinasse	30 g	17,8	3,55	80	2,03	89	0,95	95
AA16	2538 mg Vinasse	10 g	17,8	4,08	77	1,43	92	0,73	96
AA17	2538 mg Vinasse	20 g	17,8	5,11	71	1,84	90	0,78	96
AA18	2538 mg Vinasse	30 g	17,8	5,76	68	2,21	88	1,22	93
AA19	5077 mg Vinasse	10 g	17,8	7,42	58	4,02	77	1,52	91
AA20	5077 mg Vinasse	20 g	17,8	6,69	62	3,78	79	1,07	94
AA21	5077 mg Vinasse	30 g	17,8	6,86	61	5,21	71	1,88	89
Mittelwert					65		87		94

## A 4 - Faulgasanalysen ( $^{14}\text{C}$ -Messungen)

### Messung des Gasvolumens

Ansatz: mit Ethanol  
 Inkubationsdauer: 2 Tage  
 Gesamtgasvolumen: 356 mL  
 davon  $\text{CO}_2$ : 55 mL (15,3 %)

**Tab. A 4.1:  $^{14}\text{C}$ -b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität ( $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  oder  $^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$ )**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert [dpm] (korrigiert)	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von $44,4 \cdot 10^6$ dpm
NaOH (100 $\mu\text{L}$ )	219	0		
NaOH (100 $\mu\text{L}$ )	207	0		
NaOH- $\text{CO}_2$ (100 $\mu\text{L}$ )	290	71	142000	0,32 %
NaOH- $\text{CO}_2$ (200 $\mu\text{L}$ )	362	155	155000	0,35 %
NaOH- $\text{CH}_4$ (100 $\mu\text{L}$ ), 1. WF	148	-71	-142000	-0,32 %
NaOH- $\text{CH}_4$ (200 $\mu\text{L}$ ), 1. WF	129	-78	-78000	-0,18 %
NaOH- $\text{CH}_4$ (100 $\mu\text{L}$ ), 2. WF	154	-65	-130000	-0,29 %
NaOH- $\text{CH}_4$ (200 $\mu\text{L}$ ), 2. WF	103	-104	-104000	-0,23 %

Ansatz: mit Ethanol  
 Inkubationsdauer: 28 Tage  
 Gesamtgasvolumen: 355 mL  
 davon  $\text{CO}_2$ : 56 mL (15,9 %)

**Tab. A 4.2:  $^{14}\text{C}$ -b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität ( $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  oder  $^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$ )**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert [dpm] (korrigiert)	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von $44,4 \cdot 10^6$ dpm
NaOH (100 $\mu\text{L}$ )	201	0		
NaOH (200 $\mu\text{L}$ )	149	0		
NaOH- $\text{CO}_2$ (100 $\mu\text{L}$ )	614	413	826000	1,86 %
NaOH- $\text{CO}_2$ (200 $\mu\text{L}$ )	916	767	767000	1,73 %
NaOH- $\text{CH}_4$ (100 $\mu\text{L}$ )	286	85	170000	0,38 %
NaOH- $\text{CH}_4$ (200 $\mu\text{L}$ )	240	91	91000	0,20 %

Ansatz: ohne Ethanol  
 Inkubationsdauer: 28 Tage  
 Gesamtgasvolumen: 348 mL  
 davon CO<sub>2</sub>: 46 mL (13,3 %)

**Tab. A 4.3: <sup>14</sup>C-b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>)**

Probenbezeichnung	Meßwert [dpm]	Meßwert [dpm] (korrigiert)	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von 44,4*106 dpm
NaOH (100 µL)	201	0		
NaOH (200 µL)	149	0		
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 µL)	866	665	1E+06	3,00 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 µL)	1120	971	971000	2,19 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 µL)	298	97	194000	0,44 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 µL)	221	72	72000	0,16 %

Ansatz: mit Ethanol (nach 2. Ethanolzugabe)  
 Inkubationsdauer: 63 Tage  
 Gesamtgasvolumen: 384 mL  
 davon CO<sub>2</sub>: 40 mL (10,3 %)

**Tab. A 4.4: <sup>14</sup>C-b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>)**

Probenbezeichnung	Meßwert [dpm]	Meßwert [dpm] (korrigiert)	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von 44,4*106 dpm
NaOH (100 µL)	51	0		
NaOH (200 µL)	77	0		
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 µL)	354	303	606000	1,36 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 µL)	568	491	491000	1,11 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 µL)	97	46	92000	0,21 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 µL)	148	71	71000	0,16 %

Ansatz: ohne Ethanol, Ethanolzusatz nach 42 Tagen  
 Inkubationsdauer: 63 Tage  
 Gesamtgasvolumen: 302 mL  
 davon CO<sub>2</sub>: 23 mL (9,4 %)

**Tab. A 4.5: <sup>14</sup>C-b-HCH-Abbau in Faulschlamm - Untersuchung des Faulgases auf den Gehalt an Radioaktivität (<sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> oder <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>)**

Probenbezeichnung	Meßwert [dpm]	Meßwert [dpm] (korrigiert)	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von 44,4*10 <sup>6</sup> dpm
NaOH (100 µL)	51	0		
NaOH (200 µL)	77	0		
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 µL)	560	509	1E+06	2,29 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 µL)	970	893	893000	2,01 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 µL)	96	45	90000	0,20 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 µL)	77	0	0	0,00 %

**Tab. A 4.6: Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 1, 75. Tag**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert [dpm] (korrigiert)	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von 44,4*10 <sup>6</sup> dpm
NaOH (100 µL)	109	0		
NaOH (200 µL)	97	0		
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 µL)	309	210	315000	0,71 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 µL)	465	366	274500	0,62 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 µL)	431	332	664000	1,50 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 µL)	742	643	643000	1,45 %

Analysiertes Gasvolumen: 300 mL; davon CO<sub>2</sub>: 29,2 mL (9,7 %) NaOH-CO<sub>2</sub>: Natronlauge aus dem Orsat-Gasanalysator (150 mL Gesamtvolumen); NaOH-CH<sub>4</sub>: Natronlauge aus den Waschflaschen der Verbrennungsanalyse (200 mL Gesamtvolumen)

**Tab. A 4.7: Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 2, 75. Tag**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert [dpm] (korrigiert)	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von 44,4*10 <sup>6</sup> dpm
NaOH (100 µL)	109	0		
NaOH (200 µL)	97	0		
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 µL)	444	345	517500	1,17 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 µL)	885	786	589500	1,33 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 µL)	585	486	972000	2,19 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 µL)	949	850	850000	1,91 %

Analysiertes Gasvolumen: 400 mL; davon CO<sub>2</sub>: 47 mL (11,8 %) NaOH-CO<sub>2</sub>: Natronlauge aus dem Orsat-Gasanalysator (150 mL Gesamtvolumen); NaOH-CH<sub>4</sub>: Natronlauge aus den Waschflaschen der Verbrennungsanalyse (200 mL Gesamtvolumen)

**Tab. A 4.8: Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 1, 82. Tag**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert [dpm] (korrigiert)	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von $44,4 \cdot 10^6$ dpm
NaOH (100 $\mu$ L)	90	----		
NaOH (200 $\mu$ L)	98	----		
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 $\mu$ L)	219	125	187500	0,42 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 $\mu$ L)	407	313	234750	0,53 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 $\mu$ L)	646	552	1104000	2,49 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 $\mu$ L) *)	608	514	514000	1,16 %*)

\*) es ist nicht auszuschließen, dass nur 100  $\mu$ L in die Szintillationsflüssigkeit pipettiert wurden.

Analysiertes Gasvolumen: 300 mL; davon CO<sub>2</sub>: 37,8 mL (12,6 %); NaOH-CO<sub>2</sub>: Natronlauge aus dem Orsat-Gasanalysator (150 mL Gesamtvolumen); NaOH-CH<sub>4</sub>: Natronlauge aus den Waschflaschen der Verbrennungsanalyse (200 mL Gesamtvolumen)

**Tab. A 4.9: Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 2, 82. Tag**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert, korr. [dpm]	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von $44,4 \cdot 10^6$ dpm
NaOH (100 $\mu$ L)	90			
NaOH (200 $\mu$ L)	98			
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 $\mu$ L)	503	409	613500	1,38 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 $\mu$ L)	1061	967	725250	1,63 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 $\mu$ L)	606	512	1024000	2,31 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 $\mu$ L)	1002	908	908000	2,05 %

Analysiertes Gasvolumen: 400 mL; davon CO<sub>2</sub>: 74,2 mL (18,6 %); NaOH-CO<sub>2</sub>: Natronlauge aus dem Orsat-Gasanalysator (150 mL Gesamtvolumen); NaOH-CH<sub>4</sub>: Natronlauge aus den Waschflaschen der Verbrennungsanalyse (200 mL Gesamtvolumen)

**Tab. A 4.10: Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 1, 118. Tag**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert, korr. [dpm]	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von $44,4 \cdot 10^6$ dpm
NaOH (100 $\mu$ L)	64	-----		
NaOH (200 $\mu$ L)	71	-----		
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 $\mu$ L)	335	267	400500	0,90 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 $\mu$ L) *)	336	268	201000	0,45 %*)
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 $\mu$ L)	322	254	508000	1,14 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 $\mu$ L)	523	455	455000	1,02 %

\*) es ist nicht auszuschließen, dass nur 100  $\mu$ L in die Szintillationsflüssigkeit pipettiert wurden.

Analysiertes Gasvolumen: 300 mL; davon CO<sub>2</sub>: 48,2 mL (16,0 %); NaOH-CO<sub>2</sub>: Natronlauge aus dem Orsat-Gasanalysator (150 mL Gesamtvolumen); NaOH-CH<sub>4</sub>: Natronlauge aus den Waschflaschen der Verbrennungsanalyse (200 mL Gesamtvolumen)

**Tab. A 4.11: Ergebnis der Faulgasanalyse, Ansatz 2, 118. Tag**

Probenbezeichnung	Messwert [dpm]	Messwert, kor. [dpm]	Gesamtaktivität [dpm]	Prozentual von $44,4 \cdot 10^6$ dpm
NaOH (100 $\mu$ L)	64	----		
NaOH (200 $\mu$ L)	71	----		
NaOH-CO <sub>2</sub> (100 $\mu$ L)	508	440	660000	1,49 %
NaOH-CO <sub>2</sub> (200 $\mu$ L)	912	844	633000	1,43 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (100 $\mu$ L)	432	364	728000	1,64 %
NaOH-CH <sub>4</sub> (200 $\mu$ L)	1029	961	961000	2,16 %

Analysiertes Gasvolumen: 500 mL; davon CO<sub>2</sub>: 100 mL (20,0 %); NaOH-CO<sub>2</sub>: Natronlauge aus dem Orsat-Gasanalysator (150 mL Gesamtvolumen); NaOH-CH<sub>4</sub>: Natronlauge aus den Waschflaschen der Verbrennungsanalyse (200 mL Gesamtvolumen)

## A 5 - Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch

Tab. A 5.1: Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch (1. Ernte)

Gefäß- Nr.	Pflanze	Spross			Wurzeln		
		Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	TM [%]	Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	TM [%]
1060	Sonnenblumen	199,5	34,4	17,2	28,7	4,52	15,8
1061	Sonnenblumen	204,6	33,3	16,3	30,9	5,13	16,6
1062	Sonnenblumen	198,7	45,0	22,7	32,3	5,71	17,7
1063	Sonnenblumen	210,0	36,5	17,4	31,4	5,00	15,9
1064	Sonnenblumen	209,6	41,7	19,9	33,0	5,06	15,3
1065	Sonnenblumen	200,2	29,6	14,8	30,6	4,34	14,2
<b>1060 - 1065</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>203,8</b>	<b>36,76</b>	<b>18,0</b>	<b>31,13</b>	<b>4,96</b>	<b>15,9</b>
1072	Lupinen	149,7	24,0	16,0	29,9	5,03	16,8
1073	Lupinen	144,7	22,6	15,6	31,1	5,05	16,2
1074	Lupinen	154,5	24,9	16,1	35,1	5,51	15,7
1075	Lupinen	157,6	24,2	15,3	37,3	5,59	15,0
1076	Lupinen	157,4	24,2	15,4	38,1	5,68	14,9
1077	Lupinen	148,7	23,7	15,9	31,2	5,18	16,6
<b>1072 - 1077</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>152,1</b>	<b>23,93</b>	<b>15,7</b>	<b>33,76</b>	<b>5,34</b>	<b>15,9</b>
1054	Buchweizen	199,8	28,6	14,3	18,6	3,13	16,8
1055	Buchweizen	188,2	25,1	13,3	19,7	3,20	16,3
1056	Buchweizen	178,3	24,7	13,9	16,3	2,79	17,1
1057	Buchweizen	176,8	24,9	14,1	15,8	2,67	16,9
1058	Buchweizen	185,2	22,6	12,2	16,0	2,86	17,9
1059	Buchweizen	188,1	23,9	12,7	17,9	2,75	15,4
<b>1054 - 1059</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>186,1</b>	<b>24,96</b>	<b>13,4</b>	<b>17,39</b>	<b>2,90</b>	<b>16,7</b>
1066	Borretsch	135,2	12,4	9,2	37,6	3,15	8,4
1067	Borretsch	150,2	14,7	9,8	38,4	3,70	9,6
1068	Borretsch	132,8	10,1	7,6	37,6	2,05	5,4
1069	Borretsch	100,1	9,65	9,6	33,6	3,17	9,4
1070	Borretsch	96,8	7,54	7,8	14,6	1,16	8,0
1071	Borretsch	145,9	14,3	9,8	30,9	3,12	10,1
<b>1066 - 1071</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>126,8</b>	<b>11,4</b>	<b>9,0</b>	<b>32,1</b>	<b>2,73</b>	<b>8,5</b>

Tab. A 5.2: Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch (2. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Spross			Wurzeln		
		Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	TM [%]	Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	TM [%]
1060	Sonnenblumen	145,6	18,7	12,9	24,8	2,60	10,5
1061	Sonnenblumen	151,7	18,1	12,0	30,4	2,50	8,2
1062	Sonnenblumen	141,7	17,4	12,3	30,2	2,81	9,3
1063	Sonnenblumen	140,6	17,1	12,1	23,3	2,38	10,2
1064	Sonnenblumen	145,4	20,2	13,9	33,4	2,88	8,6
1065	Sonnenblumen	131,0	17,9	13,7	24,6	2,74	11,1
<b>1060 - 1065</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>142,7</b>	<b>18,2</b>	<b>12,8</b>	<b>27,8</b>	<b>2,65</b>	<b>9,7</b>
1072	Lupinen	83,0	11,7	14,1	29,2	2,58	8,8
1073	Lupinen	85,5	12,4	14,5	27,6	2,39	8,7
1074	Lupinen	81,1	11,9	14,7	29,4	2,44	8,3
1075	Lupinen	89,1	12,6	14,1	25,9	2,34	9,0
1076	Lupinen	81,6	11,8	14,4	19,8	1,74	8,8
1077	Lupinen	58,0	8,44	14,5	31,2	2,22	7,1
<b>1072 - 1077</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>79,7</b>	<b>11,5</b>	<b>14,4</b>	<b>27,2</b>	<b>2,29</b>	<b>8,5</b>
1054	Buchweizen	118,8	15,2	12,8	7,36	1,28	17,4
1055	Buchweizen	128,2	17,1	13,3	7,46	1,28	17,2
1056	Buchweizen	127,3	17,3	13,6	6,41	1,24	19,3
1057	Buchweizen	124,1	17,1	13,8	7,87	1,20	15,2
1058	Buchweizen	132,7	19,8	14,9	8,25	1,57	19,0
1059	Buchweizen	124,3	18,0	14,5	7,70	1,27	16,5
<b>1054 - 1059</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>125,9</b>	<b>17,4</b>	<b>13,8</b>	<b>7,51</b>	<b>1,31</b>	<b>17,4</b>
1066	Borretsch	73,3	7,59	10,4	14,9	1,64	11,0
1067	Borretsch	77,1	9,77	12,7	16,4	1,81	11,1
1068	Borretsch	78,5	8,42	10,7	11,7	1,32	11,3
1069	Borretsch	50,5	6,13	12,1	7,12	0,64	9,0
1070	Borretsch	65,0	7,79	12,0	17,6	1,91	10,8
1071	Borretsch	61,5	7,80	12,7	15,3	1,77	11,6
<b>1066 - 1071</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>67,7</b>	<b>7,92</b>	<b>11,8</b>	<b>13,8</b>	<b>1,52</b>	<b>10,8</b>

Tab. A 5.3: Erträge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch (1. und 2. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Spross			Wurzeln		
		Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	TM [%]	Frischmasse [g]	Trockenmasse [g]	TM [%]
1072	Sonnenblumen	345,0	53,1	15,4	53,4	7,12	13,3
1073	Sonnenblumen	356,3	51,4	14,4	61,3	7,63	12,5
1074	Sonnenblumen	340,4	62,5	18,4	62,5	8,52	13,6
1075	Sonnenblumen	350,6	53,6	15,3	54,7	7,38	13,5
1076	Sonnenblumen	355,0	61,9	17,4	66,4	7,94	12,0
1077	Sonnenblumen	331,2	47,6	14,4	55,2	7,08	12,8
<b>1072 - 1077</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>346,4</b>	<b>55,0</b>	<b>15,9</b>	<b>58,9</b>	<b>7,61</b>	<b>12,9</b>
1066	Lupinen	232,7	35,7	15,4	59,1	7,61	12,9
1067	Lupinen	230,3	34,9	15,2	58,6	7,44	12,7
1068	Lupinen	235,6	36,8	15,6	64,4	7,95	12,3
1069	Lupinen	246,7	36,8	14,9	63,2	7,93	12,5
1070	Lupinen	239,0	36,0	15,1	57,8	7,42	12,8
1071	Lupinen	206,8	32,2	15,5	62,3	7,40	11,9
<b>1066 - 1071</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>231,8</b>	<b>35,4</b>	<b>15,3</b>	<b>60,9</b>	<b>7,63</b>	<b>12,5</b>
1060	Buchweizen	318,6	43,8	13,7	26,0	4,41	17,0
1061	Buchweizen	316,4	42,1	13,3	27,2	4,48	16,5
1062	Buchweizen	305,6	42,0	13,7	22,7	4,03	17,7
1063	Buchweizen	301,0	42,0	14,0	23,7	3,87	16,3
1064	Buchweizen	317,9	42,3	13,3	24,2	4,43	18,3
1065	Buchweizen	312,3	41,9	13,4	25,6	4,02	15,7
<b>1060 - 1065</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>312,0</b>	<b>42,4</b>	<b>13,6</b>	<b>24,9</b>	<b>4,21</b>	<b>16,9</b>
1054	Borretsch	208,5	20,0	9,6	52,6	4,79	9,1
1055	Borretsch	227,3	24,4	10,7	54,8	5,51	10,1
1056	Borretsch	211,3	18,5	8,8	49,3	3,37	6,8
1057	Borretsch	150,6	15,8	10,5	40,8	3,81	9,3
1058	Borretsch	161,8	15,3	9,5	32,2	3,07	9,5
1059	Borretsch	207,4	22,1	10,6	46,2	4,89	10,6
<b>1054 - 1059</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>194,5</b>	<b>19,4</b>	<b>9,9</b>	<b>46,0</b>	<b>4,24</b>	<b>9,2</b>

## A 6 - b-HCH-Gehalte der Versuchspflanzen im Gefäßversuch

Tab. A 6.1: b-HCH-Gehalte und Entzüge der Sonnenblumen im Gefäßversuch (1. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Proben-Nr.	Auswaage TM [g]	Gehalt $\beta$ -HCH [mg/kg TM]	$\beta$ -HCH absolut [mg]	Änderung Konzentration $\beta$ -HCH absolut +/- [%]	$\beta$ -HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden	$\beta$ -HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg
							kalkuliert aus der HCH-Aufnahme in Wurzel und Blatt	
1060	Sonnenblumenwurzel	22232	4,52	7,02	0,032		0,061	30,6
1061	Sonnenblumenwurzel	22233	5,13	6,98	0,036		0,102	50,9
1062	Sonnenblumenwurzel	22234	5,71	7,05	0,040		0,135	67,3
1063	Sonnenblumenwurzel	22235	5,00	6,91	0,035		0,113	56,4
1064	Sonnenblumenwurzel	22236	5,06	6,81	0,034		0,158	79,0
1065	Sonnenblumenwurzel	22237	4,34	6,10	0,026		0,110	55,0
	<i>Mittelwert</i>		4,96	6,81	0,034		0,113	56,5
1060	Sonnenblumenblatt	22238	34,4	0,86	0,029			
1061	Sonnenblumenblatt	22239	33,3	1,98	0,066			
1062	Sonnenblumenblatt	22240	45,0	2,09	0,094			
1063	Sonnenblumenblatt	22241	36,5	2,14	0,078			
1064	Sonnenblumenblatt	22242	41,7	2,96	0,124			
1065	Sonnenblumenblatt	22243	29,6	2,82	0,084			
	<i>Mittelwert</i>		36,8	2,14	0,079			
1060	Sonnenblumenboden	22244	6000	13,2	79,0	5,4		
1061	Sonnenblumenboden	22245	6000	12,1	72,9	-2,7		
1062	Sonnenblumenboden	22246	6000	12,9	77,4	3,4		
1063	Sonnenblumenboden	22247	6000	12,5	74,8	-0,1		
1064	Sonnenblumenboden	22248	6000	11,4	68,4	-8,7		
1065	Sonnenblumenboden	22249	6000	11,3	68,0	-9,2		
	<i>Mittelwert</i>		6000	12,2	73,4	-2,0		

Tab. A 6.2: b-HCH-Gehalte und Entzüge der Lupinen im Gefäßversuch (1. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Proben-Nr.	Auswaage TM [g]	Gehalt $\beta$ -HCH [mg/kg TM]	$\beta$ -HCH absolut [mg]	Änderung Konzentration $\beta$ -HCH absolut +/- [%]	$\beta$ -HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden	$\beta$ -HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg
							kalkuliert aus der HCH-Aufnahme in Wurzel und Blatt	
1072	Lupinenwurzel	22214	5,03	4,84	0,024		0,090	45,2
1073	Lupinenwurzel	22215	5,05	4,82	0,024		0,087	43,3
1074	Lupinenwurzel	22216	5,51	5,07	0,028		0,090	44,9
1075	Lupinenwurzel	22217	5,59	4,68	0,026		0,094	46,8
1076	Lupinenwurzel	22218	5,68	4,96	0,028		0,092	46,1
1077	Lupinenwurzel	22219	5,18	4,88	0,025		0,091	45,4
	<i>Mittelwert</i>		5,34	4,88	0,026		0,091	45,3
1072	Lupinenblatt	22220	24,0	2,75	0,066			
1073	Lupinenblatt	22221	22,6	2,76	0,062			
1074	Lupinenblatt	22222	24,9	2,48	0,062			
1075	Lupinenblatt	22223	24,2	2,79	0,067			
1076	Lupinenblatt	22224	24,2	2,64	0,064			
1077	Lupinenblatt	22225	23,7	2,76	0,066			
	<i>Mittelwert</i>		23,9	2,70	0,065			
1072	Lupinenboden	22226	6000	13,3	79,9	6,6		
1073	Lupinenboden	22227	6000	14,0	83,8	11,9		
1074	Lupinenboden	22228	6000	13,5	81,1	8,2		
1075	Lupinenboden	22229	6000	13,7	82,1	9,6		
1076	Lupinenboden	22230	6000	11,5	68,9	-8,0		
1077	Lupinenboden	22231	6000	9,5	57,1	-23,7		
	<i>Mittelwert</i>		6000	12,6	75,5	0,8		

Tab. A 6.3: b-HCH-Gehalte und Entzüge des Buchweizen im Gefäßversuch (1. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Proben-Nr.	Auswaage TM [g]	Gehalt β-HCH [mg/kg TM]	β-HCH absolut [mg]	Änderung Konzentration β-HCH absolut +/- [%]	β-HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden	β-HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg
							kalkuliert aus der HCH- Aufnahme in Wurzel und Blatt	
1054	Buchweizenwurzel	22178	3,13	4,23	0,013		0,074	37,1
1055	Buchweizenwurzel	22179	3,20	3,24	0,010		0,038	18,8
1056	Buchweizenwurzel	22180	2,79	3,25	0,009		0,079	39,3
1057	Buchweizenwurzel	22181	2,67	3,45	0,009		0,075	37,7
1058	Buchweizenwurzel	22182	2,86	2,92	0,008		0,043	21,5
1059	Buchweizenwurzel	22183	2,75	3,27	0,009		0,049	24,3
	<i>Mittelwert</i>		2,90	3,39	0,010		0,060	29,8
1054	Buchweizenblatt	22184	28,6	2,14	0,061			
1055	Buchweizenblatt	22185	25,1	1,09	0,027			
1056	Buchweizenblatt	22186	24,7	2,81	0,070			
1057	Buchweizenblatt	22187	24,9	2,65	0,066			
1058	Buchweizenblatt	22188	22,6	1,54	0,035			
1059	Buchweizenblatt	22189	23,9	1,66	0,040			
	<i>Mittelwert</i>		25,0	1,98	0,050			
1054	Buchweizenboden	22190	6000	10,7	64,1	-14,5		
1055	Buchweizenboden	22191	6000	13,4	80,2	7,0		
1056	Buchweizenboden	22192	6000	11,2	67,3	-10,2		
1057	Buchweizenboden	22193	6000	12,8	76,5	2,2		
1058	Buchweizenboden	22194	6000	11,8	70,6	-5,7		
1059	Buchweizenboden	22195	6000	11,9	71,5	-4,5		
	<i>Mittelwert</i>		6000	11,9	71,7	-4,3		

Tab. A 6.4: b-HCH-Gehalte und Entzüge des Borretsch im Gefäßversuch (1. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Proben-Nr.	Auswaage TM [g]	Gehalt β-HCH [mg/kg TM]	β-HCH absolut [mg]	Änderung Konzentration β-HCH absolut +/- [%]	β-HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden	β-HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg
							kalkuliert aus der HCH- Aufnahme in Wurzel und Blatt	
1066	Borretschwurzel	22196	3,15	3,13	0,010		0,042	21,1
1067	Borretschwurzel	22197	3,70	3,35	0,012		0,048	24,0
1068	Borretschwurzel	22198	2,05	3,66	0,007		0,034	17,1
1069	Borretschwurzel	22199	3,17	3,86	0,012		0,037	18,7
1070	Borretschwurzel	22200	1,16	3,73	0,004		0,023	11,3
1071	Borretschwurzel	22201	3,12	3,05	0,010		0,053	26,3
	<i>Mittelwert</i>		2,73	3,46	0,009		0,040	19,8
1066	Borretschblatt	22202	12,4	2,61	0,032			
1067	Borretschblatt	22203	14,7	2,44	0,036			
1068	Borretschblatt	22204	10,1	2,65	0,027			
1069	Borretschblatt	22205	9,7	2,62	0,025			
1070	Borretschblatt	22206	7,5	2,43	0,018			
1071	Borretschblatt	22207	14,3	3,02	0,043			
	<i>Mittelwert</i>		11,4	2,63	0,030			
1066	Borretschboden	22208	6000	18,4	110,3	47,2		
1067	Borretschboden	22209	6000	15,5	92,9	24,0		
1068	Borretschboden	22210	6000	13,0	78,2	4,4		
1069	Borretschboden	22211	6000	14,0	83,9	12,0		
1070	Borretschboden	22212	6000	12,0	72,2	-3,7		
1071	Borretschboden	22213	6000	11,9	71,7	-4,3		
	<i>Mittelwert</i>		6000	14,1	84,9	13,3		

Tab. A 6.5: b-HCH-Gehalte und Entzüge der Sonnenblumen im Gefäßversuch (2. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Proben-Nr.	Auswaage TM [g]	Gehalt $\beta$ -HCH [mg/kg TM]	$\beta$ -HCH absolut [mg]	Änderung Konzentration $\beta$ -HCH absolut +/- [%]	$\beta$ -HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden  kalkuliert aus der HCH- Aufnahme in Wurzel und Blatt	$\beta$ -HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg
1060	Sonnenblumenwurzel	23048	2,60	6,83	0,018		0,055	27,4
1061	Sonnenblumenwurzel	23049	2,50	6,98	0,017		0,066	32,9
1062	Sonnenblumenwurzel	23050	2,81	7,12	0,020		0,051	25,5
1063	Sonnenblumenwurzel	23051	2,38	7,34	0,017		0,044	22,1
1064	Sonnenblumenwurzel	23052	2,88	6,67	0,019		0,069	34,3
1065	Sonnenblumenwurzel	23053	2,74	6,86	0,019		0,059	29,4
	<i>Mittelwert</i>		2,65	6,97	0,018		0,057	28,6
1060	Sonnenblumenblatt	23054	18,7	1,98	0,037			
1061	Sonnenblumenblatt	23055	18,1	2,67	0,048			
1062	Sonnenblumenblatt	23056	17,4	1,78	0,031			
1063	Sonnenblumenblatt	23057	17,1	1,56	0,027			
1064	Sonnenblumenblatt	23058	20,2	2,45	0,049			
1065	Sonnenblumenblatt	23059	17,9	2,23	0,040			
	<i>Mittelwert</i>		18,2	2,11	0,039			
1060	Sonnenblumenboden	23060	6000	12,1	72,6	0,3		
1061	Sonnenblumenboden	23061	6000	12,1	72,6	0,3		
1062	Sonnenblumenboden	23062	6000	12,3	74,0	2,3		
1063	Sonnenblumenboden	23063	6000	11,9	71,4	-1,4		
1064	Sonnenblumenboden	23064	6000	11,7	70,2	-3,0		
1065	Sonnenblumenboden	23065	6000	12,0	72,0	-0,6		
	<i>Mittelwert</i>		6000	12,0	72,1	-0,4		

Tab. A 6.6: b-HCH-Gehalte und Entzüge der Lupinen im Gefäßversuch (2. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Proben-Nr.	Auswaage TM [g]	Gehalt $\beta$ -HCH [mg/kg TM]	$\beta$ -HCH absolut [mg]	Änderung Konzentration $\beta$ -HCH absolut +/- [%]	$\beta$ -HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden  kalkuliert aus der HCH- Aufnahme in Wurzel und Blatt	$\beta$ -HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg
1072	Lupinenwurzel	23084	2,58	4,56	0,012		0,037	18,3
1073	Lupinenwurzel	23085	2,39	4,78	0,011		0,047	23,5
1074	Lupinenwurzel	23086	2,44	4,98	0,012		0,045	22,6
1075	Lupinenwurzel	23087	2,34	5,12	0,012		0,044	22,1
1076	Lupinenwurzel	23088	1,74	4,87	0,008		0,045	22,6
1077	Lupinenwurzel	23089	2,22	4,23	0,009		0,034	16,8
	<i>Mittelwert</i>		2,29	4,76	0,011		0,042	21,0
1072	Lupinenblatt	23090	11,7	2,12	0,025			
1073	Lupinenblatt	23091	12,4	2,87	0,036			
1074	Lupinenblatt	23092	11,9	2,78	0,033			
1075	Lupinenblatt	23093	12,6	2,56	0,032			
1076	Lupinenblatt	23094	11,8	3,12	0,037			
1077	Lupinenblatt	23095	8,4	2,87	0,024			
	<i>Mittelwert</i>		11,5	2,72	0,031			
1072	Lupinenboden	23096	6000	11,7	69,9	-3,5		
1073	Lupinenboden	23097	6000	11,9	71,2	-1,6		
1074	Lupinenboden	23098	6000	11,9	71,4	-1,4		
1075	Lupinenboden	23099	6000	12,6	75,6	4,4		
1076	Lupinenboden	23100	6000	12,1	72,6	0,3		
1077	Lupinenboden	23101	6000	11,5	69,0	-4,7		
	<i>Mittelwert</i>		6000	11,9	71,6	-1,1		

Tab. A 6.7: b-HCH-Gehalte und Entzüge des Buchweizen im Gefäßversuch (2. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Proben-Nr.	Auswaage TM [g]	Gehalt β-HCH [mg/kg TM]	β-HCH absolut [mg]	Anderung Konzentration β-HCH absolut +/- [%]	β-HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden	β-HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg
							kalkuliert aus der HCH- Aufnahme in Wurzel und Blatt	
1054	Buchweizenwurzel	23030	1,28	2,98	0,004		0,029	14,7
1055	Buchweizenwurzel	23031	1,28	3,14	0,004		0,029	14,4
1056	Buchweizenwurzel	23032	1,24	3,65	0,005		0,045	22,5
1057	Buchweizenwurzel	23033	1,20	3,47	0,004		0,040	20,1
1058	Buchweizenwurzel	23034	1,57	3,29	0,005		0,043	21,3
1059	Buchweizenwurzel	23035	1,27	3,12	0,004		0,036	17,8
	<i>Mittelwert</i>		<i>1,31</i>	<i>3,28</i>	<i>0,004</i>		<i>0,037</i>	<i>18,5</i>
1054	Buchweizenblatt	23036	15,2	1,69	0,026			
1055	Buchweizenblatt	23037	17,1	1,45	0,025			
1056	Buchweizenblatt	23038	17,3	2,34	0,040			
1057	Buchweizenblatt	23039	17,1	2,11	0,036			
1058	Buchweizenblatt	23040	19,8	1,89	0,037			
1059	Buchweizenblatt	23041	18,0	1,76	0,032			
	<i>Mittelwert</i>		<i>17,4</i>	<i>1,87</i>	<i>0,033</i>			
1054	Buchweizenboden	23042	6000	11,9	71,4	-1,4		
1055	Buchweizenboden	23043	6000	12,3	73,8	1,9		
1056	Buchweizenboden	23044	6000	11,5	69,0	-4,7		
1057	Buchweizenboden	23045	6000	12,6	75,6	4,4		
1058	Buchweizenboden	23046	6000	12,2	73,2	1,1		
1059	Buchweizenboden	23047	6000	12,7	76,2	5,2		
	<i>Mittelwert</i>		<i>6000</i>	<i>12,2</i>	<i>73,2</i>	<i>1,1</i>		

Tab. A 6.8: b-HCH-Gehalte und Entzüge des Borretsch im Gefäßversuch (2. Ernte)

Gefäß-Nr.	Pflanze	Proben-Nr.	Auswaage TM [g]	Gehalt β-HCH [mg/kg TM]	β-HCH absolut [mg]	Anderung Konzentration β-HCH absolut +/- [%]	β-HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden	β-HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg
							kalkuliert aus der HCH- Aufnahme in Wurzel und Blatt	
1066	Borretschwurzel	23066	1,64	3,56	0,006		0,023	11,4
1067	Borretschwurzel	23067	1,81	3,23	0,006		0,034	16,9
1068	Borretschwurzel	23068	1,32	3,78	0,005		0,028	14,1
1069	Borretschwurzel	23069	0,64	3,56	0,002		0,017	8,3
1070	Borretschwurzel	23070	1,91	3,42	0,007		0,024	11,8
1071	Borretschwurzel	23071	1,77	3,35	0,006		0,026	12,9
	<i>Mittelwert</i>		<i>1,52</i>	<i>3,48</i>	<i>0,005</i>		<i>0,025</i>	<i>12,6</i>
1066	Borretschblatt	23072	7,6	2,23	0,017			
1067	Borretschblatt	23073	9,8	2,87	0,028			
1068	Borretschblatt	23074	8,4	2,76	0,023			
1069	Borretschblatt	23075	6,1	2,33	0,014			
1070	Borretschblatt	23076	7,8	2,19	0,017			
1071	Borretschblatt	23077	7,8	2,56	0,020			
	<i>Mittelwert</i>		<i>7,9</i>	<i>2,49</i>	<i>0,020</i>			
1066	Borretschboden	23078	6000	12,3	73,8	1,9		
1067	Borretschboden	23079	6000	12,1	72,6	0,3		
1068	Borretschboden	23080	6000	12,1	72,6	0,3		
1069	Borretschboden	23081	6000	11,5	69,0	-4,7		
1070	Borretschboden	23082	6000	11,8	70,8	-2,2		
1071	Borretschboden	23083	6000	12,0	72,0	-0,6		
	<i>Mittelwert</i>		<i>6000</i>	<i>12,0</i>	<i>71,8</i>	<i>-0,8</i>		

**Tab. A 6.9:  $\beta$ -HCH-Gehalte und Entzüge der Versuchspflanzen im Gefäßversuch (1. und 2. Ernte)**

Pflanze	Auswaage TM [g]	Gehalt $\beta$ -HCH [mg/kg TM]	$\beta$ -HCH absolut [mg]	Anderung Konzentration $\beta$ -HCH absolut +/- [%]	$\beta$ -HCH-Entzug pro Gefäß [mg] 6 kg Boden kalkuliert aus der HCH- Aufnahme in Wurzel und Blatt	$\beta$ -HCH-Entzug pro ha [g] 3000000 kg	Prozentualer Entzug bei einem Ausgangs- gehalt von 12,5 mg/kg TM (= 37500 g/ha)
Buchweizen - Wurzel 1. Ernte	2,90	3,39	0,010				
Buchweizen - Blatt 1. Ernte	25,0	1,98	0,050		0,060	29,8	0,08 %
Buchweizen - Wurzel 2. Ernte	1,31	3,28	0,004				
Buchweizen - Blatt 2. Ernte	17,4	1,87	0,033		0,037	18,5	0,05 %
Buchweizen - Boden 1. Ernte	6000	11,9	71,7	-4,3			
Buchweizen - Boden 2. Ernte	6000	12,2	73,2	1,1			
Sonnenblumen - Wurzel 1. Ernte	4,96	6,81	0,034		0,113	56,5	0,15 %
Sonnenblumen - Blatt 1. Ernte	36,8	2,14	0,079				
Sonnenblumen - Wurzel 2. Ernte	2,65	6,97	0,018		0,057	28,6	0,08 %
Sonnenblumen - Blatt 2. Ernte	18,2	2,11	0,039				
Sonnenblumen - Boden 1. Ernte	6000	12,2	73,4	-2,0			
Sonnenblumen - Boden 2. Ernte	6000	12,0	72,1	-0,4			
Borretsch - Wurzel 1. Ernte	2,73	3,46	0,009		0,040	19,8	0,05 %
Borretsch - Blatt 1. Ernte	11,4	2,63	0,030				
Borretsch - Wurzel 2. Ernte	1,52	3,48	0,005		0,025	12,6	0,03 %
Borretsch - Blatt 2. Ernte	7,9	2,49	0,020				
Borretsch - Boden 1. Ernte	6000	14,1	84,9	13,3			
Borretsch - Boden 2. Ernte	6000	12,0	71,8	-0,8			
Lupinen - Wurzel 1. Ernte	5,34	4,88	0,026		0,091	45,3	0,12 %
Lupinen - Blatt 1. Ernte	23,9	2,70	0,065				
Lupinen - Wurzel 2. Ernte	2,29	4,76	0,011		0,042	21,0	0,06 %
Lupinen - Blatt 2. Ernte	11,5	2,72	0,031				
Lupinen - Boden 1. Ernte	6000	12,6	75,5	0,8			
Lupinen - Boden 2. Ernte	6000	11,9	71,6	-1,1			

## A 7 - Ergebnisse der Bodenuntersuchungen aus Rammkernsondierungen

Tab. A 7.1: Ergebnisse der Bodenuntersuchungen aus Rammkernsondierungen zur Ermittlung eines vertikalen HCH-Profiles

Probenahme [Datum]	Proben-Nr.	Probenbez.	Entnahme- teufe	Konz. alpha [mg / kg]	Konz. HCB [mg / kg]	Konz. beta [mg / kg]	Konz. gamma [mg / kg]	Konz. delta [mg / kg]
29.09.1996	17429	RKS 1	0,00-0,25	0,46	0,10	23,1	0,04	0,59
29.09.1996	17430	RKS 1	0,25-0,50	0,01		0,40	0,02	
29.09.1996	17431	RKS 1	0,50-0,75			0,15		
29.09.1996	17432	RKS 1	0,75-1,00	0,00		0,16	0,001	
29.09.1996	17433	RKS 1	1,00-1,25	0,00	0,002	0,25		0,002
29.09.1996	17434	RKS 1	1,25-1,50	0,01	0,001	0,26	0,01	0,08
29.09.1996	17435	RKS 1	1,50-1,75	0,00		0,07	0,02	0,11
29.09.1996	17436	RKS 1	1,75-2,00	0,00		0,07	0,00	0,001
29.09.1996	17437	RKS 2	0,00-0,25	0,19		27,8		
29.09.1996	17438	RKS 2	0,25-0,50	0,02	0,02	4,20		0,03
29.09.1996	17439	RKS 2	0,50-0,75			0,56		
29.09.1996	17440	RKS 2	0,75-1,00	0,00		0,09	0,001	0,002
29.09.1996	17441	RKS 2	1,00-1,25	0,00		0,54	0,0002	0,001
29.09.1996	17442	RKS 2	1,25-1,50	0,00		0,33		0,001
29.09.1996	17443	RKS 2	1,50-1,75	0,00		0,11		0,001
29.09.1996	17444	RKS 2	1,75-2,00	0,00		0,05		0,0001
29.09.1996	17445	RKS 3	0,00-0,25	0,22		21,5	0,01	0,21
29.09.1996	17446	RKS 3	0,25-0,50			0,85		
29.09.1996	17447	RKS 3	0,50-0,75			0,73		
29.09.1996	17448	RKS 3	0,75-1,00	0,00		0,15		0,0003
29.09.1996	17449	RKS 3	1,00-1,25	0,04	0,01	3,08	0,002	0,06
29.09.1996	17450	RKS 3	1,25-1,50	0,01		0,12	0,0001	0,001
29.09.1996	17451	RKS 3	1,50-1,75	0,00		0,05	0,0003	
29.09.1996	17452	RKS 3	1,75-2,00	0,01		0,09		0,002
29.09.1996	17453	RKS 4	0,00-0,25	0,33	0,06	21,0	0,02	0,66
29.09.1996	17454	RKS 4	0,25-0,50	0,02	0,01	2,42	0,004	0,02
29.09.1996	17455	RKS 4	0,50-0,75			0,39		
29.09.1996	17456	RKS 4	0,75-1,00	0,00	0,003	0,36		0,001
29.09.1996	17457	RKS 4	1,00-1,25	0,00	0,003	0,05		0,001
29.09.1996	17458	RKS 4	1,25-1,50	0,00	0,003	0,02		0,001
29.09.1996	17459	RKS 4	1,50-1,75	0,00	0,003	0,01		
29.09.1996	17460	RKS 4	1,75-2,00	0,00	0,004	0,01		

## Danksagung

Meinen ganz besonderen, herzlichen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Richard Marquard für die Überlassung des Themas und die Betreuung der Arbeit aussprechen. Seine geduldige, kontinuierliche Unterstützung hat wesentlich zum Abschluss der Promotion beigetragen. Herrn Prof. Dr. Harald Platen danke ich ganz herzlich für seine tatkräftige Unterstützung bei den Arbeiten mit radioaktiv markiertem Hexachlorcyclohexan.

Gleichfalls danke ich Herrn Prof. Dr. Stefan Gäth für die kurzfristige Übernahme des Koreferates.

Der Firma BIO-DATA GmbH danke ich dafür, dass ich dieses Promotionsvorhaben neben meinen Tätigkeiten als Qualitätsmanagementbeauftragter und später als Laborleiter durchführen durfte.

Der Firma MERCK KGaA, Gernsheim danke ich für die großzügige Beteiligung an der Finanzierung des Forschungsprojektes.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Mein Dank gilt den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Gefäßversuchsstation in Rauschholzhausen für die konstant zuverlässige Betreuung der Versuche. Ebenso danke ich dem landwirtschaftlichen Familienbetrieb Fischer in Gernsheim für die Unterstützung bei der Realisierung des dortigen Freilandversuches.

Für die Arbeiten bei der Durchführung von Rammkernsondierungen auf dem Versuchsfeld in Gernsheim bedanke ich mich bei Thomas Hofmann und Thomas Comberg.

Bei meiner Mitarbeiterin Sonja Schieck bedanke ich mich für die zuverlässige Durchführung der Laborexperimente und bei meiner Schwägerin Stefanie Kreuzer für die tatkräftige Hilfe bei der Durchführung des Freilandversuches.

Irena Segal und Thilo Schmidt danke ich für die gute Zusammenarbeit und die wertvollen Ergebnisse, die wir im Rahmen ihrer Diplomarbeiten erhalten haben und allen weiteren Personen, die mir behilflich waren.

Meiner Frau Daniela gebührt ein großer Dank für die Mithilfe bei den praktischen Arbeiten in Gernsheim und für die moralische Unterstützung, vor allem während der letzten Phase der Arbeit.

Mein abschließender sehr herzlicher Dank gilt meiner verstorbenen Mutter und meinem Vater für die Unterstützung, die sie mir während meiner Ausbildungszeit gewährten.