

Beiträge zur Abschätzung des Verhaltens des
endokrinen Disruptors Nonylphenol in
terrestrischen Ökosystemen hinsichtlich
seines potenziellen Eintrags in Pflanzen

Dissertationsschrift

vorgelegt von Dipl. Ing. Sebastian Krahe

Frankfurt, Mai 2005

Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement

Justus-Liebig Universität Gießen

Ich erkläre: ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe.

Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht.

Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Gäth

Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans E. Hummel

Prüfer: Prof. Dr. Hubertus Brunn

Prüfer: HD Dr. Rolf-Alexander Düring

Vorsitzende des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Dr. Anette Otte

Datum der Disputation: 16.06.2005

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
2 Stand der Forschung	5
2.1 Nonylphenole	5
2.1.1 Einführung	5
2.1.2 Ökotoxizität von Nonylphenol	7
2.1.3 Nonylphenole in verschiedenen Umweltmedien	8
2.1.3.1 Wasser	8
2.1.3.2 Luft	9
2.1.3.3 Klärschlamm	10
2.1.3.4 Boden	11
2.1.4 Nonylphenolexposition des Menschen	14
2.2 Sorption	15
2.2.1 Einführung	15
2.2.2 Kinetik	15
2.2.3 Sorptionsisotherme	17
2.3 Pflanzenverfügbarkeit	21
2.3.1 Einführung	21
2.3.2 Systemische Stoffaufnahme und Translokation	24
2.3.3 Aufnahme und Transport von Schadstoffen aus der Gasphase	26
3 Material und Methoden	29
3.1 Bodenproben	29
3.2 Bestimmung der Bodeneigenschaften	30
3.3 Radioanalytik	31
3.3.1 Flüssigszintillationsanalytik von flüssigen Proben	31
3.3.2 Probenverbrennung von festen Proben	32
3.3.3 Phosphorimagereinsatz bei kompletten Pflanzenproben	32
3.3.4. Qualitativer Nachweis von Nonylphenol	33
3.3.5 Handhabung der Laborgläser	36
3.4 Nonylphenolsynthese	36
3.4.1 Synthese Marburg (NP-MR)	36
3.4.2 Synthese Gießen (NP-GI)	37

3.5 Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	38
3.6 Sorptionsexperimente	38
3.6.1 Sorptionsisothermen.....	38
3.6.2 Kinetik	40
3.6.3 Sorption an sterilen Böden.....	40
3.6.4 Desorption	40
3.7 Modellierung der Sorptionskoeffizienten	41
3.7.1 Modellparametrisierung.....	41
3.7.2 Validierung	42
3.8 Pflanzenversuche.....	43
3.8.1 Offene Gefäßversuche.....	43
3.8.2 Geschlossene Gefäßversuche.....	45
4 Ergebnisse und Diskussion	49
4.1 Bodenparameter	49
4.2 Sorption.....	52
4.2.1 Sorptionskinetik.....	52
4.2.2 Sorptionskinetik mit sterilen Böden	57
4.2.3 Desorptionskinetik	60
4.2.4 Sorption unter Gleichgewichtsbedingungen	63
4.2.4.1 Sorptionsisotherme	63
4.2.4.2 Desorption und Hysterese	66
4.2.4.3 Normierung der Distributionskoeffizienten	70
4.2.4.4 K_{OC} Abschätzung und P_{OW}	73
4.3 Modellierung des linearen Sorptionskoeffizienten.....	78
4.3.1 Parametrisierung	78
4.3.2 Validierung	84
4.4 Pflanzenversuche.....	90
4.4.1 Offene Gefäßversuche.....	90
4.4.2. Geschlossene Gefäßversuche	96
4.4.2.1 Verbleib von NP nach der Applikation auf den Boden	96
4.4.2.2 Verbleib von NP nach Bereitstellung als wässrige Lösung im geschlossenen Versuchssystem.....	102
4.4.3 Versuchsvariante mit vorher inkubiertem Boden	105
4.4.4 Diskussion	108

5 Abschlussdiskussion	123
6 Zusammenfassung	127
7 Summary	129
8 Literaturverzeichnis	131

Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: <i>The “treat” enticing the trout in this Corbis photo is a nonylphenol molecule; created by Ken Eward (E.S.&T, 2004).</i> Die “Leckerei”, die diese Forelle lockt, ist das Molekül Nonylphenol.....	2
Abbildung 2.1: Beispiel eines NP-Isomers, das natürlich vorkommende Hormon 17 β -Östradiol, allgemeine Darstellung eines NPEO.....	6
Abbildung 2.2: Beispiele einer linearen und einer nichtlinearen Sorptionsisotherme.....	18
Abbildung 2.3: Schematischer Überblick der Sorptionsdynamik von NP im Boden.....	20
Abbildung 2.4: Aufnahme- und Translokationspfade von Organika in Pflanzen	23
Abbildung 3.1: GC-MS Chromatogramme des Syntheseprodukts und eines Standards.....	34
Abbildung 3.2: GC-MS Chromatogramme eines Pflanzenextrakts und eines Standards.	35
Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des geschlossenen Gefäßversuchs	45
Abbildung 4.1: Korngrößenverteilung der verwendeten Proben, nach der Bodennutzung gegliedert.....	49
Abbildung 4.2: Box-Whisker-Plots der Gehalte an organischem Kohlenstoff der verwendeten Proben, gegliedert nach der Bodennutzung.....	50
Abbildung 4.3: Box-Whisker-Plots der pH-Werte der verwendeten Proben, gegliedert nach der Bodennutzung.....	51
Abbildung 4.4: Box-Whisker-Plots der Gehalte an gelöstem organischen Kohlenstoff der verwendeten Proben, gegliedert nach der Bodennutzung	52
Abbildung 4.5: Sorptionskinetik am Beispiel von zwei Bodenproben.....	53
Abbildung 4.6: Kinetik der Sorption von NP an 2 ausgewählten Bodenproben ohne Schüttlereinsatz.....	55
Abbildung 4.7: Sorptionskinetik von NP untersucht an 2 Bodenproben, unsteril und sterilisiert.....	58
Abbildung 4.8: Desorptionskinetik von NP untersucht an 2 Bodenproben.....	61
Abbildung 4.9: Sorptionsisothermen für 4 ausgewählte Böden.....	64
Abbildung 4.10: Sorption und Desorption an zwei ausgewählten Böden.....	68
Abbildung 4.11: Ergebnisse der Sorptions- und Desorptionsexperimente für den Boden 179.....	69
Abbildung 4.12: Box-Plot aller K_{OC} Daten der untersuchten Böden.	72
Abbildung 4.13: KP-Werte in Relation zum Gehalt an organischer Bodenfestsubstanz, nach den pH-Werten der Böden gruppiert.	81
Abbildung 4.14: KP-Werte für Böden mit geringen Gehalten an organischem Kohlenstoff.	82
Abbildung 4.15: Nach Modell 1 geschätzte K_P -Werte sowie gemessene K_P -Werte mit Angabe des linearen Trends.....	85
Abbildung 4.16: Nach Modell 5 geschätzte K_P -Werte sowie gemessene K_P -Werte mit Angabe des linearen Trends.....	86
Abbildung 4.17: Nach Modell 3 geschätzte K_P -Werte sowie gemessene K_P -Werte.....	87
Abbildung 4.18: Konzentrationen der Radioaktivität in den Proben des Versuchs 260302.....	92
Abbildung 4.19: Gemittelte Gehalte an Radioaktivität in den Proben von Versuch 260302	94
Abbildung 4.20: Phosphorimageraufnahme von zwei Pflanzen der Versuchsvariante 1 des Versuchs 260302.....	95

Abbildung 4.21: Anteile der wiedergefundenen Radioaktivität in den verschiedenen Probenkompartimenten eines geschlossenen Boden-Pflanze-Versuchs am Beispiel des Versuchs 260303B.....	97
Abbildung 4.22: Anteile an der wiedergefundenen Radioaktivität in den verschiedenen Probenkompartimenten eines geschlossenen Boden-Pflanze-Versuchs ohne Bodenproben am Beispiel des Versuchs 260303B	98
Abbildung 4.23: Konzentration an Radioaktivität in den Boden- und Pflanzenproben in DPM g^{-1} im Experiment 260303B	100
Abbildung 4.24: Radioaktivität in den VOC- und CO_2 -Gasfallen des Experiments 260303B.....	101
Abbildung 4.25: ^{14}C -Gehalte in den verschiedenen Probenkompartimenten eines geschlossenen Boden-Pflanze-Versuchs am Beispiel des Versuchs 070503C.....	102
Abbildung 4.26: Konzentrationen der Radioaktivität in den Boden- und den Pflanzenproben in DPM g^{-1} im Experiment 070503C.	104
Abbildung 4.27: Radioaktivität in der Kondenswasserfalle sowie den VOC- und CO_2 -Gasfallen des Experiments 070503C	105
Abbildung 4.28: ^{14}C -Gehalte in den Proben von Versuch 280503	106
Abbildung 4.29: Radioaktive Spuren in der Kondenswasserfalle und den Gasfallen während der vierwöchigen Versuchsdauer von Versuch 280503.	107
Abbildung 4.30: ^{14}C -Konzentrationen des Versuchs 280503 mit NP-inkubiertem Boden.....	108
Abbildung 4.31: Schematischer Wurzelquerschnitt	114
Abbildung 4.32: K_P -Werte bei Versuchen zur Sorptionskinetik – Vergleich zwischen den standardmäßig eingesetzten Pyrexgläsern und silanisierten Gläsern	115
Abbildung 4.33: K_P -Werte in Abhängigkeit von Corg-Gehalten von untersuchten Ackerböden sowie Klärschlamm- und Kompostproben.	120

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Häufigkeiten der verwendeten Proben hinsichtlich Bodennutzung und Beprobungstiefe.	30
Tabelle 3.2: Übersicht der Bodenanalysen und der Arbeitsteiligkeit aus den einzelnen Proben sätzen.	31
Tabelle 4.1: Bestimmtheitsmaße der linearen und nichtlinearen Sorptions-isotherme von ausgewählten Böden.	66
Tabelle 4.2: Deskriptive Statistik der Sorptions-, Desorptionskoeffizienten und Desorptions-hysterese-koeffizienten.	67
Tabelle 4.3: Deskriptive Statistik der K_{OC} -Werte von NP und Vergleich mit Literaturdaten.	70
Tabelle 4.4: Normierte Distributionskoeffizienten einiger organischer Chemikalien.	74
Tabelle 4.5: Distributionskoeffizienten P_{OW} für verschiedene Nonylphenol-isomere.	75
Tabelle 4.6: Abschätzung der K_{OC} -Werte nach bekannten K_{OC} - P_{OW} -Beziehungen für technisches Nonylphenol.	77
Tabelle 4.7: Modellierung von K_P , berechnete Koeffizienten, standardisierte Koeffizienten.	79
Tabelle 4.8: Parametrisierungsergebnisse aus Modell 1, 3 und 5 für Böden mit C_{org} -Gehalten über 0,3 Gew.-% (a) bzw. unter 0,3 Gew.-% (b).	88
Tabelle 4.9: Statistik der Effizienzkoeffizienten E für alle Modelle auf Grundlage der 193 Böden.	90
Tabelle 4.10: Bilanz der eingesetzten Aktivität und der Wiederfindung in den Proben des Versuchs 260302.	93
Tabelle 4.11: Volumen und Massen der Proben aus dem Versuch 260303B.	99
Tabelle 4.12: Dampfdrücke und Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten einiger chlorierter Benzole und NP.	117

Verzeichnis der Gleichungen

Gleichung 2.1	17
Gleichung 2.2	17
Gleichung 2.3	17
Gleichung 2.4	24
Gleichung 2.5	24
Gleichung 3.1	38
Gleichung 3.2	39
Gleichung 3.3	39
Gleichung 3.4	39
Gleichung 3.5	40
Gleichung 3.6	41
Gleichung 3.7	41
Gleichung 3.8	42
Gleichung 3.9	42
Gleichung 4.1	76
Gleichung 4.2	76
Gleichung 4.3	77
Gleichung 4.4	78

Abkürzungsverzeichnis

<i>a</i>	Achsenabstand der Geraden
a	Jahr
A_0	eingesetzte Aktivität
AbfKlärV	Abfallklärschlammverordnung
A_O	Aktivität in der Octanolphase
AP	Alkylphenole
APEO	Alkylphenoethoxylate
A_t	Aktivität zur Zeit t
A_W	Aktivität in der Wasserphase
<i>b</i>	Steigung der Geraden
B0	Bodenprobe 0-1 cm
B1	Bodenprobe 1-3 cm
B3	Bodenprobe unter 3 cm
BBodSchV	Bodenschutzverordnung
BGBI	Bundesgesetzblätter
β_0	Konstante der multiplen linearen Regression
β_i	Koeffizienten der multiplen linearen Regression
β_i^s	standardisierte Koeffizienten
Bq	Becquerel
C	Substanzmenge in Lösung
CB	chlorierte Benzole
CC	Kortex
cm	Centimeter
CMC	critical micell concentration
C_{org}	Gehalt an organischen Kohlenstoff
DIN	Deutsches Institut für Normen
DOM	dissolved organic matter
DPM	desintegrations per minute
E	Effizienzkoeffizient
EC	effektive Konzentration
EDC	endocrine disrupting compounds
ED	endocrine disruptors
EN	Endodermis
EP	Epidermis
EX	Exodermis
f_{OC}	Anteil an organischem Kohlenstoff im Boden
g	Gramm
<i>g</i>	Erdbeschleunigung
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
Gew.	Gewicht
GSF	GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
<i>H</i>	Henry-Konstante
H	Hysterese
h	Stunde
ha	Hektar
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie

IFZ	Interdisziplinäres Forschungszentrum für Umweltforschung, JLU Gießen
ISO	International Organization for Standardization
JLU	Justus-Liebig-Universität
$K_{P_{gem}}$	K_P gemessen
$K_{P_{mod1}}$	K_P modelliert nach Modell 1
K	Kelvin
k	Nummer der Bodeneigenschaften der multiplen linearen Regression
K_F	Verteilungskoeffizient nach Freundlich
kg	Kilogramm
kGy	Kilogray
K_{OC}	Verteilungskoeffizient nach dem Kohlenstoffgehalt normiert
K_P	Partitionskoeffizient
K_{P-DES}	Desorptionsisotherme
KrwAbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
L	Liter
LC	lethal concentration
LSA	liquid scintillation analysis
Lux	Lichtstärke
m	Meter
m	Freundlich-Exponent
MBq	Megabecquerel
Mg	Megagramm
mg	Milligramm
mL	Milliliter
MLR	multiple lineare Regression
μg	Mikrogramm
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
min	Minute
mol	Molmasse
Mrad	Megarad
MSE	mean square error
n	Anzahl
ng	Nanogramm
nm	Nanometer
NP	Nonylphenol
NPEO	Nonylphenoethoxylate
NP-GI	Nonylphenol nach eigener Synthese
NP-MR	Nonylphenol nach Synthese der AG Jungclas an der Universität Marburg
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OPEO	Octylphenoethoxylate
p	Statistik
Pa	Pascal
PE	Polyethylen
PC	Pericycle
pg	Picogramm
P_i	sorptionsrelevante Bodeneigenschaften der multiplen linearen Regression
POP	persistent organic pollutants, persistente organische Schadstoffe

P_{OW}	Verteilungskoeffizient Octanol-Wasser
ppm	parts per million
PS1-4	Bodenprobensätze 1 bis 4
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PVC	Polyvinylchlorid
$Q_{desorbiert}^i$	Aktivität in der Festphase während des i ten Desorptionsschritts
Q_S	sorbierte Stoffmenge
r^2	Bestimmtheitsmaß
RCF	root concentration factors
RCF	root concentration factor
S	Sorbierte Substanzmenge
s	Sekunde
SCF	stream concentration factor
SFB	Sonderforschungsbereich
s_{K_p}	Standardabweichung der Bodenparameterwerte
SOC	soil organic carbon
SOM	solid organic matter
s_{P_i}	Standardabweichung von K_p
SS	Bodenlösung
ST	Leitbündel
T	absolute Temperatur in Kelvin
TE	Gefäß
TLC	thin layer chromatography
TS	Trockensubstanz
TSCF	transpiration stream concentration factor
UV	Ultraviolett
U	Umdrehungen
v	volumetrisch
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
VOC	Probebehälter für volatile Stoffe in der Gasphase
v_p	Dampfdruck
W	Wurzelprobe
W_{fl}	Masse der Flüssigphase
WK	Wasserkapazität
WS	Wasserlöslichkeit
W_S	Masse der Bodenfestphase
XE	Xylem
x_i	Gemessener K_p -Wert
\hat{x}_i	Geschätzter K_p -Wert
\bar{x}_E	Mittelwert aller K_p -Werte
ZBB	Zentrale biologische Betriebseinheit der Justus-Liebig-Universität

1 Einführung

In dem Buch „Silent Spring“ (Carson, 1962) wurde ein Zusammenhang zwischen Schadeffekten durch toxische Chemikalien und Pflanzenschutzmittel und Schäden in der Pflanzen- und Tierwelt dokumentiert. Eine besondere Qualität des Schadpotenzials besitzen sogenannte endokrine Schadstoffe, die das Hormonsystem von Tieren und Menschen beeinflussen können. Einige dieser Stoffe befinden sich in Gewässern und können während der Abwasserreinigung an den Klärschlamm sorbieren und somit dem Wasser entzogen werden.

Klärschlämme verfügen über hohe Gehalte an organischem Material und einigen Pflanzennährstoffen, wie zum Beispiel der Ressource Phosphor. Aus diesem Grund schlug die EU den Einsatz von Klärschlamm in der Landwirtschaft als Dünger vor. Klärschlamm kann in der Landwirtschaft durch den Eintrag von organischem Material die biologischen Bedingungen sowie die physikalische Belastbarkeit von landwirtschaftlichen Böden verbessern. Mit dem Eintrag von pflanzenverfügbaren Nährstoffen gelangen leider gleichzeitig unerwünschte Stoffe, wie Schwermetalle und organische Schadstoffe, in die Böden. Durch die Bodenschutzverordnung wurden für Deutschland Grenzwerte für bestimmte Schadstoffe erlassen, um die Funktion des Bodens als Lebensraum, als Schadstoffpuffer und als Standort der Nahrungsmittelproduktion zu erhalten (BBodSchV, 1999).

Global kommen verschiedene organische Schadstoffe in den unterschiedlichen Umweltsphären Luft, Wasser und Boden vor. Zu den Stoffen mit besonders unerwünschten Eigenschaften (Toxizität, Persistenz, Anreicherungsverhalten) zählen polychlorierte Biphenyle (PCBs), polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) sowie verschiedene chlorierte Pestizide, die alle unter dem Begriff POPs (*persistent organic pollutants*) zusammengefasst werden.

Alkylphenoethoxylate (APEOs) zählen zu den polaren Vertretern der organischen Schadstoffe. Als Metabolit der abwassergängigen APEOs reichern sich die unpolaren Alkylphenole in Flusssedimenten und bei der Passage von Kläranlagen im anaerob behandelten Klärschlamm an. Zu diesen Stoffen zählen Nonylphenole (NP) und das Octylphenol.

Die Arbeitsgruppe von Ana Soto entdeckte 1991, dass Nonylphenole die Wirkung des Hormons 17- β -Östradiol nachahmen können (Soto et al., 1991). Nonylphenol

wurde zu einer besonderen Schadstoffgruppe gezählt, die als *endocrine disrupting compounds* (EDCs) klassifiziert wurden und unterschiedliche Effekte auf das Hormonsystem von Mensch und Tier ausüben. EDCs wurden für viele Schadeffekte in der Natur, wie Verweiblichung von Regenbogenforellen und das gestörte Brutverhalten bei einigen Vögeln, verantwortlich gemacht. Jedoch ist die Untersuchung von Ursache und Wirkungen bei dem komplizierten System Umwelt-Organismus schwierig.

Das Umweltverhalten von Nonylphenol wurde oft in Gewässern untersucht. Dieses Untersuchungsgebiet wurde kürzlich im Zusammenhang mit den Herausforderungen an die Ökotoxikologie (E.S.&T, 2004) illustriert (Abbildung 1.1).

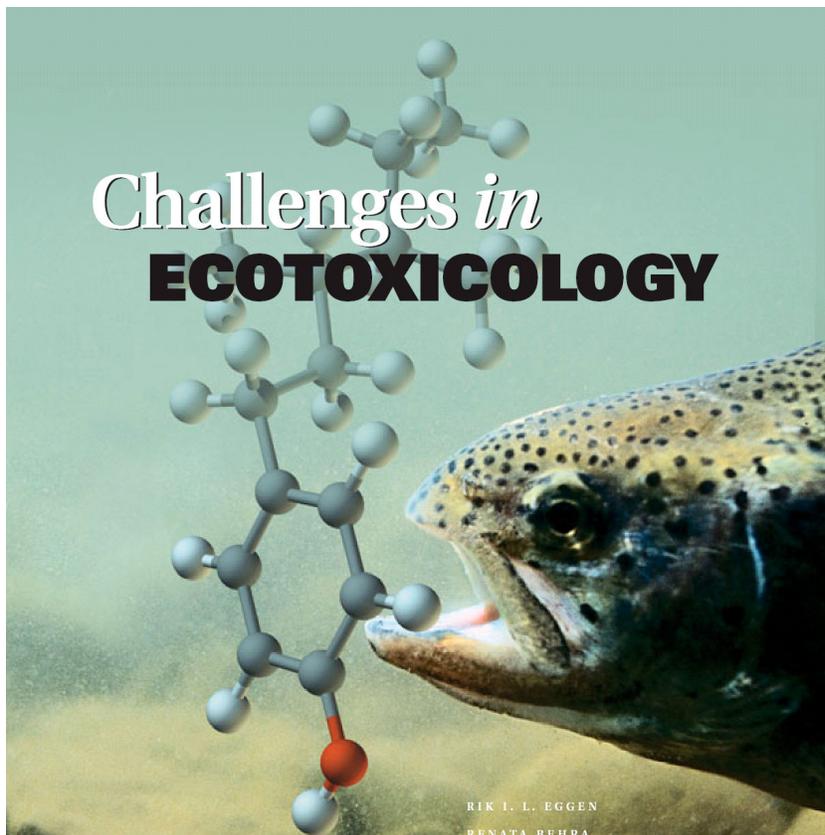


Abbildung 1.1: *The “treat” enticing the trout in this Corbis photo is a nonylphenol molecule; created by Ken Eward (E.S.&T, 2004).* Die “Leckerei”, die diese Forelle lockt, ist das Molekül Nonylphenol.

Im Zusammenhang mit der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm und Kompost sind Einträge von Nonylphenol in Böden denkbar. Daneben existiert noch der Eintragungspfad von Nonylphenoethoxylaten durch die Applikation von Pflanzenschutzmitteln, bei denen APEOs als Konfektionierungsmittel eingesetzt werden können. Durch diese beiden Eintragungspfade von Nonylphenol in den Boden ist

der Transfer der Substanz in die Nahrungskette denkbar. Guenther et al. (2002) untersuchten verschiedene Nahrungsmittel nach Nonylphenolspuren und wurden in unterschiedlichen Produkten fündig, so dass die Autoren einen *daily intake* für jeden Bundesbürger berechneten. Quellen für NP-Verunreinigungen in Nahrungsmitteln sind weitestgehend unbekannt.

In der Vergangenheit wurden östrogene Effekte von Nonylphenol in aquatischen Ökosystemen beobachtet. Untersuchungen zum Umweltverhalten der Substanz in terrestrischen Ökosystemen sind dagegen bisher kaum unternommen worden. Bisher konnte die Diskussion um das Verhalten von Nonylphenol im Boden nur mit Hilfe chemisch-physikalischer Kenngrößen, wie zum Beispiel der Wasserlöslichkeit, dem Dampfdruck und dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten P_{ow} , geführt werden, da experimentelle Daten fehlten.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Umweltverhaltens von Nonylphenol in verschiedenen Laborsystemen, die den Bedingungen in terrestrischen Ökosystemen ähneln. Neben der Charakterisierung des Verbleibs von NP in einem System Boden-Bodenlösung wurde experimentell die Pflanzenaufnahme aus dem Boden anhand von Gefäßversuchen mit Gerste quantifiziert. Die Untersuchungen stellen den Versuch dar, systematisch das Umweltverhalten von Nonylphenol in einfachen und komplexen Umweltsystemen – dem System Boden-Bodenlösung bis hin zum System Boden-Luft-Pflanze - qualitativ und quantitativ zu erfassen. Als Resultat dieser zwei Teilprojekte ist eine Prognose über die potenzielle Pflanzenaufnahme von Nonylphenol anzustreben und somit ein Beitrag zur Diskussion des Transfers von Nonylphenol in die Nahrungskette zu leisten.

2 Stand der Forschung

2.1 Nonylphenole

2.1.1 Einführung

Eine Reihe organischer Schadstoffe beeinflusst die Hormonsysteme von Mensch und Tier. Ihre Wirkung beruht auf dem Vermögen der Stoffe

- die Wirkungsweise natürlicher Hormone nachzuahmen,
- natürliche Hormone zu hemmen,
- die Synthese natürlicher Hormone zu stören,
- die Synthese der Hormonrezeptoren zu unterbinden.

Störungen des Hormonsystems durch Chemikalien sind seit Jahrzehnten bekannt: Bereits 1949 wurde das Pestizid DDT für sinkende Spermienzahlen bei Männern verantwortlich gemacht (Singer, 1949). Andere Effekte, wie Impotenz und das Sinken der Libido bei mit dem Insektizid Kepon exponierten Männern (Guzelian, 1982) sowie vielfältige Wirkungen im Tierreich – Fehlentwicklungen bei Möwenembryonen (Fry, 1987), sinkende Vermehrungsraten von Alligatoren und Schildkröten im Lake Apopka (Florida, U.S.A.; Guilette et al., 1994) und die Verweiblichung männlicher Fische in den Vereinigten Königreichen (Purdom et al., 1994) – konnten der Exposition von Pestiziden, anderen Umweltchemikalien sowie Kombinationen mehrerer Vertreter dieser Substanzgruppen zugeordnet werden. Die endokrinen Störeffekte wirken verschiedenartig, so dass eine generelle Einschätzung von Umweltchemikalien auf ihre hormonelle Wirksamkeit auf Grund ihrer chemischen Struktur schwierig ist. In den 90er Jahren sind endokrine Störungen mehr und mehr in den Fokus der toxikologischen und medizinischen Forschung gerückt. Im Jahr 1996 fand in Weybridge, Vereinigte Königreiche, der „*European Workshop on the Impact of Endocrine Disruptors on Human Health and Wildlife*“ statt, auf dem eine Definition für *endocrine disruptors* (EDs) erarbeitet wurde: „Ein endokriner Störstoff ist eine exogene Substanz, die nachhaltig Effekte auf die Gesundheit eines Organismus oder dessen Nachkommen ausübt und in der Folge das endokrine System beeinflusst“ (European Commission, 1996). Neben verschiedenen persistenten

Organohalogenen, Pestiziden, Phthalaten und Metallen wird Nonylphenol ebenfalls zu den EDs gezählt.

Nonylphenol (NP) ist ein Vertreter aus der Gruppe der Alkylphenole (AP). Dieser Stoff wird zu über 50 % als Ausgangsstoff zur Herstellung von Phenolharzen, Antioxidantien und Härtungsbeschleunigern verwendet. Weitere 40 % der produzierten Nonylphenole dienen als Zwischenprodukte zur Herstellung von Nonylphenoethoxylaten (NPEO). Diese Stoffe verfügen über oberflächenaktive Eigenschaften und finden als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln, als Emulgatoren z.B. bei der Konfektionierung von Pflanzenschutzmitteln und als Additive und Hilfsmittel in der Textil- und Lederindustrie sowie der Papier- und Zementindustrie Verwendung (Leisewitz und Schwarz, 1997). Gegenüber den 80er Jahren hat sich die Verbrauchsstruktur in der Bundesrepublik durch den Verzicht auf die Verwendung von NPEO in Waschmitteln im Jahr 1986 (BUA, 1988) geändert.

Bei Nonylphenol handelt es sich nicht um eine einzelne Verbindung, sondern um eine Gruppe verschiedener Isomere, die sich in der Art der Nonylseitenkette unterscheiden (siehe Abbildung 2.1). Die ähnliche Substanz Octylphenol verfügt über eine C_8 -Seitenkette gegenüber der C_9 -Seitenkette beim NP und tritt nur als Einzelisomer auf. Beide Stoffe treten meist zusammen im Verhältnis 10:1 zugunsten des NPs auf. Die Entwicklung in der modernen Analysetechnik ermöglichte es, die Zahl der unterscheidbaren Isomere von 12 in den 80er Jahren (Stephanou und Giger, 1982) bis auf 22 im Jahr 1997 zu steigern (Wheeler et al., 1997). Theoretisch ist jedoch eine höhere Anzahl der Isomere denkbar. Ausgangsprodukt für die Weiterverarbeitung, z.B. zu NPEO, ist damit nicht eine einzelne Substanz, sondern ein technisches Isomerengemisch.

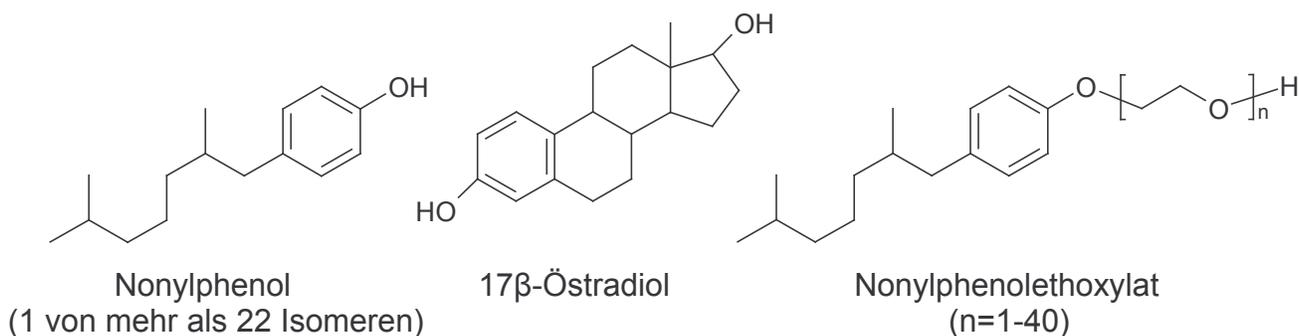


Abbildung 2.1: Beispiel eines NP-Isomers (links); das natürlich vorkommende Hormon 17β-Östradiol (Mitte); allgemeine Darstellung eines NPEO (rechts).

Der dimensionslose Octanol-Wasserverteilungskoeffizient $\log P_{OW}$ des technischen Nonylphenols ist mit 3,28 - 4,48 vergleichsweise hoch und weist auf eine Anreicherung in der organischen Phase (Boden, Sediment, organische Substanz) hin. Demgegenüber zeichnen sich die APEO, zu denen die Nonylphenoethoxylate (NPEO) sowie die Octylphenoethoxylate (OPEO) gehören, durch gute Wasserlöslichkeit aus. Unter anaeroben Bedingungen findet eine Verkürzung der Ethoxylatkette statt, wodurch die Wasserlöslichkeit der Metabolite bis hin zum ethoxylatfreien NP abnimmt. In aeroben Medien endet der Abbau der Ethoxylatkette über die Bildung von NPEO-Carboxylaten ebenfalls beim persistenten NP. Die Substanz ist eine schwache Säure; der pK_S -Wert wird mit 10,8 angegeben (Romano, 1991). Ferner gilt Nonylphenol als schwach flüchtig. Müller und Schlatter (1998) geben für NP einen Dampfdruck von 0,3 Pa bei 25°C an.

2.1.2 Ökotoxizität von Nonylphenol

Nonylphenol wirkt gegenüber Süß- und Seewasserfischen akut toxisch (BUA, 1988). Der LC_{50} -Wert (*lethal concentration*) gibt die Konzentration einer Substanz an, bei der 50 % der Testorganismen verenden. Für NP wird eine LC_{50} -Spanne von 0,13 mg L⁻¹ bis 5,0 mg L⁻¹ angegeben. NP neigt zur Bioakkumulation. Toxizität und Akkumulationsneigung sinken mit der steigenden Anzahl von Ethoxylat-Einheiten im Falle von APEO.

Nach Lienert et al. (1994) führen Konzentrationen ab 50 mg kg⁻¹ zur Hemmung der Dehydrogenaseaktivität der Mikroflora des Bodens. Versuche von Kowalczyk (1992) bestätigen diese Aussage. Carlson-Ekwall und Morrison (1995) bestimmten anhand von *Photobacterium phosphoreum* einen EC_{50} -Wert (*effective concentration*) von 5,6 µmol L⁻¹ für Nonylphenol. Bei dieser Konzentration sind 50 % der maximalen Reaktion des Bakteriums auf NP erreicht. Eine Inhibition von Atmung und Wachstum bestimmter Pilze, verbunden mit morphologischen Defekten, stellten Karley et al. (1997) fest. Holmstrup (1997) berichtet von der Schwächung der Dürretoleranz bei Collembolen (*Folsomia candida*) durch NP.

Gegenüber Bodenorganismen wirkt NP wachstumshemmend. Pfeiffer et al. (1998) stellten bei geringen NP-Konzentrationen von 0,2 mg kg⁻¹ eine signifikante Verringerung des ATP-Gehaltes im Boden fest. Die Autoren weisen darauf hin, dass

Bodenmikroorganismen auch 6 Wochen nach der Anwendung durch NP beeinflusst wurden. Kowalczyk (1992) zeigte, dass NP auch Wochen nach Applikation hemmend auf die Bodenmikroflora wirkt. Der Autor schließt aus den Ergebnissen auf eine nachhaltige Störung der Mikroflora nach einer NP-Gabe von 100 mg kg^{-1} . Bokern und Harms (1993) konnten anhand von Zellsuspensionen in Abhängigkeit der Pflanzenart phytotoxische Eigenschaften nachweisen.

Soto et al. (1991) entdeckten erstmals das Potenzial von Nonylphenol als *endocrine disruptor*. Die Autoren untersuchten mit dem *E-Screen Assay* anhand von MCF7 Brustkrebszellen die östrogene Wirkung von Chemikalien. Die östrogene Wirksamkeit von Alkylphenolen konnte bei Regenbogenforellen (Jobling und Sumpter, 1993), Aalmutter (Christiansen et al., 1998), Lachs (Arukwe et al., 1997) u. a. nachgewiesen werden. Ferner konnten Colerangle und Roy (1996) sowie Lee und Lee (1996) bei Ratten zeigen, dass auch hier Nonylphenol östrogen wirksam ist. Die Wirkungen führen bei männlichen Tieren zu Missbildungen der Geschlechtsorgane, gestörtem Sexualverhalten und grundlegend zur Gefährdung der Fortpflanzung.

Nonylphenol wird als Vertreter der Alkylphenole zu den *persistent organic pollutants* (POPs) gezählt (Jones und de Voogt, 1999). Stoffe, die unter dieser Bezeichnung zusammengefasst werden, sind wassermeidend (hydrophob) und fettliebend (lipophil). Im Boden liegen Stoffe mit diesen Eigenschaften oft stark sorbiert an die organische Festsubstanz des Bodens vor. In biologischen Medien lagern sie sich in Lipiden an und können in tierischen Fettgeweben akkumulieren. Besonders bedeutsam ist ihre Neigung in Abhängigkeit von der Temperatur, in die Gasphase einzutreten. Dadurch können diese Stoffe weitere Distanzen überwinden, bis es zu einer Redeposition kommen kann. Wichtige Vertreter der POPs sind zum Beispiel polychlorierte Biphenyle (PCBs), polychlorierte Dibenzodioxine und-furane (PCDD/Fs), polybromierte Diphenylether (PBDEs) und einige chlorierte Pestizide wie DDT, Lindan und Chlordan. Alle POPs sind toxisch und bergen die Gefahr einer Anreicherung in Organismen.

2.1.3 Nonylphenole in verschiedenen Umweltmedien

2.1.3.1 Wasser

Durch den Einsatz der NPEO als Tenside gelangen diese Stoffe aus den verschiedenen Industriezweigen in das Abwasser und somit in die Umwelt. Bei der

Passage der Stoffe durch die Gewässer und besonders bei der Behandlung der Abwasserrückstände unter anoxischen Bedingungen werden die Ethoxylatseitenketten der NPEO (bis zu 40 Ethoxylateinheiten, Thiele et al., 1997) mikrobiell verkürzt. Als Resultat verlassen kurzkettige Nonylphenoethoxylate sowie das unter diesen Bedingungen persistente Nonylphenol die Kläranlagen. In einer Zusammenstellung von Helmreich (2001) über NP-Gehalte in deutschen Gewässern steht der Konzentrationsspanne von 3.200 – 19.800 ng L⁻¹ im Kläranlagenzulauf ein Konzentrationsbereich von 38 – 4.700 ng L⁻¹ im Ablauf der Kläranlagen (Kalbfus, 1998; Scharf et al. 1998; Heemken, 2000) gegenüber. Untersuchungen an den Great Lakes auf dem nordamerikanischen Kontinent ergaben Konzentrationen im Bereich von 10 – 920 ng L⁻¹ (Bennie et al., 1997); in Japan wurden in verschiedenen Flüssen 110 – 3.080 ng L⁻¹ ermittelt (Tsuda et al., 2000). Auffallend an diesen Zahlen sind die großen Konzentrationsunterschiede weltweit. Mit der Verkürzung der Ethoxylatkette bis hin zur vollständigen Eliminierung verschlechtert sich die Wasserlöslichkeit der Metabolite, so dass in den Sedimenten der Gewässer ebenfalls NP gefunden werden konnte. Die NP-Konzentrationen an den Great Lakes betragen 0,17 – 72 mg kg⁻¹ in der Trockensubstanz (TS) der Sedimente (Bennie et al., 1997). In der Elbe wurden in der Summe der Alkylphenole die Konzentrationen im Wasser mit 10 – 221 ng L⁻¹ angegeben; Sedimentproben waren mit 17 – 1.378 µg kg⁻¹ (TS) belastet (Heemken et al., 2001).

2.1.3.2 Luft

Der Transfer von NP über die Luft wurde in Dachs et al. (1999) beschrieben. An mehreren Messstellen im U.S. Bundesstaat New Jersey konnte im Mündungsbereich des Hudson Rivers NP sowohl im Gewässer als auch in der Luft gemessen werden. Die Konzentrationen sind mit 0,2 bis 69 pg L⁻¹ (Median 10 pg L⁻¹) eine Größenordnung geringer als die im Wasser. Die Autoren wiesen darauf hin, dass auf Grund der Ergebnisse von einer ubiquitären Verteilung von NP in der Luft ausgegangen werden muss. Da sie im Untersuchungsgebiet im Vergleich zu anderen Autoren relativ geringe NP-Gehalte im Wasser ermittelten, ist in Regionen mit hoher Bevölkerungsdichte und erhöhten NP-Konzentrationen im Wasser auch mit höheren NP-Konzentrationen in Luftproben in der Nähe von Gewässern zu rechnen. Van Ry et al. 2000 untersuchten im selben Untersuchungsgebiet über mehrere

Monate das Auftreten von NP in der Atmosphäre. Im Versuchszeitraum waren die NP-Konzentrationen in der Luft unterschiedlich. Unter Berücksichtigung der Temperatur konnte die Variabilität der NP-Konzentrationen in der Gasphase zu 40 – 60 % geklärt werden. In den Sommermonaten wurden gegenüber dem Herbst höhere Konzentrationen festgestellt.

2.1.3.3 Klärschlamm

Bereits in den 80er Jahren wurden in der Schweiz NPEOs und deren Abbauprodukte in Klärschlämmen quantifiziert (Giger et al., 1982; Giger et al., 1984). Schnaak et al. (1995) stellten für brandenburgische Klärschlämme aus häuslichen Abwässern Konzentrationen mit einem Median ($n = 10$) von $15,6 \text{ mg NP kg}^{-1} \text{ TS}$ fest. In einzelnen Anlagen betragen die Konzentrationen bis zu $143 \text{ mg NP kg}^{-1} \text{ TS}$. Die Autoren wiesen darauf hin, dass NP durch erhöhte mikrobielle Aktivität besonders in den Sommermonaten gebildet wird. Für bestimmte rheinland-pfälzische Klärschlämme wiesen Aldag und Jobst (1995) eine durchschnittliche NP-Belastung von $13,7 \text{ mg kg}^{-1}$ nach, die gegenüber früheren Untersuchungen rückläufig war. Zellner und Kalbfus (1998) unterschieden in differenzierten Untersuchungen zwischen Gehalten in Fließgewässern, Sedimenten und Klärschlämmen in Bayern. Sie fanden an unterschiedlichen Messstellen zwischen $5,8$ und 340 ng NP L^{-1} in Fließgewässern, wobei die starke Streuung den Unterschieden der Einzugsgebiete der Kläranlagen hinsichtlich des industriellen Einflusses zuzuschreiben war. Mit Gehalten von $0,032 - 10 \text{ mg NP kg}^{-1} \text{ TS}$ im Sediment ergibt sich ein Anreicherungsfaktor von $10^3 - 10^4$. Für einige Klärschlämme sind Gehalte zwischen 90 und $1.300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TS NP}$ aufgeführt. Die NP-Konzentrationen im Sediment und in Klärschlämmen können um mehrere Zehnerpotenzen variieren. Der Bodeneintrag von NP durch Klärschlamm ist daher auf Grund dieser Variabilität schwer abschätzbar.

Unter Berücksichtigung der NP-Konzentrationen, die die genannten Autoren angeben, muss man mit großen Unterschieden des NP-Gehaltes in Klärschlämmen rechnen. Somit kann der Bodeneintrag von NP stark schwanken.

2.1.3.4 Boden

Das Umweltmedium Boden kann durch mehrere Eintragungspfade mit NP kontaminiert werden. Der atmosphärische Transport führt zu einer ubiquitären Verteilung von NP in der Umwelt. Auf landwirtschaftliche Flächen kann NP als Abbauprodukt von NPEO gelangen, die als Formulierungshilfsstoffe für Pflanzenschutzmittel (PSM) auf die Flächen gelangen. Insbesondere NPEO werden als Emulgatoren für die Konfektionierung von Pflanzenschutzmitteln zu selbstemulgierenden, lagerstabilen Konzentraten für flüssige Spritzmittel verwendet. In der Bundesrepublik werden jährlich 35.000 Mg PSM-Wirkstoff in den Verkehr gebracht, wobei der Anteil der Spritzmittel um 90 % liegt. Nach Schätzungen von Leisewitz und Schwarz (1997) beträgt der APEO-Gehalt im Durchschnitt 1 %. Fischer (1996) weist auf PSM-Austräge von Hofabläufen hin, die von der Spritzmittelgerätereinigung herrühren und über das Kanalnetz in die Kläranlagen gelangen. Somit sind saisonal bedingte zusätzliche Einträge von APEOs zu erwarten, die im Klärschlamm zu APs akkumulieren können.

Diehl (2001) untersuchte 70 Pflanzenschutzmittelhandelspräparate. In über 30 % der untersuchten Präparate konnte NPEO als Formulierungshilfsstoff nachgewiesen werden, wobei die Anteile von NPEO am Präparat zwischen 0,15 und 30 % variierten. Anhand eines Freilandmonitorings auf Zuckerrübenflächen fand der Autor zwischen 10,2 und 83,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ NP (Median 15,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$) im Boden und vermutete als Ursache die Anwendung NPEO-haltiger PSM im Zuckerrübenanbau. Ebenfalls beprobte Kontrollböden verfügten über NP-Konzentrationen von 13 – 19 $\mu\text{g NP kg}^{-1}$ TS und waren somit ähnlich hoch belastet wie die untersuchten Zuckerrübenflächen, die nachweislich mit NPEO-haltigen PSM behandelt wurden. Diese Flächen wurden zuvor über 5 Jahre nicht mehr landwirtschaftlich genutzt und erfuhren keine PSM-Anwendung, keine Klärschlammapplikation sowie keine Dünger. Der Autor folgerte daraus, dass die NP-Befunde in den Rübenflächen keineswegs dem praxisgerechten Einsatz der untersuchten PSM zugeordnet werden können.

Ein weiterer Eintragungspfad für NP auf landwirtschaftliche Flächen stellt die Applikation von Sekundärrohstoffdüngern dar. Basierend auf den oben aufgeführten Konzentrationen und einer Klärschlammverwertung von ca. 2 Mio Mg TS a^{-1} lässt sich die Nonylphenolfracht über das Klärschlammaufkommen auf 15 Mg bis 1.500 Mg a^{-1} schätzen. Bei einer möglichen Klärschlammapplikationmenge von 5 Mg a^{-1} und

einem NP-Gehalt von 20 mg kg^{-1} TS wird eine NP-Fracht von 100 g ha^{-1} auf die Fläche eingetragen. Bei einer Einarbeitungstiefe von 30 cm und einer Bodendichte von $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ beträgt die Konzentration im Boden $24 \mu\text{g NP kg}^{-1}$. Unter Berücksichtigung der NP-Konzentrationen muss man mit großen Unterschieden des NP-Gehaltes in Klärschlämmen rechnen. Somit kann der Bodeneintrag von NP stark schwanken.

In einer kanadischen Studie wurde der NP-Eintrag in den Boden durch die Ausbringung von NP-kontaminiertem Klärschlamm untersucht (Bennie, 1999). Nach Applikationen unterschiedlicher Intensität wurden die behandelten Flächen nicht bewirtschaftet. Während des Langzeitversuchs sank die NP-Konzentration im Boden von $2,72 \text{ mg NP kg}^{-1}$ nach der Klärschlammapplikation auf Werte unter der Bestimmungsgrenze ($<0,19 \text{ mg NP kg}^{-1}$) nach 90 Tagen.

In einer dänischen Studie wurden Böden unterschiedlich mit NP-kontaminiertem Klärschlamm behandelt (Vikelsøe et al., 1999). Auf einer besonders schwer belasteten Beprobungsfläche konnte in verschiedenen Bodentiefen von 0 bis 50 cm Tiefe NP in hohen Konzentrationen zwischen 630 und $2.000 \mu\text{g NP kg}^{-1}$ TS nachgewiesen werden. Auf diesem Standort wurde über 25 Jahre jährlich $17 \text{ Mg Klärschlamm (TS) ha}^{-1}$ ausgebracht. Das entspricht dem Zehnfachen der in Deutschland zulässigen Klärschlammmenge. 6 Jahre vor der 1. Beprobung war die Düngung auf Mineraldünger umgestellt und die Klärschlammapplikation unterlassen worden. Das Bodenmaterial unter der Pflugsohle war höher belastet als die oberflächennahen Bodenschichten. Nach 2 Jahren fanden die Autoren auf dem Standort noch höhere NP-Konzentrationen und folgerten einen geringfügigen Abbau von NP. Da in der tiefsten Beprobungsvariante (50 - 60 cm Bodentiefe) 2 Jahre nach der 1. Beprobung eine NP-Konzentration von $440 \mu\text{g NP kg}^{-1}$ TS im Boden gefunden wurde, konnte an diesem Standort eine Kontamination des Grundwassers nicht ausgeschlossen werden. Die Autoren bezeichneten diesen Standort allerdings als *worst-case-Szenario* und fanden NP bei anderen Beprobungsflächen mit moderater Klärschlammaufbringung nur in Spuren.

Diercxsens und Tarradellas (1987) fanden erhöhte NP-Konzentrationen in mit Klärschlamm behandelten Böden. Die Konzentrationen der ebenfalls untersuchten PAKs, PCBs und der Substanz Diethylhexylphthalat (DEHP) waren wie auch bei NP

erhöht, jedoch sanken nach einem Monat die Konzentrationen aller genannten Stoffe wieder auf das Niveau vor der Applikation.

In Untersuchungen zur Verlagerung von endokrin wirksamen Substanzen in ungesättigtem Boden setzten Weltin und Bilitewski (2001) Lysimeter ein. Die Autoren fanden NP nach einer 2-jährigen Versuchsdauer in Bodentiefen bis zu 90 cm. Die NP-Gehalte waren am größten in den Bodenschichten 0 – 5 cm und 20 - 30 cm, wodurch ein Hinweis auf die Verlagerbarkeit von NP gegeben wurde. Die monatlich gewonnenen Eluatproben aus dem Sickerwasser unter der 90 cm mächtigen Lysimeterbodensäule wies selten eine NP-Konzentration über der Nachweisgrenze von 1 ng L^{-1} auf. In einer Versuchsvariante, bei der die Lysimeter nach der Klärschlammapplikation zusätzlich mit der 100-fachen NP-Menge aus dem Klärschlamm aufgestockt wurde, fanden sich hingegen sehr hohe NP-Konzentrationen nur im obersten Bodensegment bis zu einer Tiefe von 10 cm. Die Autoren folgerten, dass eine Verlagerung von NP in der Bodensäule stattfindet, jedoch waren keine wesentlichen Stoffausträge aus den Lysimetern zu verzeichnen.

Die Beregnung von Oberflächen mit Wasser aus dem Kläranlagenablauf stellt eine weitere Quelle für eine NP-Kontamination des Bodens dar. Barber et al. (1988) untersuchten Langzeiteffekte auf den Boden und den Grundwasserleiter und stellten eine Verlagerung von NP mit dem Sickerwasser fest. NP schien dabei im Gegensatz zu anderen Stoffen der Untersuchung durch Sorption Retardationsprozessen ausgesetzt. In den verschiedenen Grundwasserbrunnen fanden die Autoren in einzelnen Fällen Konzentration von bis zu $1,2 \text{ mg NP L}^{-1}$ Wasser.

Ahel et al. (1996) untersuchten Fluss- und Grundwasserproben an 2 schweizerischen Flüssen. Die NP-Konzentrationen variierten je nach Abstand der Grundwassermessstellen vom Flussbett und im jahreszeitlichen Verlauf und waren in der Größenordnung von einigen $\mu\text{g L}^{-1}$. Auf einer Fließstrecke von 2,5 m trat bereits ein großer Schwund von NP auf, der auf biologische Abbauprozesse zurückgeführt wurde. Dennoch sind in einer 130 m entfernten Pumpenstation NP-Konzentration bis zu $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ermittelt worden. Die Autoren wiesen darauf hin, dass der NP-Eintrag in das Grundwasser saisonal variiert und im Winter auf Grund der geringen biologischen Abbauleistung erhöht ist.

2.1.4 Nonylphenolexposition des Menschen

Der Eintrag von Nonylphenol in die Nahrungskette ist durch die oben genannten Eintragspfade nicht auszuschließen. Hinweise auf das tatsächliche Auftreten von Nonylphenol in der Nahrung fanden Guenther et al. (2002). In einer Studie wurden 60 in der BRD gebräuchliche Nahrungsmittel auf NP-Rückstände untersucht. Die Autoren fanden unabhängig vom Fettgehalt der Produkte Konzentrationen zwischen 0,1 und 19 $\mu\text{g NP kg}^{-1}$ TS und errechneten einen *daily intake* von 7,5 $\mu\text{g NP}$ für einen Erwachsenen auf Grundlage einer durchschnittlichen Konsumrate. Für Säuglinge können sich Aufnahmeraten von 0,2 $\mu\text{g NP}$ pro Tag aus der Muttermilch bzw. 1,4 $\mu\text{g NP}$ pro Tag aus Säuglingsnahrung ergeben.

Mögliche Quellen der NP-Verunreinigung in der Nahrung stellen Kunststoffverpackungen dar. McNeal et al. (2000) untersuchten Nahrungsmittel und deren Verpackung (z.B. Dichtungsmaterial von Gläserdeckeln, Verpackungsfolien, beschichtete Getränkekartons). Die Autoren zeigten, dass NP als Metabolit von Antioxidantien, die in PVC und anderen Kunststoffen Verwendung finden, im Konzentrationsbereich von mg kg^{-1} in den Verpackungen gefunden werden konnte. So konnte NP aus den unterschiedlichen Materialien in Säuglingsnahrung, Fruchtsäfte aber auch in Wasser migrieren und lag in vergleichbaren Konzentrationen im Verpackungsmaterial wie in der Nahrung vor.

Nonylphenol und weitere Metabolite waren ebenfalls in der Innenraumluft nachweisbar. Rudel et al. (2003) nahmen in 120 Wohnungen in den U.S.A. Luft- und Staubproben und untersuchten sie auf Verunreinigungen mit EDs. In allen Messstationen wurde NP in der Luft und im Staub festgestellt. Die NP-Konzentrationen in der Luft variierten zwischen 21 und 420 pg L^{-1} (Median 110 pg L^{-1}) und waren somit um das 10-fache höher als die atmosphärische NP-Konzentrationen am Hudson River. Bedeutend höher waren die Hausstäube mit bis zu 8,7 mg kg^{-1} (Median 2,6 mg kg^{-1}) belastet.

Vergleichbare Konzentrationen finden sich in deutschen Klärschlämmen, bei denen ebenfalls NP-Konzentrationen in der Größenordnung von mg kg^{-1} vorliegen (s. Kap. 2.1.3.3 – *Klärschlamm*). Da es sich beim Klärschlamm um ein besonders exponiertes Material handelt, das an der Bildung von NP durch die Metabolisierung von NPEO während der Abwasserreinigung unmittelbar beteiligt ist, überrascht die Feststellung,

dass die NP-Konzentrationen der beprobten Hausstäube in einer vergleichbaren Größenordnung liegen.

2.2 Sorption

2.2.1 Einführung

Zahlreiche organische Schadstoffe sind in der Umwelt ubiquitär vorhanden. Ihre verschiedenen Stoffklassen zeichnen sich durch sehr heterogene Eigenschaften zwischen den Stoffgruppen als auch zwischen einzelnen Vertretern einer Stoffgruppe aus. So sind einzelne Substanzen auf Grund ihrer Entstehung und Freisetzung in die Umwelt in den unterschiedlichen Umweltphasen Luft, Wasser und Boden zu finden. Stoffe, wie polychlorierte Biphenyle (PCBs) und polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), können über den Luftpfad über weite Strecken transportiert und in Regionen nachgewiesen werden, die von den Herkunftsquellen weit entfernt sind. Andere Stoffe, z.B. Herbizide, gelangen bei der Anwendung in der Landwirtschaft sowohl auf den zu behandelnden Boden als auch in die Umgebungsluft. Der Verbleib eines Stoffes in einer Umweltphase als auch seine Migration zu einer anderen wird sowohl von Umweltparametern (Temperatur, Windgeschwindigkeit, Fließgeschwindigkeit von Gewässern etc.) als auch von den Stoffeigenschaften bestimmt.

Böden stellen für viele Stoffe eine bedeutende Senke dar (Gren, 1999; Ockenden et al., 2003). Sie stehen in Verbindung mit Gewässern und der Atmosphäre und sind daher ständig unterschiedlichen Schadstoffeinträgen ausgesetzt. Die Anreicherung von organischen Schadstoffen verdeutlicht, dass Böden und Flusssedimente eine entscheidende Rolle beim Verbleib und Transport dieser Stoffe darstellen (Marschner, 1998). Der Prozess der Sorption findet beim Kontakt der Stoffe mit der Bodenmatrix statt, wobei verschiedene Wechselwirkungen zwischen Stoff und Matrix auftreten. Die Art der Wechselwirkung und weitere Folgereaktionen sind für den Verbleib des Schadstoffs im Boden von entscheidender Bedeutung.

2.2.2 Kinetik

Hydrophobe Stoffe, wie Nonylphenole, sorbieren primär an die organische Bodensubstanz (Karickhoff, 1981; Chiou, 1989; Pignatello, 1998). Chiou (1989)

unterscheidet dabei die Begriffe *Adsorption*, womit die tatsächliche Stoffaufnahme in Gestalt einer Kondensation von Stoffen an Oberflächen durch chemische und physikalische Kräfte gemeint ist, und *Partition*, die einem Lösen und einer Verteilung des Schadstoffes in einem organischen Medium nahe kommt. Kennzeichen der *Partition* ist die homogene Verteilung des sorbierten Stoffes in der Festphase. In einem System Bodenlösungsphase-Bodenfestphase tritt Partition eines organischen Schadstoffs an der organischen Bodensubstanz und Adsorption an der mineralischen Bodensubstanz auf, wobei die Adsorption durch Wasser gehemmt und somit nur in nahezu trockenen Böden bedeutsam ist. Da die beiden Prozesse *Partition* und *Adsorption* schwer zu unterscheiden sind, wird unter dem Begriff *Sorption* generell die Akkumulation einer Substanz an einer Grenzschicht zwischen einer festen Oberfläche und einer Lösung oder einem Gas verstanden (Sparks, 1995).

Die organische Bodensubstanz besteht hauptsächlich aus Huminstoffen von unterschiedlicher Molekülgröße. Diese sorbierenden Makromoleküle (in ihrer Funktion als Schadstoffsenke auch Sorbens genannt) verfügen über verschiedene reaktive Gruppen und Poren im Mikro- und Nanomaßstab. Resultierend aus dieser Struktur postuliert Pignatello (1998), dass Sorptionsplätze sowohl an der Sorbensoberfläche als auch an den Wänden der Nanoporen verfügbar sind. Die Sorption eines Stoffes an der Sorbensoberfläche ist bereits nach einer kurzen Kontaktzeit zu erwarten und führt innerhalb von Minuten, Stunden oder Tagen zur Einstellung eines Quasigleichgewichts, d.h. es herrscht ein gleichmäßiges Wechselspiel zwischen Sorption des Stoffes an dem Sorbens und der Umkehrung dieses Prozesses (Desorption). Die Sorption in die Sorbensnanoporen verläuft langsamer und erreicht Gleichgewichtsbedingungen oft erst nach Monaten. Dieser Prozess der langsamen Sorption wird durch Diffusion durch organische Matrizen und intramolekulare Diffusion gesteuert (Pignatello und Xing, 1996). Zeitgleich findet ein ständiger An- und Umbau der Sorbensmoleküle statt, wodurch organische Schadstoffe im Sorbens eingeschlossen werden können. Daraus folgt, dass potenziell nicht der gesamte Anteil der sorbierten Stoffe desorbieren kann. Für den Fall, dass die adsorbierte Stoffmenge nur unvollständig desorbiert wird, spricht man von einer Hysterese, die Ausdruck der Bildung von gebundenen Rückständen sein kann.

2.2.3 Sorptionsisotherme

Bei der Beschreibung der Sorption werden Sorptionsisotherme betrachtet, die sich aus dem Verhältnis von der sorbierten gegenüber der gelösten Stoffmenge berechnen lassen. Im Bereich kleiner Schadstoffkonzentrationen wird der Sorptionskoeffizient als Maß der Sorptionsisotherme wie folgt abgeleitet:

$$S = K_p \cdot C \quad \text{Gleichung 2.1}$$

K_p entspricht dem Partitionskoeffizienten, S ist die sorbierte Substanzmenge nach der Gleichgewichtseinstellung und C beschreibt die in der Lösung verbleibende Substanzmenge.

Die nichtlinearen Sorptionsisotherme nach Freundlich implizieren einen beobachteten logarithmischen Zusammenhang zwischen sorbierter und gelöster Substanzmenge:

$$S = K_F \cdot C^m \quad \text{Gleichung 2.2}$$

K_F ist der Verteilungskoeffizient nach Freundlich und m entspricht dem Freundlich-Exponenten.

In der grafischen Gegenüberstellung der beiden Isotherme (Abbildung 2.2) zeigt sich, dass die Steigung der Freundlich-Isotherme bei steigender Stoffmenge in der Flüssigphase abnimmt. Freundlich Isotherme finden gegenüber der linearen Sorptionsisotherme Anwendung bei der Darstellung der Sorption von Schwermetallen (Thiele und Leinweber, 2001; Horn et al., 2003) sowie für Organika im Bereich von großen Konzentrationsspannen (Grathwohl, 1990).

Der enge Zusammenhang von Substanzsorption und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff findet Ausdruck in der Ableitung des K_{OC} -Wertes (Karickhoff et al., 1979):

$$K_{OC} = \frac{K_p}{f_{OC}} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

f_{OC} repräsentiert den Anteil an organischem Kohlenstoff im Boden.

Nach Karickhoff (1981) werden in aquatischen Systemen organische Schadstoffe durch hydrophobe Wechselwirkungen an die organische Festphase gebunden. Weitere Autoren (Baker et al., 1997, Baker et al., 2000) beschrieben einen Zusammenhang zwischen dem K_{OC} -Wert und dem Distributionskoeffizienten P_{OW} . Dieser Wert gibt an, wie sich eine Substanz in einem 2-Phasensystem aus Octanol

und Wasser verteilt und ist ein Maß für die Hydrophobie des Stoffes. In einer Studie mit 94 Chemikalien, die 11 verschiedenen Stoffklassen zugeordnet sind, konnten Baker et al. (1997) einen linearen Zusammenhang zwischen den K_{OC} - und den P_{OW} -Werten der Substanzen finden. Die Autoren schränkten ein, dass bei schwach hydrophoben Stoffen ($\log P_{OW} < 1,7$) durch schwache hydrophobe Wechselwirkungen kaum mit einer Sorption an die organische Bodenmatrix zu rechnen ist.

Für verschiedene stark hydrophobe Stoffe, wie z.B. PCBs, PCDD und PCDF, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie einige Pestizide, postulierten Baker et al. (2000), dass logarithmierte P_{OW} -Werte über 5 nicht zur Abschätzung der K_{OC} -Werte herangezogen werden können.

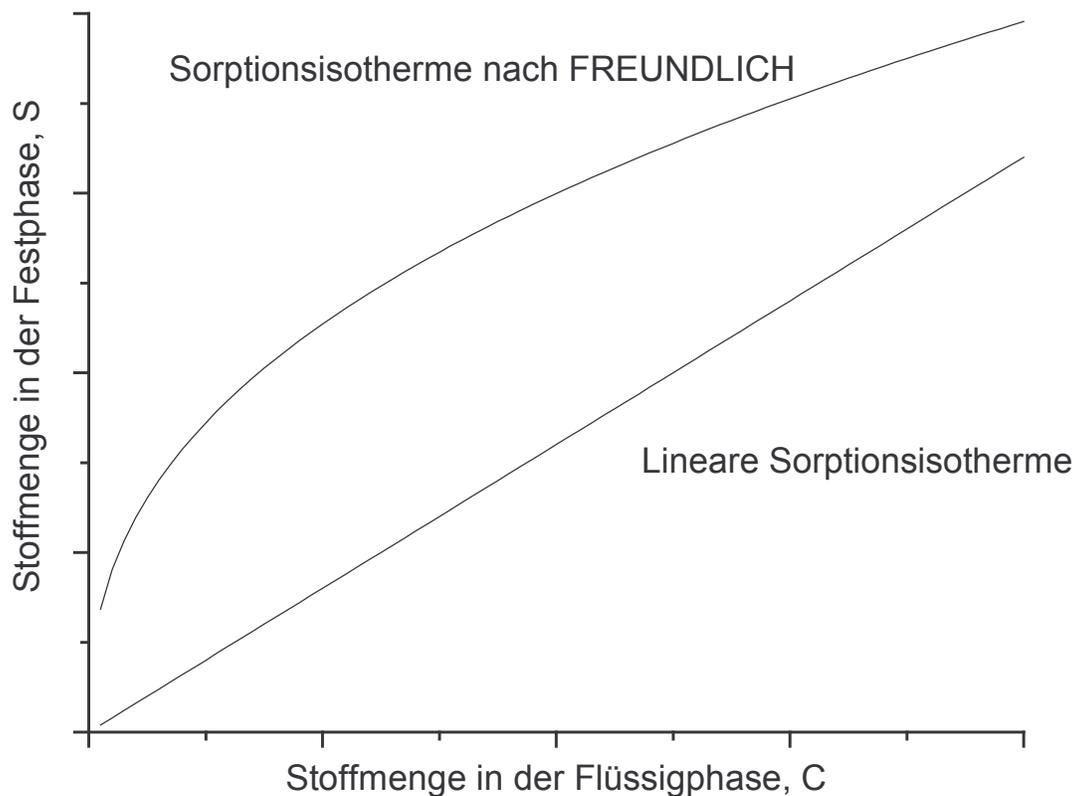


Abbildung 2.2: Beispiele einer linearen und einer nichtlinearen Sorptionsisotherme.

Die Eignung von K_{OC} -Werten zur Abschätzung der Sorptionsneigung wird von Grathwohl (1990) problematisiert, da die Struktur und das Alter der organischen Bodensubstanz unberücksichtigt bleiben. Grathwohl und Kleineindam (2000)

untersuchten die Sorption von 3 nichtionischen organischen Schadstoffen an unterschiedlichen Typen der organischen Bodensubstanz. Die Autoren postulieren, dass die organische Bodensubstanz ein heterogenes Gemisch sowohl aus humifiziertem als auch aus kohleartigem Material darstellt. Dabei zeigt die humifizierte Bodensubstanz (z.B. Lignin) oft eine lineare Sorptionsisotherme, während die thermisch veränderten kohleartigen Bodenkompartimente durch ihre hohe intrapartikuläre Porosität gekennzeichnet sind und eine hohe Sorptionskapazität aufweisen. Die Autoren gliedern den Sorptionsprozess in die Partition und das Auffüllen der Poren (*pore filling*), wobei der letztgenannte Prozess beim thermisch veränderten Sorbens besonders zum Tragen kommt.

Die beschriebenen Sorptionsprozesse betreffen sowohl die feste organische Bodensubstanz (*solid organic matter, SOM*) als auch die gelöste organische Substanz (*dissolved organic matter, DOM*) von Böden und Gewässern. Gegenüber der SOM wird DOM als die Fraktion bezeichnet, die nach Filtration (Porendurchmesser 0,45 µm) in einem wässrigen Extrakt verbleibt (Zsolnay, 2003). DOM ist wasserlöslich und kann mit dem Sickerwasser verlagert werden. Wie SOM bietet DOM Sorptionsplätze an, so dass DOM-assoziierte Schadstoffe im Boden mobil werden. Es existiert daher im Boden ein 3-Phasen System, in dem Schadstoffe sich in den Phasen Bodenlösung, Bodenfestsubstanz und gelöste organische Substanz aufhalten (McCarthy und Zachara, 1989; Kögel-Knabner et al., 1991). Abbildung 2.3 gibt einen schematischen Überblick über die möglichen Sorptionsprozesse von NP in dem 3-Phasen-System Bodenfestphase-Bodenlösung-DOM.

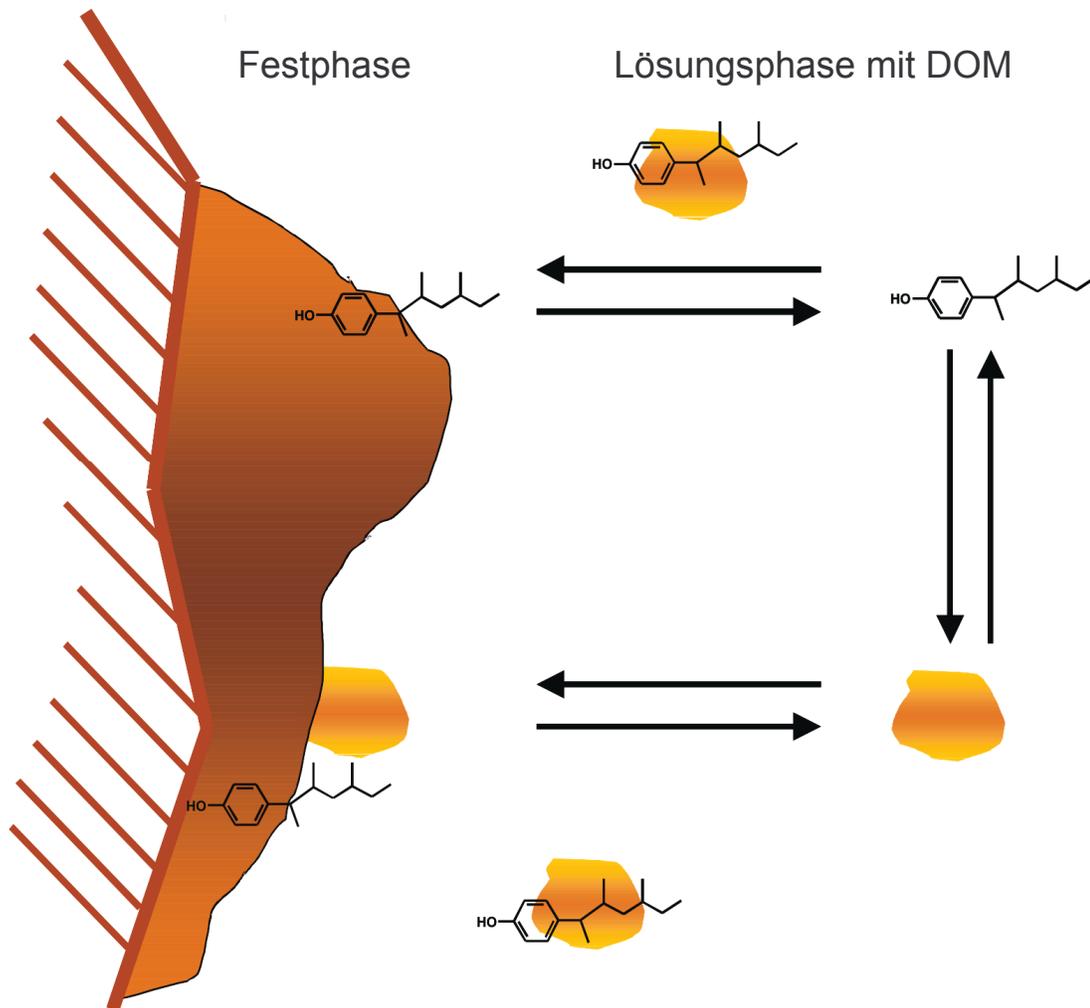


Abbildung 2.3: Schematischer Überblick der Sorptionsdynamik von NP im Boden (verändert nach Marschner, 1999).

In Abbildung 2.3 ist die Festphase sowohl Quelle als auch Senke für NP. Die Substanz kann von den rechts dargestellten DOM-Makromolekülen der Festphase entzogen werden. Wechselwirkungen zwischen freier DOM und NP sind ebenso denkbar. DOM-NP-Assoziate können an die Festsubstanz sorbieren.

Die Bildung von DOM ist durch eine intensive Dynamik gekennzeichnet. Dabei spielen natürliche Prozesse, wie z. B. das Frieren und Auftauen von Bodenmaterial, ebenso eine Rolle wie die Nutzung des Standorts, wodurch die DOM-Qualität und deren Quantität maßgeblich beeinflusst werden. So berichten Raber et al. (1998) nach Untersuchungen mit Bodenmaterial land- und forstwirtschaftlich genutzter Flächen von unterschiedlich hohen DOM-Konzentrationen sowie unterschiedlich ausgeprägten Gehalten von DOM-Fractionen mit hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften. Die Mobilität und die Sorptionseigenschaften von DOM sind von

vielen Autoren untersucht worden. Chiou et al. (1986) berichteten von der Erhöhung der Wasserlöslichkeit der Pflanzenschutzmittel DDT, Lindan und einigen Vertretern aus der Gruppe der PCBs durch den Einfluss von DOM. Die Wechselwirkungen zwischen den sorbierten Schadstoffen und dem Sorbens werden stark von der Hydrophobie des Stoffes sowie der Zusammensetzung der DOM bestimmt. Maxin und Kögel-Knabner (1995) stellten für verschiedene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) je nach Anzahl der aromatischen Ringe eine unterschiedlich starke Sorptionsneigung für DOM fest. In einer Studie über die Sorption des Herbizids Isoproturon fanden Worall et al. (1997), dass sowohl DOM als auch die organische Festsubstanz des Bodens für diesen mäßig hydrophoben Stoff eine attraktive Sorptionsoberfläche bietet. Die Fraktion der DOM ist ständigen Veränderungen unterworfen, die z.B. durch Austrocknen und Wiederbefeuchten sowie Gefrieren und Auftauen des Bodens angeregt werden. Immobile Schadstoffe können durch die DOM-Dynamik mobilisiert werden, indem DOM-Schadstoff-Assoziate sich von der festen organischen Bodensubstanz lösen, oder sorbierte Schadstoffe werden durch die Freisetzung von DOM angeregt, die Sorptionsplätze der festen Bodenmatrix zu verlassen (Maxin und Kögel-Knabner, 1995). Die Autoren führen ferner aus, dass im Unterboden oft anorganische Sorbentien effektiv DOM an sich binden. Somit scheinen der vertikalen Mobilität von DOM Grenzen gesetzt zu sein.

Nach dem Eintrag von organischen Schadstoffen können diese eine Reihe von verschiedenen Reaktionen im Boden erfahren. Die Heterogenität der Phasen Bodenlösung, feste organische Bodensubstanz und gelöste organische Bodenkompimente sowie die ständigen Wechselwirkungen zwischen den 3 Phasen erschweren das Abschätzen der möglichen Sorptionsneigung des Stoffes. Aus den Ausführungen wird ersichtlich, dass die Eigenschaften der Schadstoffe einerseits und die Kenntnis der Bodeneigenschaften andererseits für eine genaue Abschätzung der Sorptionsneigung von essentieller Bedeutung sind.

2.3 Pflanzenverfügbarkeit

2.3.1 Einführung

Toxische Stoffe in der Umwelt stellen ein Gefährdungspotenzial für Pflanzen, Tiere und Menschen dar. Die toxischen Effekte wirken, wenn ein Zielorganismus in

Wechselwirkung mit dem Schadstoff steht. Im Anschluss an eine Kontamination können folgende Wirkungen eintreten:

1. der Schadstoff kann seine toxische Wirkung entfalten und den exponierten Organismus schädigen,
2. der Schadstoff verlässt den Organismus wieder ohne schädliche Einwirkung in Folge des Ausbleibens einer Interaktion des Organismus mit dem Schadstoff,
3. der Schadstoff verweilt im Organismus und wird durch Konsumenten höherer Ordnung zu der nächsten Trophieebene teilweise oder vollständig weitergereicht.

Die Untersuchung der Verfügbarkeit eines Schadstoffes ist von essentieller Bedeutung für seine Einschätzung als Schadstoff. Nach Labortests können Schadeffekte und deren Ausmaße über verschiedene Testverfahren (z.B. LC_{50} , EC_{50} , *E-Screen-Assay*) abgeschätzt werden. Diese Tests treffen in Verbindung mit der Kenntnis der Konzentrationen in einem Umweltmedium keine Aussage darüber, ob ein Organismus wirklich dem Stoff exponiert ist, so dass dieser seine toxische oder endokrine Wirkung entfalten kann.

Die Aufnahme von Schadstoffen in Pflanzen kann über verschiedene Eintragspfade erfolgen. Ryan et al. (1998) geben in einer Übersicht 4 Eintragswege an:

1. die systemische Schadstoffaufnahme über die Wurzel mit anschließender Translokation im Transpirationsstrom,
2. die Aufnahme des Stoffes aus der Gasphase der Umgebungsluft über Blätter und Stängel in die Pflanze,
3. die Stoffaufnahme durch eine Verunreinigung des Sprosses durch kontaminiertes Bodenmaterial oder Stäube,
4. die Stoffaufnahme in ölhaltige Zellen bei ölhaltigen Pflanzen (z.B. Karotte oder Kresse)

Die letzten beiden Varianten sind als Ausnahmefälle zu betrachten und gelten nur in bestimmten Fällen. Primär wird der Schadstoff von den Pflanzen über die Wurzel und das Blatt aufgenommen.

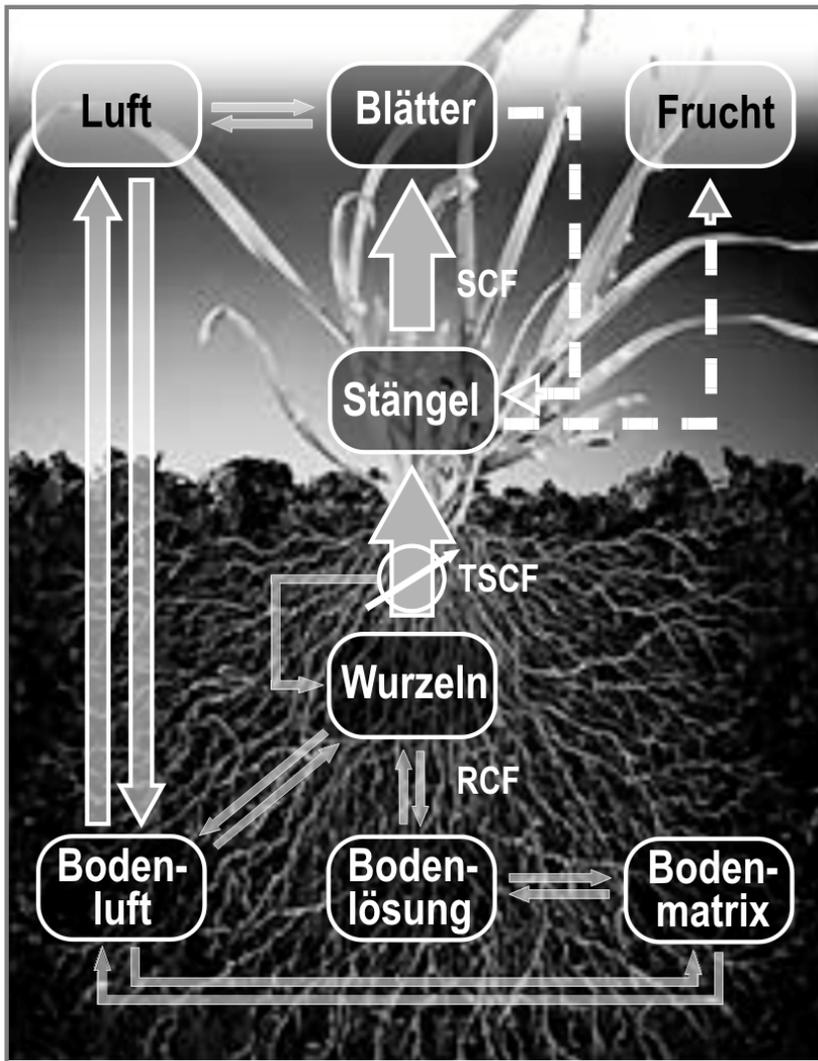


Abbildung 2.4: Aufnahme- und Translokationspfade von Organika in Pflanzen (verändert nach einer Modellbeschreibung in Trapp, 1995)

In Abbildung 2.4 ist die Stoffaufnahme von organischen Chemikalien in Pflanzen schematisiert. Nach dem Eintrag in den Boden sind für die Substanzen Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix, der Bodenlösung und der Bodenluft denkbar. Die Verfügbarkeit der Chemikalien in der Bodenlösung ist die Bedingung für eine Aufnahme durch die Pflanzenwurzel. Der Transport in den Stängeln und in das Blatt sind nur möglich, wenn Barrieren in diesen Pflanzenkompartimenten und auch in der Wurzel von den Substanzen überwunden werden. Auf diesem Weg ist der Eintrag der Chemikalien in die Frucht der Pflanze möglich. Durch die Bodenluft können volatile organische Chemikalien in die Atmosphäre und an das Blatt gelangen.

Die verschiedenen Eintragspfade sind unterschiedlich stark ausgeprägt und abhängig von der Pflanzenphysiologie, den abiotischen Faktoren (z.B. Luftfeuchte,

Bodenfeuchte, Temperatur) und den Stoffeigenschaften. Im Folgenden werden einzelne Kompartimente des obigen Schemas erläutert.

2.3.2 Systemische Stoffaufnahme und Translokation

In einer Übersicht von Bromilow und Chamberlain (1995) ist die Aufnahme eines Stoffes durch die Pflanzenwurzel (systemische Aufnahme) und die anschließende Translokation in mehrere Teilschritte gegliedert. Vor einer Wurzelaufnahme kann die Schadstoffverfügbarkeit durch die Sorption des Stoffes an den Boden sowie durch den metabolischen Umbau des Schadstoffes im Boden reduziert werden. Ferner können sich Stoffe mit hohem Dampfdruck verflüchtigen, so dass ebenfalls eine Reduzierung der Schadstoffkonzentration im Boden stattfindet.

Die Wurzelaufnahme eines Schadstoffes kann direkt aus der Bodenlösung oder aus der Gasphase geschehen. Die Henry-Konstante gibt Aufschluss über die Verteilung der Chemikalie in diesen beiden Umweltmedien:

$$H = \frac{T}{273} \cdot \frac{vp \cdot 10^{-5}}{22,4 \cdot WS} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

Die Henry-Konstante H [$K \cdot Pa \cdot L \cdot mol^{-1}$] wird durch den Dampfdruck (vp in Pa), die Wasserlöslichkeit (WS in $mol L^{-1}$) und die Temperatur T [K] ermittelt. Nach Bromilow und Chamberlain (1995) sind Stoffe mit Henry-Konstanten im Wertebereich von 10^{-6} bis 10^{-4} [$K \cdot Pa \cdot L \cdot mol^{-1}$] in der Wasser- und der Luftphase durch Diffusion mobil. Höhere Werte weisen auf volatile Stoffeigenschaften hin, wodurch der atmosphärische Eintragspfad in den Vordergrund tritt. Volatile Schadstoffe können die Bodenlösung verlassen, wobei dieser Prozess neben den Stoffeigenschaften durch die Umgebungstemperatur und das Sorptionsvermögen des Bodens kontrolliert wird (Ryan et al., 1988). Hingegen halten sich Stoffe mit niedrigeren Henry-Konstanten eher in der Wasserphase auf.

Briggs et al. (1982) konnten anhand von Untersuchungen mit mehreren Pestiziden an Gerstenwurzeln (*Hordeum vulgare*) zeigen, dass die Wurzelaufnahme, gemessen am Wurzelaufkonzentrierungsfaktor (*root concentration factor*, RCF, dimensionslos), je nach Lipophilie der Testsubstanz ansteigt. Diese Beziehung schätzen die Autoren wie folgt:

$$\log (RCF - 0,82) = 0,77 \log P_{OW} - 1,52 \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Für nichtionische Substanzen wird die Wurzel Aufnahme aus 2 Komponenten gebildet:

1. aus der Gleichgewichtsverteilung des Schadstoffes zwischen der wässrigen Phase in der Wurzel und der umliegenden Lösung,
2. aus der Sorption des Stoffes an lipophile Wurzelteile.

Bei schwach sauren Stoffen steigt die Wurzel Aufnahme mit dem Sinken des pH-Wertes des umliegenden Milieus. Wedding und Erickson (1957) beobachteten, dass dissoziierte Schadstoffe, die eine höhere Wasserlöslichkeit als undissoziierte Stoffe aufweisen, in den Pflanzenzellen akkumulieren können. Beim Phänomen des *ion trapping* (die Ausprägung von Ionenfallen) kommt es nach der Migration des Stoffes in Pflanzenzellen mit hohen pH-Werten zur Dissoziation. Die entstandenen Schadstoffanionen können die Zellmembranen nicht mehr passieren und verbleiben in der Zelle.

Schadstoffe müssen die lipophile Barriere der Endodermis, die Kaspary-Streifen, überwinden, um mit dem Transpirationsstrom im Pflanzenstängel weitertransportiert werden zu können. Die Effizienz dieses Transportes zwischen Stängel und Wurzel wird anhand des *transpiration stream concentration factor* (TSCF) quantifiziert, der durch den Quotienten aus der Stoffkonzentration im Stängel und der Außenlösung gebildet wird. Nach der experimentellen Bestimmung der Konzentrationen von 18 Chemikalien im pflanzlichen Transpirationsstrom stellten Briggs et al. (1982) diese Werte den Konzentrationen in der pflanzlichen Nährlösung gegenüber und fanden stets TSCF-Werte unter 1. Es wurde ein passiver Aufnahmeprozess postuliert. Im Vergleich mit den P_{OW} -Werten der Chemikalien fanden die Autoren, dass die höchsten Konzentrationsfaktoren von Substanzen mit einem $\log P_{OW} = 1,8$ erreicht wurden. Die geringe Transportrate bei weniger lipophilen Substanzen ($P_{OW} < 1,8$) sind dadurch erklärbar, dass diese polaren Stoffe die lipophilen Membranen nur schwer passieren können. Für Stoffe mit ausgeprägteren lipophilen Eigenschaften ($P_{OW} > 1,8$) wird angenommen, dass diese durch die schlechte Wasserlöslichkeit weniger gut in den Transpirationsstrom des Xylems geraten als Wasser. Nach Erreichen des Xylems können Stoffe im Transpirationsstrom zu anderen Pflanzenkompartimenten bewegt werden.

Substanzen im Transpirationsstrom akkumulieren in den Blattspitzen auf Grund ihrer hohen Transpirationsrate. Auf dem Weg dorthin sind die Stoffe an den Xylemwänden

Adsorptionsprozessen ausgesetzt. Für schwache Säuren ist *ion trapping* in Pflanzenkompartimenten mit hohen pH-Werten (z.B. Phloem) möglich.

McCrary et al. (1987) untersuchten die Durchbruchskurven von 17 substituierten Benzenen in Stängelteilen von Sojabohnenpflanzen. Der Transport war einer Säulenchromatographie vergleichbar und zeigte die Sorption der Substanzen an das Pflanzengewebe in Relation zu deren P_{OW} -Werten. Experimentell zeigten Briggs et al. (1983), dass für mäßig lipophile Chemikalien bei Gerste eine Verteilung zwischen dem Zellgewebe des Stängels und dem Xylemsaft stattfindet. In einem 4-tägigen Versuch wiesen die unteren Stängelteile der untersuchten Gerstenpflanzen recht schnell gleichmäßige Konzentrationen der Testchemikalien auf. Demgegenüber stiegen die Konzentrationen im Blatt kontinuierlich an. Die Einstellung eines Gleichgewichts der Konzentration im Xylem und im Stängel korreliert mit der Lipophilie der Testsubstanzen. Nach Schätzungen der Autoren ist die Stoffaufnahme in Gerstenpflanzen optimal bei Stoffen mit einem $\log P_{OW}$ von 4,5. Die Autoren konnten nach den Berechnungen der RCF- und TSCF-Werte den Stängelaufkonzentrierungsfaktor SCF (*stem concentration factor*) kombinieren.

2.3.3 Aufnahme und Transport von Schadstoffen aus der Gasphase

Paterson et al. (1990) stellten die Datenlage zur Pflanzenaufnahme von volatilen Stoffen aus der Gasphase zusammen. Flüchtige Stoffe können sich primär in der Atmosphäre aufhalten; dabei ist auch eine Verflüchtigung von Stoffen möglich, die auf den Boden appliziert wurden. Ein volatiler Stoff kann bei der Passage durch die Luft leicht an der Pflanzenoberfläche haften. Dabei bieten die Pflanzenblätter durch ihre große Oberfläche die Hauptangriffsfläche für Schadstoffe. Eine Verunreinigung der Blattoberflächen kann auch durch Partikel entstehen, die mit Schadstoffen belastet sind und nach der Anhaftung mit dem Blatt in Kontakt stehen. Daneben ist das Eindringen der Stoffe in die Blätter durch die Spaltöffnungen der Blätter (Stomata) möglich, die dem aktiven Wasser- und Gasaustausch dienen.

Die Blätter sind mit der wachsartigen – lipophilen – Cuticula bedeckt. Die Adsorption von volatilen Schadstoffen ist auch hier durch ihre Wasserlöslichkeit bestimmt. Lipophile Schadstoffe können an dieser Wachsschicht akkumulieren oder diese sogar überwinden. Es existiert ferner ein Transportweg für hydrophile Stoffe, die über Fasern die Cuticula überwinden und das Blattgewebe erreichen können.

Die Cuticula besteht aus mehreren Schichten und wird aus unterschiedlichen Substanzen gebildet. Die Zusammensetzung und in geringerem Maße die Schichtdicke sind die wichtigsten Faktoren, um die Permeabilität abzuschätzen. In Untersuchungen zur Aufnahme von organischen Schadstoffen an Nadeln verschiedener Coniferen berichteten Schreiber und Schönherr (1992), dass die Sorption der Stoffe an die Coniferennadeln in Analogie zur Sorption von Schadstoffen an Bodenmaterial einem 2-stufigen Verlauf entspricht. Die Autoren erklärten, dass in der 1. Phase die wachsartigen Nadeloberflächen mit dem Schadstoff rasch benetzt werden. In der 2. Phase findet eine Migration in das Nadelinnere statt, wobei dieser Prozess langsamer verläuft. Daraus folgt, dass an der Oberfläche sorbierte Schadstoffe im Zeitverlauf mehr und mehr das Nadelinnere penetrieren. Die Autoren zeigten ferner, dass zwischen der Blattpermeabilität, ausgedrückt als Cuticula/Wasser-Partitionskoeffizient, und den P_{OW} -Werten der untersuchten Substanzen eine lineare Korrelation besteht.

An Versuchen mit aufgelöstem cuticulären Wachsmaterial von Gerstenpflanzen zeigten Riederer et al. (1995), dass die Diffusionskoeffizienten des Wachsmaterials bei den untersuchten Schadstoffen mit 10^{-17} bis $10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gering einzuschätzen sind.

Nach der Blattaufnahme ist eine Translokation von Schadstoffen in das Phloem möglich, wodurch diese Stoffe das Blattgewebe verlassen und in andere Pflanzenkompartimente gelangen können. Bromilow und Chamberlain (1995) erläuterten, dass dieser Translokationsweg wie auch die Wurzel Aufnahme durch das Durchdringen einer lipophilen Membran kontrolliert wird. Überwindet ein Stoff die Membran und gelangt in das Phloem, kann in der Folge eine weitere Migration in das Xylem stattfinden, da der Stoffdurchfluss im Xylem ein größeres Ausmaß (50 – 100-fach) als im Phloem hat. Tyree et al. (1979) postulierten daher, dass Stoffe im Phloem nur transportiert werden können, wenn sie die Phloemsiebrohre nicht verlassen. Die Autoren erwähnten hier die *intermediate permeability theory* (Theorie der mittelmäßigen Durchlässigkeit), bei der nur Stoffe von mittelmäßiger Lipophilie transportiert werden können, da sie die hydrophobe Membran überwinden und gleichzeitig im Phloensaft löslich sein müssen. Schwache Säuren mit hohen pK_S -Werten zeigen durch ion trapping eine höhere Affinität zum Phloem (vergleiche Kapitel 2.3.2). Die Dissoziationsneigung einer schwachen Säure kontrolliert die Diffusion in das Phloem und die Translokation im Phloem. Da die

Aufnahme in das Phloem eine geringe Dissoziation (hoher pK_S -Wert) erfordert und die Translokation durch eine hohe Dissoziationsneigung (niedriger pK_S -Wert) ermöglicht wird, sind schwache Säuren im Phloem mobil, da ihre Eigenschaften beide Prozesse – Diffusion und Translokation – ermöglichen.

3 Material und Methoden

3.1 Bodenproben

Für die Sorptionsexperimente standen in 4 Probensätzen insgesamt 194 unterschiedliche Bodenproben zur Verfügung. Die Proben unterschieden sich durch ihren geografischen Ursprung, die Beprobungstiefe, die Landnutzung sowie ihre physiko-chemischen Eigenschaften.

Probensatz 1: 25 Bodenproben aus den mittelhessischen Gemarkungen Erda und Steinbrücken/Eibelshausen. Die vorherrschenden Bodentypen sind (Para-)Braunerden, Pseudogleye, Auengleye aus Fließerden von Tonschiefer mit Lößbeimengungen.

Probensatz 2: 99 Bodenproben aus den Regionen Freiberg (Sachsen) und Borna (Sachsen). Die vorherrschenden Bodentypen sind Parabraunerden, Braunerden und Pseudogleye aus Magmatiten sowie Metamorphite, z.T. mit Lößbeimengungen oder aus (Sand-)Löß.

Probensatz 3: 45 Bodenproben aus verschiedenen Regionen in Thüringen. Die vorherrschenden Bodentypen sind Tschernoseme, Pseudogleye aus Löß oder tonigem Solifluktionmaterial (Region Erfurt), Podsole, Pseudogleye und Kolluvisole aus mesozoischem Verwitterungsschutt mit Lößbeimengungen (Raum Jena) und (podsolige) Braunerden aus mesozoischem Verwitterungsschutt (Raum Meiningen).

Probensatz 4: 25 Bodenproben von 3 Versuchsstandorten der Justus-Liebig Universität Gießen. Die vorherrschenden Bodentypen sind schwach pseudovergleyte Parabraunerde aus Lößlehm über Buntsandstein (Standort Hassenhausen am Rand des Marburger Lahntals), brauner Auenboden (Standort Gießen im Gießener Lahntal) und Braunerde aus Flugsand (Standort Bruchköbel in der Untermainebene). Die genannten 3 Standorte erfuhren seit 1979 (Standorte Hassenhausen und Bruchköbel) bzw. 1986 (Standort Gießen) eine differenzierte Bodenbearbeitung, bei der zwischen Pflugbearbeitung, Schwergrubbereinsatz und Direktsaat unterschieden wird. Die Proben unterscheiden sich weiterhin in der Beprobungstiefe (0-3 cm, 3-10 cm, 10-25 cm) und dem Bodenbearbeitungsmanagement.

Über die Zuordnung der Proben hinsichtlich der Nutzung und der Beprobungstiefe gibt Tabelle 3.1 Auskunft. Zur besseren Übersichtlichkeit der Verteilung der

unterschiedlichen Proben wurde zwischen Oberboden (0 – 30 cm Tiefe) und Unterboden (über 30 cm Tiefe) unterschieden.

Tabelle 3.1: Häufigkeiten der verwendeten Proben hinsichtlich Bodennutzung und Beprobungstiefe.

Nutzung	Oberböden	Unterböden
Acker	97	38
Grünland	9	17
Wald	11	13
Brache	2	3
Siedlung	4	0

3.2 Bestimmung der Bodeneigenschaften

Nach der Probenahme wurden alle Bodenproben luftgetrocknet, auf 2 mm gesiebt und in PE-Behältern gelagert. In den folgenden Textabschnitten werden die an den Proben durchgeführten Untersuchungen zusammengefasst. Bei einigen Analysen wurden Standardmethoden angewendet. Im anderen Fall wird der Verfahrensablauf knapp umrissen.

- Bodentextur:
Pipettverfahren nach Köhn (DIN 18123)
- Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden (*soil organic carbon*, SOC):
Trockene Verbrennung mit anschließender konduktometrischer Bestimmung (DIN ISO 10694, 1996; TGL 25418/04, 1975, für PS 2 und PS 3). Die Nachweisgrenze lag bei diesem Verfahren je nach verwendetem Analysegerät 0,02 - 0,1 Gew.-% SOC. Im Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement fand der Nitrogen Analyzer NA 1500 (Carlo Erba, Romano, Italien) Verwendung.
- Bodenreaktion:
Potentiometrische Bestimmung des pH-Wertes im 0,01 m CaCl₂-Extrakt (DIN 19684-1, 1977).
- Gelöster organischer Kohlenstoff (*dissolved organic carbon*, DOC)
Extraktion mit 0,004 m CaCl₂-Lösung, Filtration auf Polycarbonatfiltern

(Porendurchmesser 0,45 µm, fluoreszenzspektrometrische qualitative Bestimmung und quantitative Bestimmung mittels Verbrennung (Shimadzu TOC 5050A, Kyoto, Japan) wie beschrieben in Zsolnay (2003).

Ein bedeutender Anteil der Analysen erfolgte extern durch die jeweiligen kooperierenden Einrichtungen. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die Verteilung der Analysen zwischen den Laboreinrichtungen.

Tabelle 3.2: Übersicht der Bodenanalysen und der Arbeitsteiligkeit aus den einzelnen Probensätzen*.

Analyse	Probensatz 1	Probensatz 2	Probensatz 3	Probensatz 4
Textur	I	E ¹	E ²	I
SOC	I	E ¹	E ²	I
PH	I	E ¹	E ²	I
DOC	E ³	E ³	E ³	E ³

(* I = eigene Analysen am Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement; E = Externe Analysen. Die Nummern kennzeichnen die verantwortliche Einrichtung: E¹ = Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie; E² = Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie; E³ = GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg.)

3.3 Radioanalytik

Die Laborausstattung der Zentralen Biologischen Betriebseinheit (ZBB) der Justus-Liebig-Universität ermöglicht Arbeiten mit radioaktiven Stoffen. Im Einzelnen werden hier relevante Methoden und Geräte vorgestellt.

3.3.1 Flüssigszintillationsanalytik von flüssigen Proben

Spuren des radioaktiven Isotops ¹⁴C lassen sich durch den Einsatz der Flüssigszintillationsanalytik (*liquid scintillation analysis*, LSA) quantifizieren. Bei flüssigen Proben werden diese in Glasvials mit einem Szintillationscocktail versehen. Das Verhältnis zwischen Proben- und Cocktailvolumen von 1 : 2,4 hat sich bewährt. Als Szintillationscocktail fand Rothiszint ecoplus (Carl Roth GmbH + Co, Karlsruhe) Verwendung, der durch die Wahl des Lösungsmittels die Messung von hydrophilen und auch von lipophilen Flüssigproben ermöglicht. Die Messung der Aktivität wurde

im LSA-Gerät Tri-Carb 2700TR (Packard, Downers Grove, U.S.A.) vorgenommen. Die Szintillationsmessung beruht auf der Anregung der Szintillatormoleküle im Cocktail durch die β -Emission der ^{14}C -enthaltenden Moleküle in der Probe. Nach dem radioaktiven Zerfall werden β -Teilchen frei, die ihre Energie an die Lösungsmittelmoleküle abgeben. Über Donator-Akzeptor-Prozesse geben diese ihre Energie an Szintillatormoleküle weiter. Der so angeregte Szintillator gibt die Energie in Form von Lichtquanten ab, die wiederum als Lichtblitze über den Photomultiplier des LSA-Gerätes gezählt werden. Die Menge aller gezählten Lichtblitze ist proportional zur Menge der ^{14}C -Isotope in der Probe. Eine Messdauer von 2 min war für die Messungen ausreichend, um den statistischen Fehler auf unter 5 % zu minimieren und eine Messempfindlichkeit von $28,6 \mu\text{g L}^{-1}$ zu erreichen.

3.3.2 Probenverbrennung von festen Proben

Pflanzen- und Bodenproben mussten vor der LSA-Messung vorbehandelt werden. Durch eine Gefriertrockunganlage wurden die Proben mindestens 24 h getrocknet. Von dem getrockneten Probenmaterial wurden 0,6-0,9 g in einem feinen Laborgewebetuch eingewogen und im Oximat (Packard Oxizider 406, Downer Grove, U.S.A.) verbrannt. Während der Verbrennungsprozedur oxidierte die Probe durch eine erhitzte Platinspule und das entstehende CO_2 -Gas wurde in einer mit 7 mL 2-Methoxyethylamin (für Synthese, Merck) gefüllten Trennsäule aufgefangen. Dieses Sorbens wurde nach der Verbrennung in ein PE-Vial gefüllt, zu dem schließlich 10 mL des Szintillationscocktails Permafluor E+ (Packard, Downers Grove, U.S.A.) hinzugegeben wurden. Eine Verbrennungsdauer von 2 min war für Pflanzen- und Bodenproben ausreichend. Die PE-Vials konnten anschließend im LSA-Gerät auf ^{14}C untersucht werden. Die Wiederfindungsrate bei der Probenverbrennungsmethode wurde über die Oxidation einer Probe mit definierter Aktivität quantifiziert und betrug stets über 92 %.

3.3.3 Phosphorimagereinsatz bei kompletten Pflanzenproben

Komplette Pflanzen aus den Pflanzenexperimenten wurden bezüglich radioaktiver Spuren mit Hilfe des Phosphorimagers BAS 1000 (Fuji Photo Film, Tokyo, Japan) untersucht. Hierfür sind die 2 Wochen alten Pflanzen in eine Kassette auf spezielle Screens (BAS IIs, Fuji Photo Film, Tokyo, Japan) gelegt worden, deren Material auf

β -Teilchen reagiert. Nach einer Bestrahlung der Screens, die in einer aus Bleiziegeln errichteten Kammer abgelegt waren, folgte die Auswertung der Screens im Phosphorimager. Die Bestrahlungsdauer betrug 20-24 h. Die Ergebnisse wurden durch die PC-Software TINA v2.09g (raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt) ausgelesen; es entstand ein digitales Abbild der durch Strahlung beeinflussten Screens. Radioaktivität konnte so bei einer Auflösung von 200 μm an einzelnen Pflanzenteilen lokalisiert werden.

3.3.4. Qualitativer Nachweis von Nonylphenol

Die Qualität der Syntheseprodukte sowie der Nachweis von ^{14}C -Nonylphenol wurde durch die gaschromatografische Analyse mit Massenspektrometrie durchgeführt. Das verwendete Analysengerät bestand aus einem Hewlett Packard Gaschromatograph 5890 II, gekoppelt an MS engine Hewlett Packard HP 5989A (Palo Alto, Kalifornien, U.S.A.). Die verwendete Trennsäule war eine DB-XLB Kapillarsäule (J & W Scientific, Folsom, Kalifornien, U.S.A.). Das Temperaturprogramm startete bei 80 $^{\circ}\text{C}$, anschliessend wurde die Temperatur mit 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 130 $^{\circ}\text{C}$ geheizt, auf 180 $^{\circ}\text{C}$ bei 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ und auf 240 $^{\circ}\text{C}$ mit einer Rate von 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Die Temperatur wurde 5 min gehalten, wodurch sich die gesamte Analysendauer auf 32 min belief. Die Massen der charakteristischen Fragmente wurden durch spezifische Zeitfenster bestimmt. Die dazugehörigen Chromatogramme sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

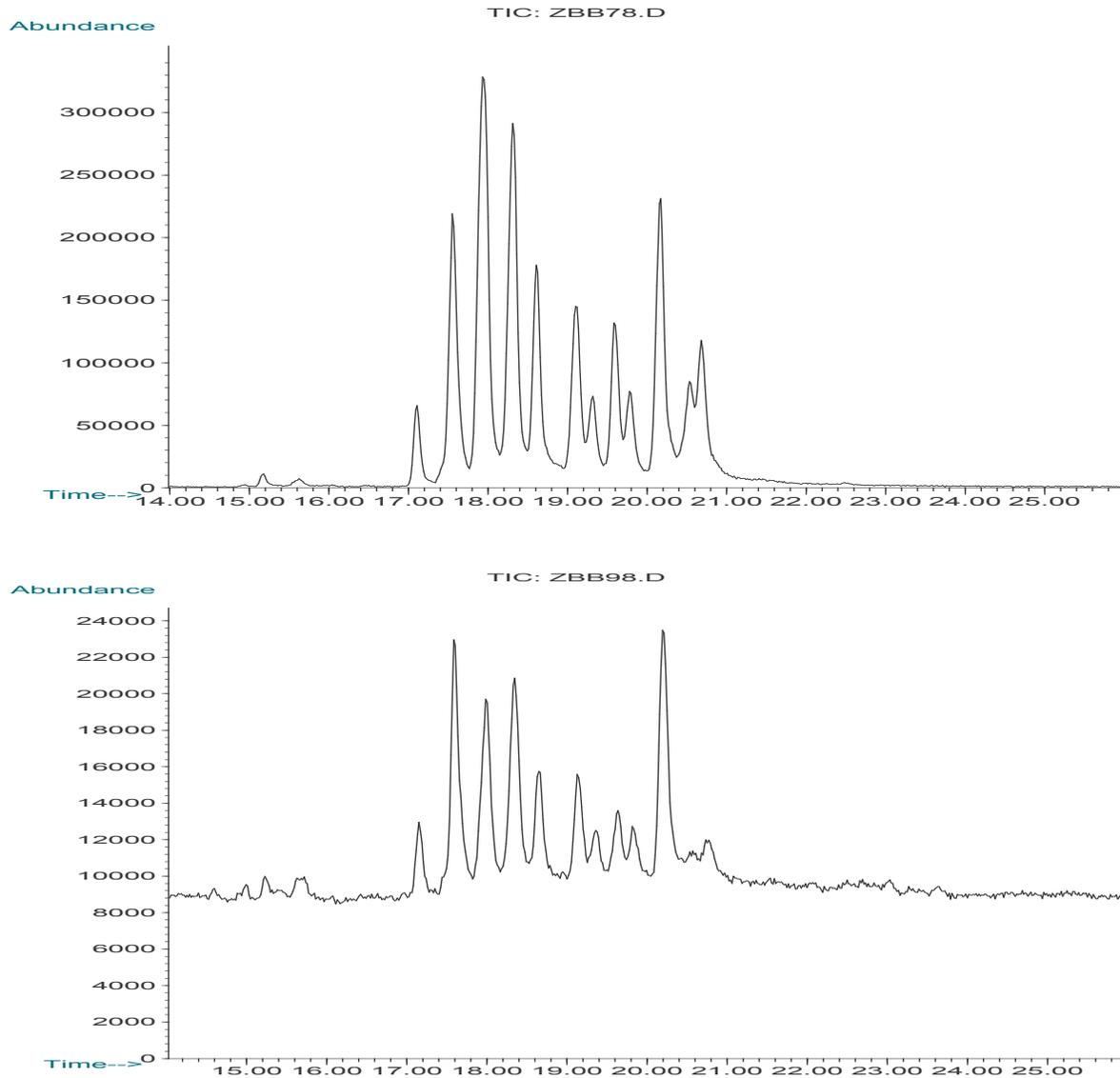


Abbildung 3.1: GC-MS Chromatogramme des Syntheseprodukts (oben) und eines Standards (unten)

Die Chromatogramme in Abbildung 3.1 zeigen den qualitativen Vergleich des radioaktiv markiertem ^{14}C -NP aus der Synthese und des nicht markierten ^{12}C -NP-Standards. Das charakteristische Peakmuster des Nonylphenolisomerenmischungs ist in beiden Chromatogrammen erkennbar.

Abbildung 3.2 zeigt den Vergleich der Chromatogramme von NP, das aus einem Pflanzenextrakt gewonnen wurde, mit einem Standard.

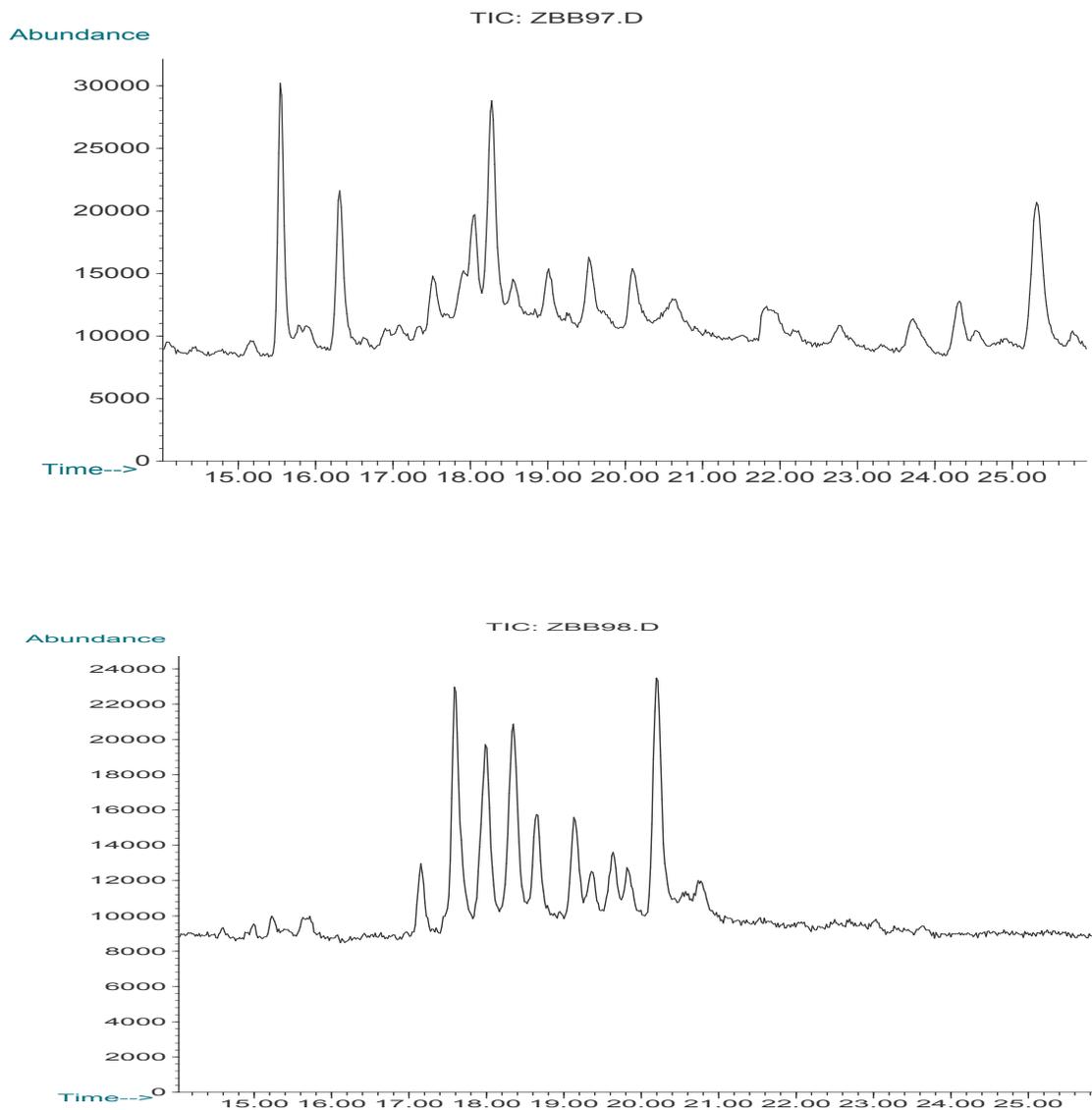


Abbildung 3.2: GC-MS Chromatogramme eines Pflanzenextrakts (oben) und eines Standards (unten)

Die Chromatogramme unterscheiden sich geringfügig. Jedoch sind viele Peaks zu nahezu identischen Retentionszeiten in beiden Analysen erkennbar. Im Nonylphenolpflanzenextrakt sind gegenüber der Reinsubstanz einige Peaks betont. Diese Abweichungen resultieren aus Prozessen, die während der 2-wöchigen Versuchszeit stattgefunden haben, da das eingesetzte Nonylphenolisomergemisch im Versuchsboden, in der Pflanze und durch die Extraktion Veränderungen

unterworfen war, so dass sich daraus eine Veränderung im Peakmuster der GC-MS Analytik ergibt.

3.3.5 Handhabung der Laborgläser

Auf Grund der Flüchtigkeit von NP sowie der Affinität der Substanz, an Labormaterialien zu sorbieren, wurden ausschließlich Glas- und Teflonmaterialien im Labor verwendet. Vor der Verwendung sind alle Gläser, Behältnisse und Schläuche gereinigt worden. Glasgeräte sind nach dem Spülen bei 80 ° C für mindestens 15 h im Trockenschrank bei 180 ° C ausgeheizt worden. Das Schlauchmaterial wurde mittels organischer Lösemittel (Heptan, Hexan, Methanol) gespült.

3.4 Nonylphenolsynthese

Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Synthese eines radioaktiv markierten technischen Isomerengemischs von NP beim Institut für Kernchemie (AG Prof. Jungklas) der Phillips-Universität Marburg in Auftrag gegeben. Eine Synthese durch kommerzielle Anbieter war nicht finanzierbar. Nach dem Verbrauch des radioaktiven NP (kurz NP-MR) wurde weiteres NP (kurz NP-GI) in Zusammenarbeit mit Dr. H. W. Müller vom Zentrum für Radiologie der Justus-Liebig Universität in der Zentralen Biologischen Betriebseinheit (ZBB) der Justus-Liebig-Universität produziert. Synthesen beider Institute orientierten sich an den Angaben von Ekelund et al. (1990). Die Synthese funktioniert nach dem Prinzip der *Friedl-Crafts*-Alkylierung unter Zugabe einer Lewissäure. Im folgenden Text werden die beiden Synthese- und Reinigungsverfahren vorgestellt.

3.4.1 Synthese Marburg (NP-MR)

Eine Lösung aus 46,25 MBq ^{14}C -Phenol in 500 μL Diethylether wurde mit 270,3 mg inaktivem Phenol (Merck, p.a.) versetzt und säulenchromatografisch über Kieselgel gereinigt. Die mobile Phase war Dichlormethan. Das Lösemittel wurde durch N_2 -Begasung entfernt und das Phenol in einem 10 mL Kolben auf 70 ° C erwärmt und mit 10 μL BF_3 -Diethyletherkomplex versetzt. Unter kräftigem Rühren wurden zu dem Gemisch 412 mg Nonen getropft. Der Kolben wurde verschlossen und das Gemisch 2 h lang bei 70 ° C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit wenig

Dichlormethan verdünnt und durch Säulenchromatographie über Kieselgel (mobile Phase Dichlormethan) gereinigt. NP und Phenol wurden isoliert.

3.4.2 Synthese Gießen (NP-GI)

193 mg Phenol (p.a., Merck) wurden in ein 20 mL Glasröhrchen eingewogen und auf 80 °C erhitzt. Nacheinander wurden 87 µL [^{14}C]-Phenol (Internationale Isotope München, Unterschleißheim), 50 µL konz. H_2SO_4 (reinst, Merck) und nach 2 min 200 µL Nonen (Sasol, Marl) zugegeben und unter N_2 -Zufuhr bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0,5 g Eis nach 70 min gestoppt und die Reaktionsprodukte nach Zugabe von 5 mL Heptan (Rotisolv HPLC, Carl Roth GmbH + Co, Karlsruhe) in einen 50 mL Kolben auf 3 g Na_2SO_4 (p.a., Merck) gegeben.

Dieses Gemisch wurde unter N_2 -Zugabe eingeeengt und die Produkte anschließend über präparative Normalphasen-Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt. Als Trennsäule fand eine Lichrosphere Si60-Säule (20 x 250 mm, Partikelgröße 10 µm) Verwendung, als mobile Phase diente ein Dichlormethan/Methanol-Gemisch (95/5, v/v, beides Rotisolv HPLC, Carl Roth GmbH + Co, Karlsruhe). Als Detektoren wurden der UV-Detektor GAT601 (Gamma Analysetechnik GmbH, Bremerhaven) bei einer Wellenlänge von 277 nm und der β -Detektor LB506 C-1 (Berthold, Bad Wildbach) mit einer YG150-Zelle eingesetzt. Die Flussrate betrug $2,5 \text{ mL min}^{-1}$. Am Auslass des 2. Detektors wurden Fraktionen aufgenommen, so dass in Übereinstimmung mit den Peaks des Chromatogramms NP fraktioniert werden konnte. Daraus wurde nach Einengung des Lösemittels unter leichtem Stickstoffstrom ein gebrauchsfertiges NP-Konzentrat hergestellt.

Nach dem Ausfall der präparativen Normalphasensäule erfolgte die Trennung der Syntheseprodukte durch eine präparative Dünnschichtchromatografie (*preparative thin layer chromatography*, TLC): Orientiert an Vincken et al. (2002) wurden die Syntheseprodukte zuerst durch 7-maliges Waschen mit Wasser von nicht umgesetztem Phenol befreit. Anschließend wurde das Gemisch auf präparative Dünnschichtplatten (SIL G-200, Macherey & Nagel, Düren) pipettiert. Die Entwicklung fand in einem TLC-Tank nach Zugabe von 70 mL Dichlormethan statt. Zum Vergleich wurden auf analytischen Platten (SIL G25, Macherey & Nagel, Düren) das Synthesegemisch sowie inaktive NP- und Phenollösungen pipettiert. Nach 70min Entwicklungszeit konnten beide Platten unter UV-Licht (254 nm) sowie mittels Phosphorimager bezüglich der Trennung der Produkte untersucht werden. Der NP-

Substanzfleck wurde so auf der SIL G200-Platte lokalisiert. Das Silica Gel an dieser Stelle wurde nun von der Platte entfernt und in einem Röhrchen mit Dichlormethan versetzt. Das Dichlormethan wurde in einen Spitzkolben überführt und unter Stickstoff eingengt, so dass ein fertiges NP-Konzentrat hergestellt war.

3.5 Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

Nach OECD Guideline 107 (1995) wurde mit der *shake-flask-method* das Verhalten der Testsubstanz in einem Octanol/Wasser-Gemisch bestimmt. Zuvor wurden die eingesetzten Flüssigkeiten Octanol (für UV-Spektroskopie, Merck) und Wasser mit der jeweils anderen Flüssigkeit gesättigt. Dazu wurde Octanol in einem Erlenmeyerkolben mit einigen Millilitern Wasser dotiert und 30 min geschüttelt. Anschließend wurde nach der Phasentrennung eine ausreichende Menge wassergesättigtes Octanol aus dem Erlenmeyerkolben entnommen. Das für die Analyse verwendete Wasser wurde analog zu dieser Prozedur mit Octanol gesättigt.

Das wassergesättigte Octanol wurde mit 1 µL NP dotiert. In Pyrex-Gläsern wurden octanol-gesättigtes Wasser und NP-dotiertes Octanol im Verhältnis 2 : 3 (v/v) gemischt und ausgeschüttelt. Nach 30 min erfolgte die Phasentrennung durch Zentrifugation. Die Aktivität in beiden Phasen wurde nach Aliquotierung ermittelt. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient P_{OW} wurde wie folgt berechnet:

$$P_{OW} = \frac{A_O}{A_W} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

A_O ist die Aktivität in der Octanol-Phase [Bq], A_W die Aktivität in der Wasser-Phase [Bq].

3.6 Sorptionsexperimente

3.6.1 Sorptionsisothermen

Für die Bestimmung des Sorptionsverhaltens von Nonylphenol im Boden wurden Batchexperimente unternommen. Die Versuchsprozedur orientierte sich an der OECD-Guideline 106 (1999). Die Gebrauchslösungen wurden wie folgt bereit: Je nach Konzentrationsstufen wurde 1 bis 5 µL des radioaktiven NP-Konzentrats in 5 mL Aceton (Riedel-de Haën, Pestanal) gelöst. Dieses Gemisch wurde in 1.000 mL einer 0,01 m CaCl_2 -Lösung (Riedel-de Haën, p.a.) auf Grundlage von 1.000 mL

Reinstwasser (Milli-Q-Plus 185, Millipore, Billerica, MA, U.S.A.) gelöst. 3 g luftgetrockneten Bodenmaterials wurden mit 15 mL der NP-Gebrauchslösung in 30 mL Pyrex-Gläser gefüllt, durch Verschlusskappen mit einer PTFE-Dichtung verschlossen und auf einem Laborschüttler (175 U min^{-1} , Bühler KS 15, Hechingen) 22 h lang geschüttelt. Nach diesem Equilibrierschritt erfolgte die Trennung der festen und flüssigen Phase in einer Zentrifuge (20 min bei 1500 g, Du Pont Sorvall, Newtown, U.S.A.). Aus dem flüssigen Überstand wurden 5 mL aliquotiert und mit 12 mL Szintillationscocktail (Rothiszint ecoplus) in Glasvials überführt. Die Vials waren mit einer aluminiumbeschichteten Dichtung versehen. Die Quantifizierung der Radioaktivität in der flüssigen Probe erfolgte mittels Flüssigszintillationsanalytik (siehe Kapitel 3.3). Alle Sorptionsversuche sowie weitere Sorptionversuchsvarianten fanden in zweifacher Wiederholung statt.

Die Menge radioaktiven Nonylphenols, die an der Bodenfestphase sorbiert war, ergab sich durch die Verrechnung der Aktivität in der flüssigen Probe und der eingesetzten Aktivität nach folgender Gleichung:

$$Q_S = (A_0 - A_t) \cdot \frac{W_{fl}}{W_S} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

Q_S entspricht der an der Bodenfestphase sorbierten Radioaktivität [Bq], A_0 ist die eingesetzte Aktivität in 15 g der Gebrauchslösung [Bq], A_t stellt die Aktivität der flüssigen Probe [Bq] nach der Equilibrierungsdauer von 22 h dar. W_{fl} gibt das Gewicht der Bodenlösungsphase an [g], W_S entspricht dem Gewicht der Bodenfestphase [g].

Aus den Ergebnissen der Sorptionsuntersuchungen wurden Sorptionsisothermen abgeleitet. Der lineare Sorptionskoeffizient K_P wurde nach folgender Gleichung bestimmt:

$$K_P = \frac{Q_S}{A_t} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

K_P ist eine dimensionslose Größe.

Die Daten wurden ferner an eine Freundlich-Isotherme angepasst:

$$Q_S = K_f \cdot A_t^m \quad \text{Gleichung 3.4}$$

K_f entspricht dem Freundlich-Koeffizienten [-] und m dem Freundlich-Exponenten [-].

Unter der Annahme, dass der Gehalt an organischem Kohlenstoff den größten Einfluß auf die Sorption von NP an Bodenmaterial besitzt, wurde der lineare Sorptionskoeffizient in folgender Gleichung mit dem SOC-Gehalt normiert:

$$K_P = f_{OC} \cdot K_{OC} \quad \text{Gleichung 3.5}$$

f_{OC} entspricht dem Anteil an organischem Kohlenstoff [-].

3.6.2 Kinetik

Zur Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen wurde die Kinetik der Sorption untersucht. Dafür wurden Aliquote ausgesuchter Böden (3 g) in 45 Pyrexgläser gefüllt und mit jeweils einer 15 mL NP-Gebrauchslösung aufgefüllt. Nach unterschiedlicher Schütteldauer wurden jeweils 3 Gläser vom Schüttler entfernt, zentrifugiert und der flüssige Überstand aliquotiert und gemessen. So ergaben sich Schüttelperioden von 1, 3, 10, 30, 45 min sowie 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50, 75, 100 und 150 h. Zum Vergleich erfolgte auch die Untersuchung der Kinetik ohne Schütteln der Gläser, um ein statisches System der Boden-Lösungs-Suspension zu simulieren.

3.6.3 Sorption an sterilen Böden

Der Einfluss des mikrobiellen Abbaus während der Experimente wurde durch Sorptionsstudien mit sterilem Bodenmaterial untersucht. Dafür wurde ausgewählter Bodenmaterial durch eine starke γ -Quelle (1,03 Mrad) 16 h lang bestrahlt und der oben beschriebenen Prozedur zur NP-Sorption unterzogen. Ferner erfolgten Experimente zur Langzeitkinetik mit sterilem Boden, deren Schüttelintervalle denen der kinetischen Versuche entsprachen.

3.6.4 Desorption

Die Desorption schloss sich den vorangegangenen Sorptionsversuchen an. Nach dem Aliquotieren von 5 mL des flüssigen Überstandes wurden weitere 7 mL entnommen und verworfen. Zu den Probengläsern wurden 12 mL NP-freie 0,01 m CaCl_2 -Lösung zugegeben. Nach einer weiteren Equilibrierung der Suspension wurden nach 22 h die Proben erneut zentrifugiert und aliquotiert. Somit konnte bereits sorbiertes NP in die Lösung desorbieren. Es wurden 3 Desorptionsschritte

unternommen. Die Desorption des i ten Desorptionsschritts wird durch folgende Gleichung beschrieben (Kan et al., 1994):

$$\Delta Q_{desorbiert}^i = [A_i - A_{i-1} \cdot (1-r)] \cdot \frac{W_f}{W_s} \quad \text{Gleichung 3.6}$$

$\Delta Q_{desorbiert}^i$ steht für die Änderung der Aktivität in der Festphase während des i ten Desorptionsschritts [Bq], $A_i - A_{i-1}$ sind Aktivitäten in der Lösungsphase zu Beginn ($i-1$) und am Ende des Desorptionsschritts [Bq] und r ist die Fraktion des flüssigen Überstands, der nach einem Desorptionsschritt ausgetauscht wurde [-].

Nach dem linearen Model wurden Desorptionsisotherme nach Gleichung 3.3 abgeleitet.

3.7 Modellierung der Sorptionskoeffizienten

3.7.1 Modellparametrisierung

Nach Kenntnis der Bodenparameter C_{org} , pH-Wert, Tongehalt und Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff sowie des Sorptionskoeffizienten K_p wurden die Daten durch multiple lineare Regressionsrechnung (MLR) miteinander verknüpft, um durch Kombination der Bodendaten den K_p -Wert abzuschätzen und mit dem gemessenen K_p -Wert zu vergleichen. Ein allgemeines Schätzmodell wurde von Thiele und Leinweber (2001) für die Schätzung der Sorption von Schwermetallen im Boden wie folgt formuliert:

$$K_p = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot P_i \quad \text{Gleichung 3.7}$$

β_0 ist eine Konstante, β_i sind Koeffizienten, P_i repräsentiert die sorptionsrelevanten Bodeneigenschaften und k ist die Nummer der betrachteten Bodeneigenschaft.

Eine multiple lineare Regressionsanalyse wurde mit den Daten mit Hilfe des Statistikprogramms SPSS 11 (SPSS Inc., Chicago, USA) durchgeführt. Die resultierenden Werte für β_i wurden anschließend verwendet, um aus den Daten der Böden K_p -Werte zu berechnen. Als Kenngröße über die Signifikanz der Koeffizienten wurden die standardisierten Koeffizienten wie folgt berechnet:

$$\beta_i^s = \beta_i \frac{S_{P_i}}{S_{K_p}} \quad \text{Gleichung 3.8}$$

Dabei sind β_i^s die standardisierten Koeffizienten. S_{P_i} und S_{K_p} bezeichnen jeweils die Standardabweichungen der Bodenparameterwerte sowie von K_p .

Da die Werte für die einzelnen Bodenparameter in unterschiedlichen Einheiten vorliegen und verschiedene Größenordnungen überspannen, ist ein Vergleich der Ergebnisse der MLR über die standardisierten Koeffizienten möglich.

Die Güte der Modelle wurde anhand des Vergleichs der mittleren quadrierten Fehler (*mean square error*, MSE) der Modelle bewertet. Diese werden im Rahmen der SPSS-Routine ausgegeben. Als weiteres Gütekriterium wurde der Effizienzkoeffizient nach Nash und Sutcliffe (1970) ermittelt:

$$E = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_E)^2} \quad \text{Gleichung 3.9}$$

x_i ist der gemessene K_p -Wert, \hat{x}_i bezeichnet den geschätzten K_p -Wert und \bar{x}_E ist der Mittelwert aller gemessenen K_p -Werte.

E wird 1 für den Fall, dass die Schätzung von K_p optimal ist. Bei einem negativen Effizienzkoeffizienten stellt der Mittelwert der gemessenen K_p -Werte eine bessere Prognose dar als die Modellvorhersage.

Die Modellierung wurde mit verschiedenen Kombination von Bodenparametern vorgenommen. Für jedes Modell wurden die Koeffizienten der Parameterisierung, die standardisierten Koeffizienten sowie die Gütemaße MSE und E ermittelt.

3.7.2 Validierung

Die Güte der Modellanpassung wurde durch verschiedene Methoden bewertet. Aus den gemessenen und den geschätzten K_p -Werten, die sich aus den Bodenparametern und den errechneten Parametern ergeben, wurde ein Graph erstellt und ein linearer Trend geschätzt. Die Modellgüte wird durch den Vergleich der Steigung, des Achsenabstands und dem Bestimmtheitsmaß des geschätzten

linearen Trends veranschaulicht. Bei optimaler Modellgüte nehmen die Steigung sowie das Bestimmtheitsmaß den Wert 1 an und der Achsenabstand liegt bei 0.

Die Reproduzierbarkeit des Modells wurde durch die *k-fold* Validierung (Good, 2001) ermittelt. Die Daten für jeden der 194 Böden wurden durch Zuordnung einer Zufallszahl, die über die Software Microsoft Excel 2000 (Microsoft, Redmond, U.S.A.) generiert wurden, zufällig verteilt und anschließend in 10 Gruppen unterteilt. Die Daten aus 9 Gruppen wurden für eine Parametrisierung verwendet. Die ermittelten Parameter dienten zur Ermittlung der geschätzten K_p -Werte mit den Bodendaten der 10. Gruppe. Diese Prozedur erfolgte insgesamt 10 mal, so dass jede der 10 Gruppen zur Validierung nach Parametrisierung durch die Daten der restlichen 9 Gruppen herangezogen wurde. Als Gütemaß diente der Effizienzkoeffizient nach Nash und Sutcliffe (1970).

3.8 Pflanzenversuche

3.8.1 Offene Gefäßversuche

Zu Beginn der Untersuchungen wurde das Pflanzenwachstum von Sommergerste und Winterweizen in mehrwöchigen Versuchen getestet. Ziel der Versuche war es, das Pflanzenwachstum in Gefäßversuchen zu beobachten und einen Vergleich zu den Testbedingungen im Pflanzenversuchslabor in der ZBB zu ermöglichen. Diese Vorversuche wurden auf der Gefäßversuchsstation des Instituts für Pflanzenernährung der JLU-Gießen, dem Gewächshaus auf dem Versuchsfeld der Professur für Landschaftsökologie und Landschaftsplanung in Linden-Leihgestern, dem Gewächshaus des Interdisziplinären Forschungszentrums für Umweltforschung (IFZ) der JLU-Gießen sowie in einer Klimakammer des Instituts der Professur für Biometrie und Populationsgenetik unternommen. Die Versuche erfolgten zwischen Mai und Juli 2001. Damit waren mit einer ausreichenden Beleuchtung und Tagestemperaturen zwischen 20 und 30 ° C günstige Randbedingungen gegeben. Die Gefäßversuche wurden wie folgt durchgeführt:

Zunächst wurden 800 g Boden vom Versuchstandort Bruchköbel mit 2 g Blaukorndünger (COMPO Blaukorn® ENTEC®) gemischt. Das Bodenmaterial entspricht der Probe 192 (siehe Anhang A). Das Boden-Dünger-Substrat wurde in Plastiktöpfe gefüllt ($\varnothing=14$ cm), deren Boden zuvor mit einem Papierfilter bedeckt wurde, um Substratverluste zu vermeiden. Nach Zugabe von 83 g Wasser wurde das

Substrat über Nacht befeuchtet. Am Folgetag wurde der Boden auf 2 cm Tiefe gelockert und eine Menge von 8 Gerstenkörnern (Sommergerste SCARLETT, Saatzucht Josef Breun GdbR, Herzogenaurach) etwa 1,5 cm in den Boden eingedrückt. Nach dem Bedecken der Körner mit dem gelockerten Boden wurde mit 100 mL Wasser angegossen. Im Laufe des Versuchs wurden die Wasserverluste nach einer Gewichtskontrolle ergänzt, so dass das Substrat mit einer Wassermenge versehen war, die 50 % der maximalen Wasserkapazität (WK) entsprach.

Nach einer Dauer von 2 Wochen wurden die Versuche abgebrochen und die Pflanzen gemessen und gewogen.

Die aus den Versuchen resultierenden Erntedaten dienten zur Prüfung der Wachstumsbedingungen im Pflanzenversuchsraum der ZBB. Dort konnte der Raum klimatisiert werden. Die Beleuchtung der Versuchspflanzen erfolgte durch 2 Natriumdampflampen (SGR 140, Philips Lighting), die über 16 h täglich die Gefäße beleuchteten. Der Flüssigkeitsbedarf wurde über eine radioaktive wässrige NP-Lösung gedeckt. Zu Beginn der Versuche wurde das Substrat auf nahezu 50 % WK gebracht. Nach einem Tag wurden 8 Körner Sommergerste bzw. Winterweizen ausgesät und mit 100 mL NP-Lösung angegossen. Die im Versuchsverlauf täglich in den Gefäßen verlorene Wassermenge wurde je nach Versuchsvariante durch Wasser bzw. NP-Lösung ergänzt.

Nach einer zweiwöchigen Versuchsdauer wurden Pflanzen- und Bodenproben entnommen und ausgewertet. Dabei wurde zwischen folgenden Probenfraktionen unterschieden :

Probe B Pflanzenstängel 1 cm oberhalb der Bodenoberfläche (Blatt)

Probe S Pflanzenstängel 0 - 1 cm über dem Boden

Probe W Pflanzenwurzel, mit Wasser von Bodenmaterial befreit

Probe B0 Bodenmaterial der Bodenschicht 0 - 3 cm Tiefe

Probe B1 Bodenmaterial der Bodenschicht über 3 cm Tiefe.

Die gewonnenen Proben wurden schonend gefriergetrocknet und im Oximaten verbrannt. Neben der Bilanzierung von radioaktiven NP-Rückständen in den Probenfraktionen wurde eine Pflanze jeder Versuchsvariante im Phosphorimager untersucht.

3.8.2 Geschlossene Gefäßversuche

In einer weiteren Versuchsreihe diente eine geschlossene Versuchsanordnung dazu, gasförmige NP-Verluste sowie das Auftreten von $^{14}\text{CO}_2$ als Folge des mikrobiellen Abbaus von NP während der Versuchsdauer zu bilanzieren. Die Pflanzen wurden in einer mit Boden/Dünger-Substrat gefüllten Kristallisierschale angezogen und in einen 30 L Exsikkator gestellt. Während des Versuchs wurde das Luftvolumen im System in 2-stündigen Intervallen ausgetauscht. Über eine Pumpe wurden gasförmige NP- und $^{14}\text{CO}_2$ -Emissionen in der Luft durch ein Fallensystem geleitet und gleichzeitig befeuchtete Frischluft dem System zugeführt. Das System ist in Abbildung 3.3 detailliert dargestellt.

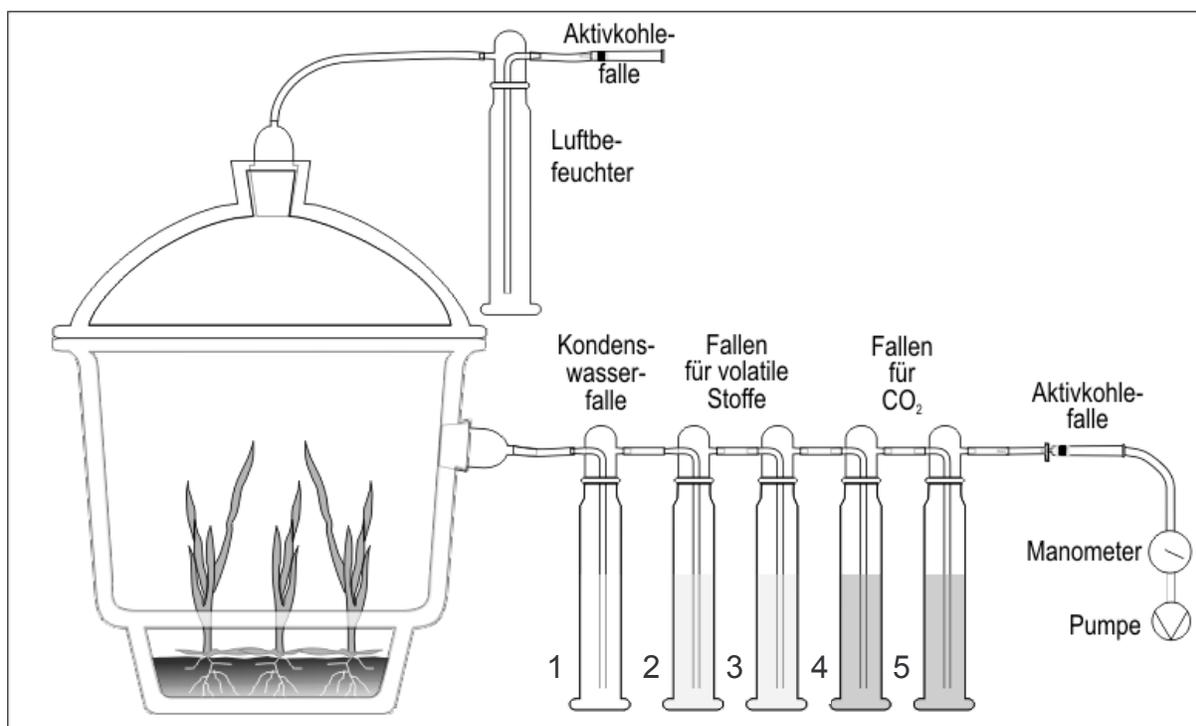


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des geschlossenen Gefäßversuchs (in Anlehnung an Schroll und Scheunert, 1992).

Die eingebrachte Luft wurde zunächst vorgereinigt und angefeuchtet. Als Filter wurden 100 µg Aktivkohle in eine leere Glasfestphasenkartusche gefüllt und durch eine Fritte abgedeckt. Das Luftvolumen im Exsikkator wurde durch ein Fallensystem geleitet. Falle 1 diente dem Auffangen von Kondenswasser. In den Fallen 2 und 3 (im weiteren als VOC-Fallen bezeichnet) wurde NP in der Luft durch 40 mL

Ethylenglykolmonomethylether (zur Synthese, Merck) sorbiert. Die Fallen 4 und 5 (im weiteren Text als CO₂-Fallen bezeichnet) waren mit einem Gemisch aus Ethanolamin und Diethylenglykolmonobuthylether (zur Synthese, Merck) im Verhältnis 1 : 2,5 befüllt und dienten dem Einfangen von ¹⁴CO₂ aus der Luft. Das System wurde durch ein Glasrückschlagventil, einen weiteren Aktivkohlefilter, eine Druckregelung und die Pumpe komplettiert. Alle Glasteile wurden durch Schlauchstücke aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) miteinander verbunden. Das Fallensystem wurde in eine mit Eis gekühlte Isolierbox gestellt, da die Sorbentien schwach flüchtig waren.

In Testläufen konnte die Selektivität der Chemikalien in den Gasfallen, NP und CO₂ zu sorbieren, bestätigt werden. Dabei wurde eine Glasschale mit einer NP-Lösung als Quelle für Radioaktivität in den geschlossenen Versuchsaufbau gestellt und der Versuch gestartet. Für einen weiteren Versuch wurde NaH¹⁴CO₃ in den Versuchsaufbau gegeben. Nach Zugabe von 2 mL konz. HNO₃ wurde ¹⁴CO₂ frei. In den beiden Versuchen konnte gezeigt werden, dass die beiden Fallentypen VOC und CO jeweils selektiv NP bzw. ¹⁴CO₂ sorbieren.

Die erste Versuchsvariante zur Untersuchung der systemischen und atmosphärischen Aufnahme von NP in die Versuchspflanzen gliedert sich wie folgt: Im Versuchsverlauf wurde analog zu den offenen Gefäßversuchen ein Boden/Dünger-Substrat in einer Kristallisierschale bereitet. Nach Einbau der Schale in den Exsikkator wurde das Substrat mit ca. 400 mL NP-Lösung befeuchtet. Diese Menge entsprach 50 % der maximalen Wasserkapazität. Der Exsikkator wurde an das System angeschlossen und die Pumpe aktiviert. Am nächsten Tag wurden 18 Körner Sommergerste ausgesät und mit 100 mL NP-Lösung angegossen. In regelmäßigen Abständen wurden Aliquote von den Sorbenzien in den Gasfallen sowie Kondenswasser genommen und die Chemikalien komplett ausgetauscht. Während der 14-tägigen Versuchsdauer konnte auf eine weitere Wasserzugabe verzichtet werden, da das System durch den Einsatz des Luftbefeuchters keinen Wasserverlust erfuhr. Nach dem Versuch wurden Pflanzen- und Bodenproben entnommen. Dabei wurden die Bodenproben um eine Fraktion erweitert:

- B0 Bodenschicht 0-1 cm Tiefe
- B1 Bodenschicht 1-3 cm Tiefe
- B3 Bodenschicht über 3 cm Tiefe.

Das Pflanzen- und Bodenprobenmaterial wurde gefriergetrocknet und im Oximaten verbrannt. Aus jedem Versuch wurde eine Pflanze unfraktioniert entnommen und im Phosphorimager auf radioaktive Spuren untersucht. Sämtliche Glasteile und Schlauchverbindungen wurden nach jedem Versuch auf sorbiertes NP untersucht, in dem alle Teile einzeln mit Heptan gespült wurden und die Aktivität des Heptans bestimmt wurde.

Eine zweite Versuchsvariante sah die Betonung des atmosphärischen Aufnahmepfads vor. Dafür wurde das Substrat zu Versuchsbeginn mit Wasser befeuchtet. Nach der Aussaat wurde eine 100 mL Glaspetrischale in das Substrat versenkt, die eine NP-Lösung enthielt. Durch diesen Versuchsaufbau sollte die systemische NP-Aufnahme über die Pflanzenwurzel unterbunden werden. NP konnte von der Schale in die Gasphase gelangen, ohne den Boden zu kontaminieren. Die Probenahme erfolgte nach einer 2-wöchigen Versuchsdauer und wurde analog zur ersten Versuchsvariante vorgenommen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bodenparameter

Im Folgenden werden für die Sorptionsversuche die aus den 4 Probensätzen PS1 bis PS4 resultierenden Bodenproben beschrieben. Die Bodenparameter werden anhand von Box-Whisker-Plots dargestellt und sind nach den verschiedenen Probenkollektiven und der Art der Landnutzung (siehe Kapitel 3.1) gegliedert.

In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung der Versuchsböden dargestellt.

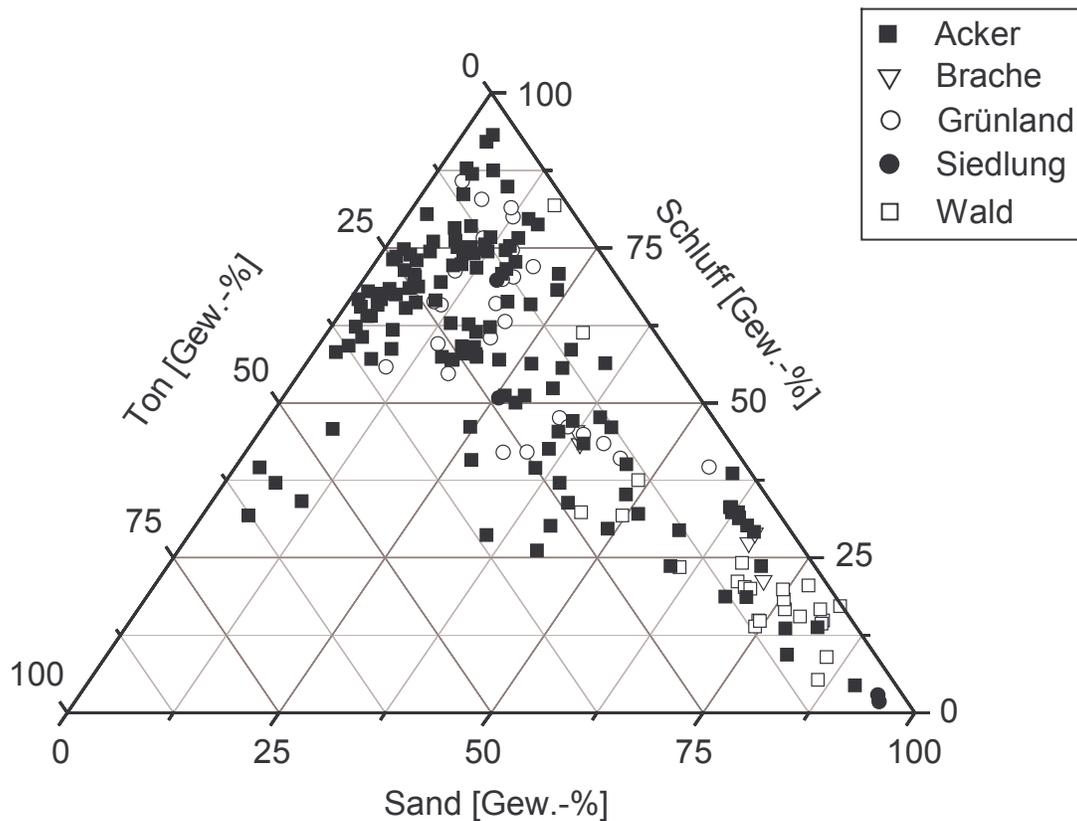


Abbildung 4.1: Korngrößenverteilung der verwendeten Proben, nach der Bodennutzung gegliedert.

Die Varianten zu den C_{org} -Gehalten der Versuchsböden sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

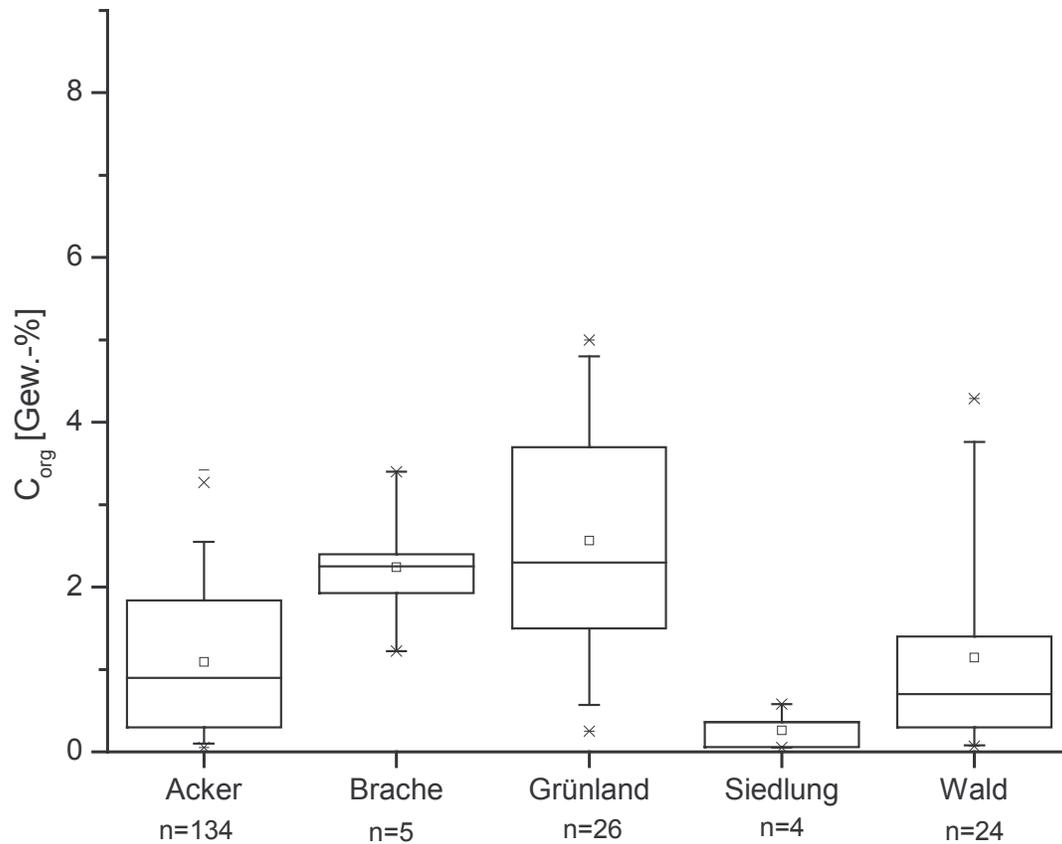


Abbildung 4.2: Box-Whisker-Plots der Gehalte an organischem Kohlenstoff der verwendeten Proben, gegliedert nach der Bodennutzung (zur Erläuterung: (-) = Minimum oder Maximum; (x) = 1 % - oder 99 % - Perzentil; Whisker = 5 % - oder 95 % - Perzentil; Unter-/Oberseite der Box = 25 % - oder 75 % - Perzentil; mittlerer Strich der Box = Median; (□) = Mittelwert).

Die Spanne zu den pH-Werten der Versuchsböden ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

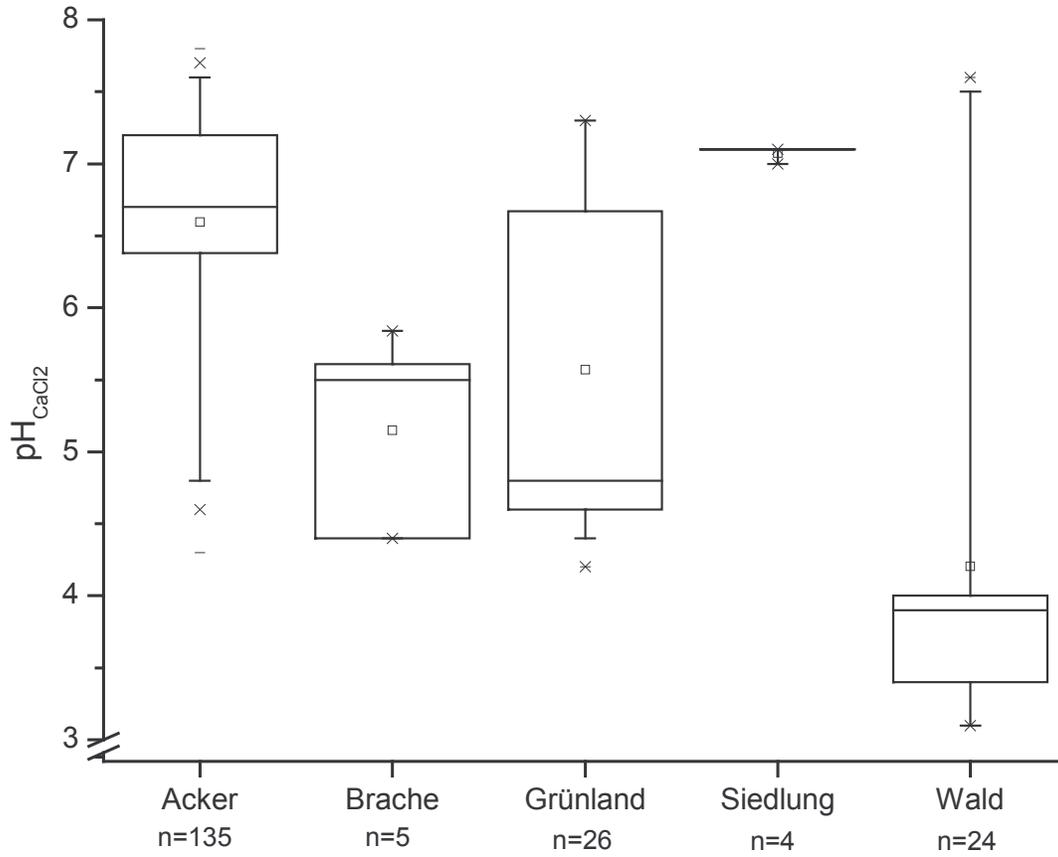


Abbildung 4.3: Box-Whisker-Plots der pH -Werte der verwendeten Proben, gegliedert nach der Bodennutzung (Erläuterungen siehe Abbildung 4.2).

Angaben zu den Gehalten an gelöstem organischen Kohlenstoff der Versuchsböden zeigt Abbildung 4.4 auf.

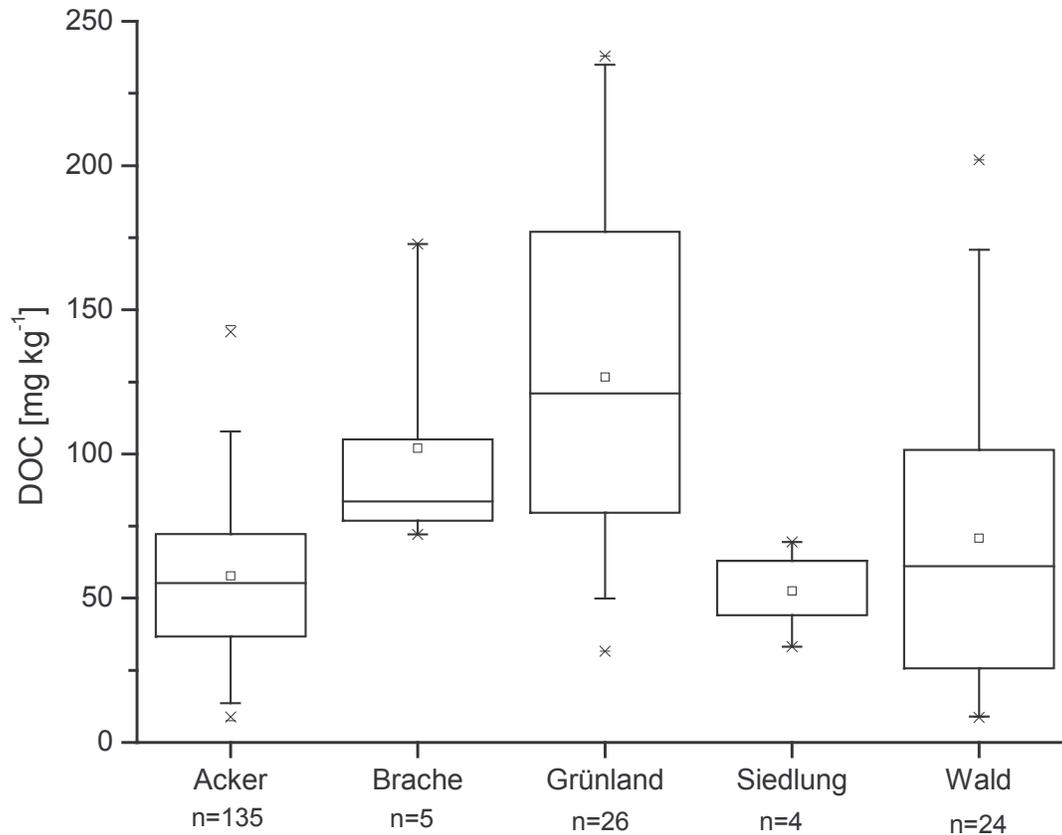


Abbildung 4.4: Box-Whisker-Plots der Gehalte an gelöstem organischen Kohlenstoff der verwendeten Proben, gegliedert nach der Bodennutzung (Erläuterungen siehe Abbildung 4.2).

Im Anhang A sind alle Daten im Überblick zu finden. Im weiteren Text beziehen sich die Nummern der verwendeten Bodenproben auf Anhang A.

4.2 Sorption

4.2.1 Sorptionskinetik

In Abbildung 4.5 sind die dimensionslosen K_p -Werte von zwei ausgewählten Bodenproben beispielhaft über die Versuchsdauer aufgetragen.

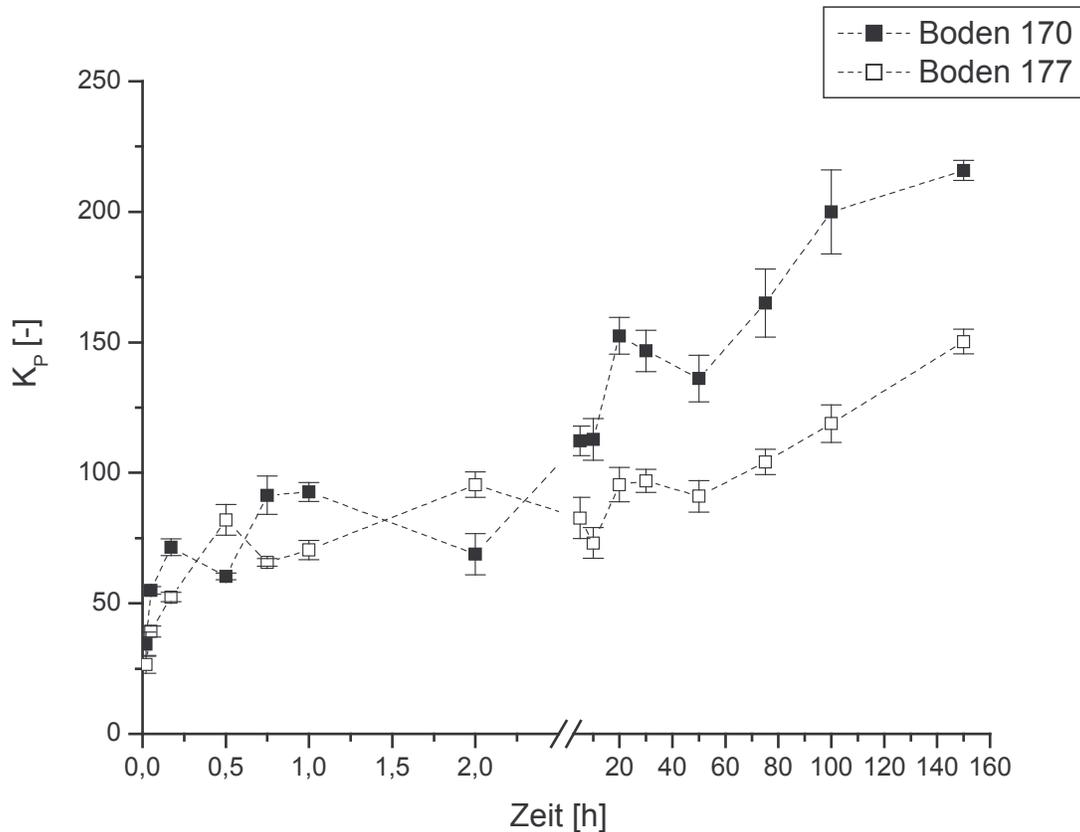


Abbildung 4.5: Sorptionskinetik am Beispiel von zwei Bodenproben; die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung; $n = 3$.

Bei den Batchversuchen zeigte sich, dass bereits nach 2 Stunden an beiden Bodenproben hohe K_P -Werte ermittelt wurden. Im weiteren Versuchsverlauf stiegen die Werte zunächst an und sanken nach 20 h wieder. Zu Versuchsende war ein erneuter Anstieg der Sorptionswerte erkennbar. Im Vergleich zwischen den Resultaten der verwendeten Böden wies der Boden 170 gegenüber Boden 177 eine höhere Neigung auf, NP zu sorbieren.

Der ungleichförmige Anstieg der K_P -Werte ist durch verschiedene Stufen des Sorptionsprozesses erklärbar. Nach einer kurzen Versuchsdauer sind NP-Moleküle rasch an leicht verfügbare Sorptionsplätze assoziiert. Als Sorptionsplätze (auch *Sorbens* genannt) sind vor allem die Oberflächen von Makromolekülen der organischen Bodensubstanz anzusehen. Der Gehalt dieser organischen Bodenfestphase ist aus dem Gehalt an organischem Kohlenstoff abschätzbar. Es ist bekannt, dass C_{org} der wichtigste Bodenparameter ist für die Sorption von organischen Schadstoffen (Pignatello, 1998), wie Pestiziden (Gramatica et al., 2000),

polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) (Muller et al., 2001; Ockenden et al., 2003). Pignatello (1998) erklärte die physikalische Struktur der organischen Bodensubstanz (*soil organic matter*, SOM) als ein Polymergitter, das sich als Netzwerk von Makromolekülen darstellt. Der zu adsorbierende Stoff (auch *Sorptiv* genannt) kann in diese Strukturen eindringen und mit humusartigen Makromolekülen interagieren. SOM unterliegt dynamischen Prozessen, die zur Entwicklung von expandierten und kondensierten Phasen führen. Auf Grund dessen ist das Auftreten zweier Sorptionsmechanismen denkbar, die mit den expandierten und den kondensierten SOM-Phasen korrespondieren. Expandierte Phasen sind vom Sorptiv leicht besetzbar. Die Sorption an der kondensierten Phase hingegen vollzieht sich an den Oberflächen von Klüften und Hohlräumen innerhalb der SOM-Moleküle. Diese sind schwerer erreichbar und werden eher durch diffusive Mechanismen während des Batch-Versuchs belegt. Die Sorptionskinetik von NP zeigt nach raschem Anstieg eine Phase eines moderaten Anstiegs der K_P -Werte. Hier ist die Erreichung schwer zugänglicher Sorptionsplätze durch Diffusion ein möglicher Prozess. Als Gleichgewichtswert wurden die K_P -Werte nach 22 h Schütteldauer betrachtet. Ein Equilibrieren auf einen einheitlichen Wert ist jedoch nach 150 h nicht erkennbar. Es findet eine Dynamik von NP zwischen der Festphase und der Flüssigphase statt.

In einem weiteren Versuch wurden die Experimente ohne den Einsatz des Schüttlers vorgenommen (statischer Batchversuch). Dabei wurden identische Probenahmeintervalle gewählt, wie sie auch in den Versuchen mit dem Laborschüttler (dynamischer Batch-Versuch) verwendet wurden. In Abbildung 4.6 ist die Sorptionskinetik, die durch einen sehr langsam verlaufenden Anstieg der K_P -Werte gekennzeichnet ist, dargestellt.

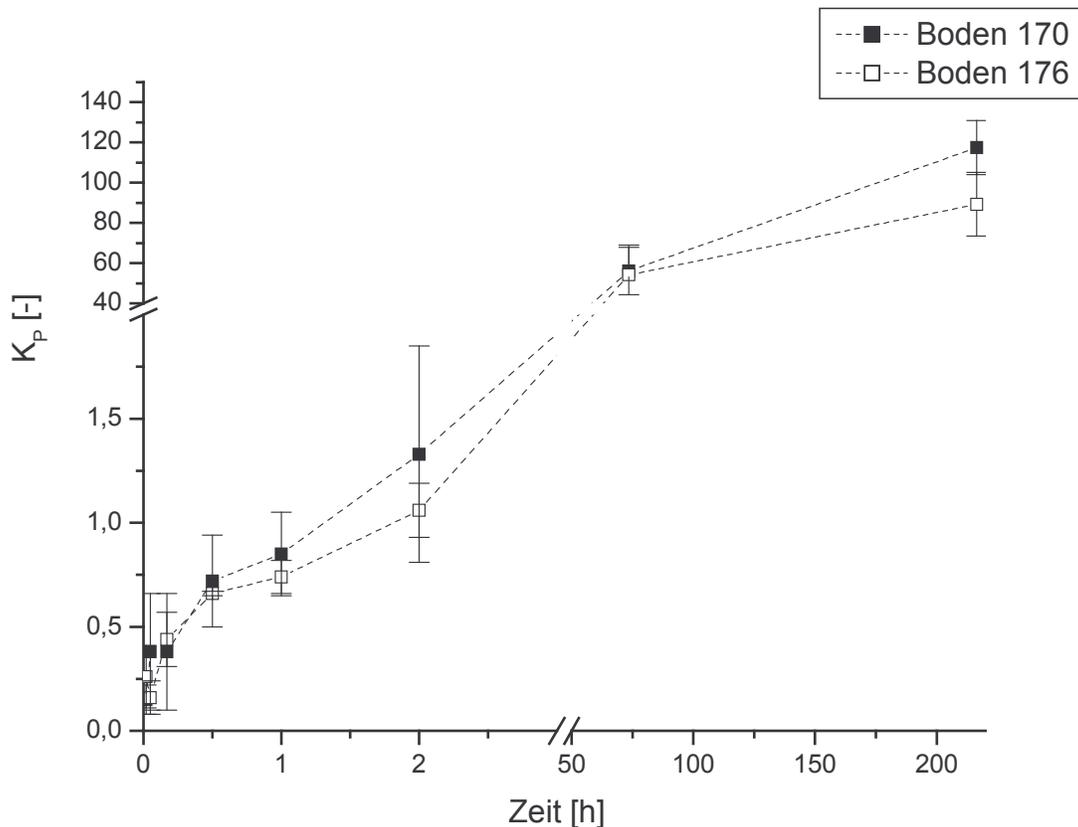


Abbildung 4.6: Kinetik der Sorption von NP an 2 ausgewählten Bodenproben ohne Schüttlereinsatz; die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung ($n = 3$).

Bei dem mehrtägigen Versuch waren erst nach 200 h K_p -Werte erreicht, die etwa mit den Werten nach 22 h aus den dynamischen Batchversuchen vergleichbar waren. Im statischen Sorptionsversuch verlief die Sorption von NP an die Bodenmatrix deutlich langsamer. Zwischen den beiden Böden zeigte sich ein unterschiedliches Niveau der K_p -Werte, das bereits im dynamischen Sorptionsversuch beobachtet wurde.

Durch das Ausbleiben des Schüttelns sind im Vergleich zum dynamischen Batchversuch weniger Sorptionsplätze sofort verfügbar. Auch in dem statischen Batchversuch findet ein steter Übergang von NP von Flüssigphase in die Festphase und umgekehrt statt. Sorbiertes NP kann auch innerhalb der Festphase in Hohlräume und Klüfte diffundieren. Dieser Prozess findet im Gegensatz zum dynamischen Sorptionsversuch mit Einsatz des Laborschüttlers viel langsamer statt, da die Durchmischung von Sorptiv und Sorbens durch Diffusion ohne das Einsetzen von Energie erfolgt. Die Vergleichbarkeit der beiden experimentellen Ansätze ist

durch die absoluten K_p -Werte zu Versuchsende gegeben, die zumindest in derselben Größenordnung liegen. In dem statischen Sorptionsexperiment dagegen zeigte sich die höhere Sorptionskapazität des Bodens 170 gegenüber dem Boden 176 (siehe Abbildung 4.6). Es sei darauf hingewiesen, dass die Böden 176 und 177 vom selben Standort stammen und deren Bodeneigenschaften ähnlich sind. Man kann feststellen, dass der Boden 170 gegenüber Boden 177 (dynamischer Batch-Versuch) und Boden 176 (statischer Batch-Versuch) ein attraktiveres Sorbens für NP darstellt.

Die beiden Versuchsansätze zeigten bezüglich der zeitlichen Entwicklung der K_p -Werte unterschiedliche Ergebnisse. Der dynamische Sorptionsversuch, konform zur OECD-Guideline 106, erlaubte die rasche Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen. Die ermittelten Partitionskoeffizienten können mit dieser Methodik unter vergleichbaren Bedingungen erstellt werden. Tatsächlich ist diese Methodik jedoch mit natürlichen Prozessen nur schwer vergleichbar. Als Beispiel sei das Pestizidverhalten nach einer Applikation angeführt. Nach dem Ausbringen der Stoffe können diese in den Boden eindringen und sind somit Sorptionsprozessen ausgesetzt. Dabei kommt es nicht zu einer Durchmischung des Wirkstoffs in der Bodenlösungsphase und der Bodenfestphase. Im Gegensatz dazu findet die Ermittlung von Distributionskoeffizienten im Labor unter anderen Bedingungen statt. Die Sorptionskoeffizienten nach OECD-Guideline 106 sind untereinander vergleichbar. Sie geben jedoch nur einen Hinweis auf das Ausmaß der Sorption eines Schadstoffs an einen bestimmten Boden, da die Koeffizienten unter Laborbedingungen ermittelt wurden. Die intensive Durchmischung der Fest- und Flüssigphase wird durch einen Laborschüttler erreicht und schafft optimierte Bedingungen zur Verteilung der Testsubstanz. Unter natürlichen Bedingungen ist die Verteilung des untersuchten Stoffes in den beiden Phasen ein langsamer Prozess.

Experimentell wird bei den Sorptionsexperimenten der Schwund des Wirkstoffes ermittelt, der als Differenz zwischen der Initialkonzentration in der Zugabelösung und der Wirkstoffkonzentration in der Flüssigphase nach Gleichgewichtseinstellung dargestellt ist. Im Schüttelbehälter sind jedoch neben der Partition Verluste von NP durch die Sorption von NP an den Glaswänden, durch NP-Verflüchtigung sowie durch den Abbau von NP während des Experiments möglich. Mit dem gewählten Versuchsansatz (geringe Lösungskonzentration und Luftvolumen) wurde der Fehler durch Verflüchtigung minimiert. In Jobst (1987) wurde die Glassorption von NP problematisiert. In den Sorptionsexperimenten ist von einer gleichmäßigen Beladung

auszugehen, so dass es sich hier um einen konstanten Fehler handelt. Dieser wurde durch das Ausschütteln der Gläser mit NP ohne Bodenmaterial quantifiziert und beträgt etwa 10 %. Durch die Spülprozedur bei 80 ° C mit anschließendem Ausheizen der Gläser bei 180°C für mindestens 15 h konnte das Verschleppen von NP-Rückständen an den Glaswänden unterbunden werden.

4.2.2 Sorptionskinetik mit sterilen Böden

NP-Verluste durch den Abbau der Substanz durch Bodenorganismen konnten nicht ausgeschlossen werden. Bei dem trockenen Bodenmaterial ist beim Wiederbefeuchten von einer Wiederbelebung der Mikroflora und –fauna auszugehen, die das NP potenziell metabolisieren. In einer weiteren Versuchsreihe wurde Bodenmaterial mit radioaktiver Strahlung sterilisiert, indem der Boden durch eine Kobaltquelle (^{60}Co) einer Energiedosis von 10,33 kGy ausgesetzt wurde. Abbildung 4.7 zeigt die Sorptionskinetik von NP an 2 sterilisierten Bodenproben im Vergleich mit unbestrahltem Bodenmaterial.

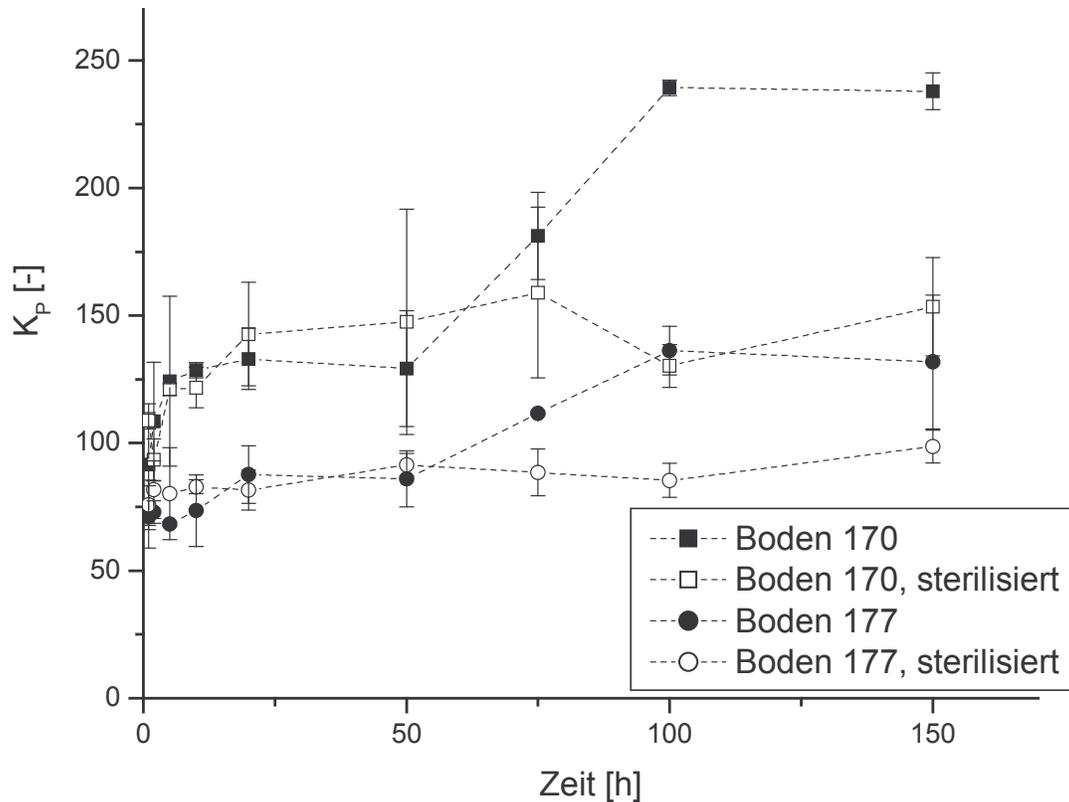


Abbildung 4.7: Sorptionskinetik von NP untersucht an 2 Bodenproben, unsteril und sterilisiert; die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung ($n = 3$).

Deutlich ist erneut die unterschiedliche Affinität von NP zu den Bodenproben der Böden 170 und 177 erkennbar. Auch zeigte sich hier die Entwicklung der K_P -Werte, aus der sich in der zeitlichen Auflösung Sorptionsphasen ableiten lassen. Im Vergleich dazu zeigten auch die K_P -Werte der sterilen Böden eine Entwicklung. Die Sorption stieg zunächst an und erreichte schon nach etwa 20 h einen Wert, der sich im weiteren Versuchsverlauf kaum noch änderte. Im Kontrast dazu stiegen die K_P -Werte bei den unsterilen Böden weiter an.

Aus den Ergebnissen der Sorptionskinetik mit bestrahlten Böden muss gefolgert werden, dass die Änderung der K_P -Werte bei nicht sterilen Böden nach etwa 50 h durch den Abbau von NP hervorgerufen wird. Durch diesen Sachverhalt ist die Abschätzung der Sorption eines Schadstoffs an Bodenmaterial in einem Langzeitversuch problematisch. Bei luftgetrockneten Bodenproben ist davon auszugehen, dass das Material konserviert und nahezu keine biologische Aktivität

vorhanden ist. Trocme et al. (1988) unternahmen Experimente zur Abschätzung der Persistenz von Nonylphenol, das in 2 Konzentrationen einem Substrat aus Kompost und Sand zugesetzt wurde. Nach einer kurzen Anpassungsphase konnte ein Konzentrationsrückgang der Substanz nachgewiesen werden, der bei einer Variante mit einer hohen Initialkonzentration geringer war. Nach 10 bis 20 Tagen war die Hälfte der eingesetzten Substanzmenge abgebaut. Unter teilsterilen Bedingungen verlief dieser Konzentrationsrückgang deutlich langsamer.

In sterilen, wässrigen Systemen untersuchten Sundaram und Szeto (1981) den Schwund von Nonylphenol. Während in nicht autoklaviertem sedimenthaltigem Teichwasser ein rascher Konzentrationsrückgang festgestellt wurde, fand in derselben, aber sterilisierten Versuchsanordnung kein Abbau statt.

Corti et al. (1995) isolierten aus Klärschlamm einen Hefepilz der Gattung *Candida maltosa*, der zum Abbau von NP befähigt war. Dieser Pilz konnte NP als alleinigen Kohlenstoff- und Energielieferant nutzen. Die Abbaurate nahm nach 7 Tagen ab, woraus die Autoren die Bildung von potenziell toxischen Abbauprodukten schlossen.

In aquatischen Systemen untersuchten Fujii et al. (2000) die Abbauleistung der Mikroflora und fanden eine gute Abbauleistung im Abwasser einer Kläranlage. Die Autoren isolierten daraus Vertreter der Bakteriengattungen *Pseudomonas* und *Sphingomonas*. In Versuchen mit Kulturmedien mit 1.000 ppm NP fand in 10 Tagen ein Abbau von 95 % der eingesetzten NP-Menge statt. Die Analyse der Abbauprodukte ergab eine parallel zum Abbau auftretende Akkumulation von Alkoholen, insbesondere Nonanol. Der aromatische Ring des Phenols wurde gespalten während des Abbaus. Fujii et al. (2003) optimierten die Abbauleistung durch das Isolieren eines bestimmten Bakteriums und entwarfen eine Testanlage zur Reinigung von NP-haltigem Abwasser, die in ersten Studien gute Abbauraten erbrachte.

Ausgehend von einer NP-Kontamination des Bodens durch die Applikation von Klärschlamm ist zu erwarten, dass das Klärschlammmaterial über Mikroorganismen verfügt, die zum NP-Abbau befähigt sind. Im Vergleich zu den Arbeiten von Fujii et al. (2000 und 2003) ist die Übertragung der Abbaubedingungen in den untersuchten wässrigen Systemen auf das terrestrische System Boden-Klärschlamm problematisch. Da die genannten Autoren sowie Corti et al. (1995) mit isolierten Mikroorganismen gearbeitet haben, sind die Abbauraten unter natürlichen

Bedingungen mit diesen Idealbedingungen nicht vergleichbar. Anhand der Experimente mit sterilen Böden konnte gezeigt werden, dass der NP-Abbau selbst nach einer langen Ruhephase des Boden ohne spezialisierte Bodenflora stattfindet.

4.2.3 Desorptionskinetik

Die Desorptionskinetik wurde exemplarisch an 2 Bodenproben untersucht. Dabei wurden nach der Adsorption 80 % des wässrigen Überstands gegen eine NP-freie CaCl_2 -Lösung ausgetauscht und dieses Boden-Lösungs-System in den Pyrexgläsern erneut ausgeschüttelt. Die Desorption von an der Bodenmatrix sorbiertem NP konnte durch die Bestimmung der Radioaktivität im wässrigen Überstand nach dem Desorptionsschritt berechnet werden. Die Desorptionsdauer wurde zeitlich variiert. In Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse als Partitionskoeffizienten K_{P-DES} in Abhängigkeit zur Desorptionsdauer aufgetragen.

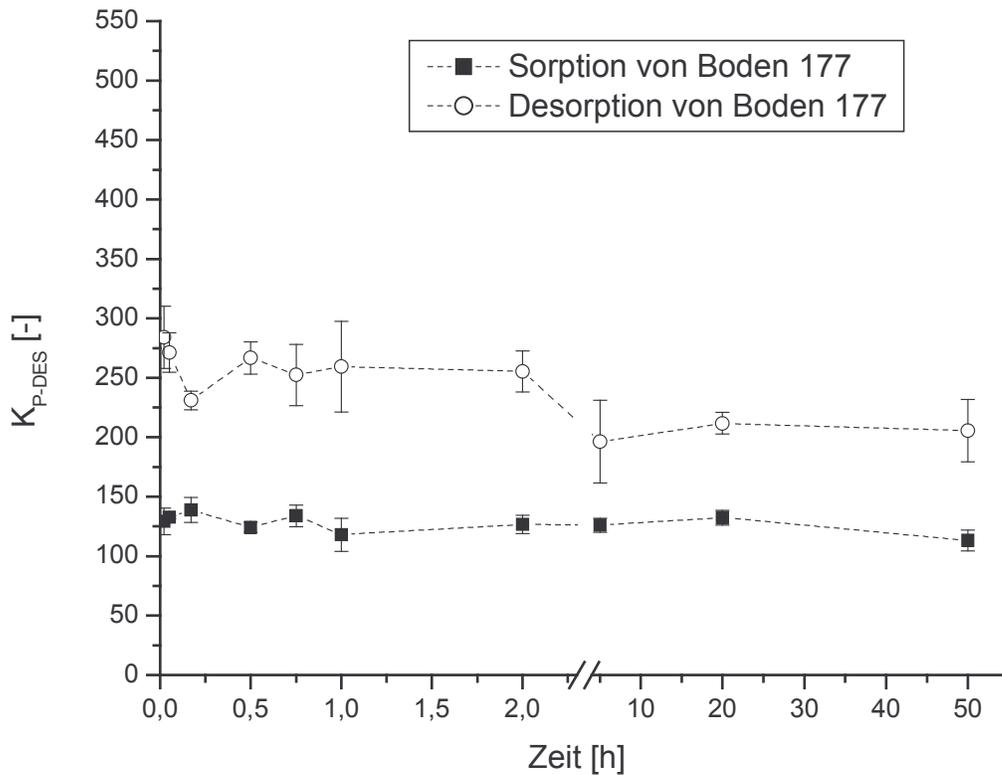
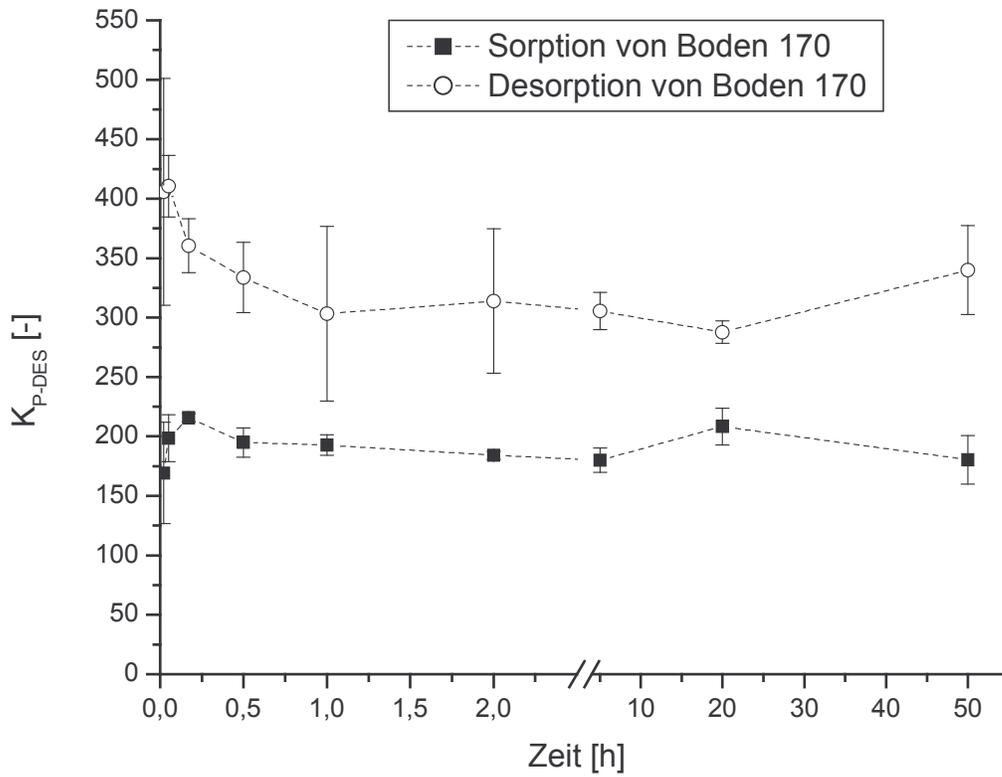


Abbildung 4.8: Desorptionskinetik von NP untersucht an 2 Bodenproben; die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung ($n = 3$).

Die hohen Desorptionskoeffizienten in der Anfangsphase des Experiments sind Ausdruck einer allmählichen Freisetzung von NP von der Bodenmatrix in die Lösungsphase. Bei längeren Desorptionsphasen ging eine größere NP-Menge in Lösung. Die Desorptionskoeffizienten blieben bereits nach 2 Stunden weitgehend konstant. Auffallend sind die unterschiedlichen Niveaus zwischen den Graphen der Sorptions- und Desorptionskoeffizienten, die für eine unter den gegebenen Bedingungen verzögerte beziehungsweise nicht vollständige Freisetzung – auch Hysterese genannt – von NP sprechen.

Die höhere Affinität von NP zum Boden 170 zeigte sich auch im Desorptionsverhalten von NP. Bei diesem Boden entstehen die hohen K_{P-DES} -Werte durch eine nur langsame Freisetzung von NP. Dieses Verhalten zeigt, dass NP besser und nachhaltiger an diesen Boden gebunden wird. Die Sorption ist dabei nicht komplett reversibel. Kan et al. (1998) untersuchten die Sorption von neutralen Kohlenwasserstoffen an Sedimentproben und wiesen die unvollständige Desorption nach. Im Vergleich der Verläufe der Distributionskoeffizienten der Adsorption und der Desorption in den kinetischen Experimenten in den Abbildungen 4.5 und 4.8 wird eine deutliche Diskrepanz erkennbar. Das Ausmaß der verzögerten Desorption ist größer, je höher die Ausgangskonzentration ist. Dieses Phänomen stellten Carton et al. (1997) bei Untersuchungen mit dem Herbizid Imazamethabenz ebenfalls fest.

In Untersuchungen zur Sorption und Desorption verschiedener volatiler Stoffe an Bodenmaterial stellten Kommalapati et al. (2002) ebenfalls eine Hysterese fest. Die Autoren postulierten hohe Desorptionsraten bei Versuchen mit geringer Initialkonzentration. Die Desorption beschreiben Kommalapati et al. (2002) als 2-phasigen Prozess, in dem anfangs die untersuchten Stoffe rasch desorbieren, während in der 2. Phase die Desorption nur langsam stattfindet. Die Umkonfigurierung der organischen Festphase wird als mögliche Ursache für die Hysterese diskutiert. Der Sachverhalt des 2-phasigen Desorptionsprozesses korrespondiert mit der Vorstellung der 2-phasigen Sorptionskinetik (s. Kap. 4.2.1).

In Experimenten bezüglich der Sorption mit chlorierten Benzenen an Sedimenten beschrieben Kan et al. (2000) die Desorption als 2-phasigen Prozess. In der 1. Phase findet ein rascher Austausch der Testsubstanzen von der Fest- in die Flüssigphase statt. Im zeitlichen Rahmen von mehreren Tagen wurde so zuerst eine leicht verfügbare Substanzmenge ausgetauscht. Die 2. Phase zeigte nach mehreren

Desorptionsschritten eine nur geringe Stofffreisetzung. Die Ausbildung von irreversibel gebundenen Substanzrückständen führten die Autoren auf die Eigenschaften der Testsubstanzen und der Sorptionsmatrix zurück.

Im Vergleich muss jedoch angemerkt werden, dass in den erwähnten Untersuchungen von Kan et al. (2000) und Kommalapati et al. (2002) die Batch-Versuche mit konsekutiven Desorptionsschritten mit einer Equilibrierdauer von je 7 Tagen angesetzt wurden. Die 2 Phasen der Desorptionskinetik sind in den eigenen Untersuchungen nicht erkennbar, da die Versuchsdauer mit maximal 50 h deutlich kürzer war als die Dauer der Versuche von Kan et al. (2000) und Kommalapati et al. (2002).

Für eine Abschätzung der Desorptionsneigung von NP wird festgehalten, dass NP eine hohe Affinität an die Bodenmatrix besitzt. In Experimenten zur Desorption ließ sich der Stoff nur unvollständig in die Lösungsphase zurückführen. Unter der Annahme eines 2-phasigen Desorptionsprozesses ist mit einer Mobilisierung von NP in den Batch-Versuchen in einer Versuchsdauer von 50 h nicht auszugehen, da in den eigenen Untersuchungen nur die leicht verfügbare NP-Fraktion betrachtet wurde. Die schwer verfügbare NP-Fraktion, die nach anderen Sorptionsprinzipien im Boden verbleibt, ist vermutlich kaum desorbierbar.

4.2.4 Sorption unter Gleichgewichtsbedingungen

4.2.4.1 Sorptionsisotherme

Nach den Erkenntnissen aus den Experimenten zur Sorptionskinetik wurde die Standardschütteldauer auf 22 h angesetzt. Das Einstellen der Gleichgewichtsbedingungen ist die Voraussetzung zur Ermittlung der Distributionskoeffizienten, wodurch jedem Boden bezüglich der Verteilung von NP zwischen der Bodenfestphase und der Flüssigphase ein Wert zugeordnet werden konnte. Die Aktivität in der Flüssigphase nach dem Versuch wurde radioanalytisch bestimmt, so dass nach Kenntnis der Initialaktivität nach den Gleichungen 3.2 und 3.3 die Aktivität im Boden und die Distributionskoeffizienten K_p für jeden Boden bestimmt wurden. In Abbildung 4.9 sind die Messergebnisse exemplarisch für 4 Böden grafisch dargestellt. Die Maßeinheit DPM (*desintegrations per minute*) gab die Radioaktivität der Proben wieder.

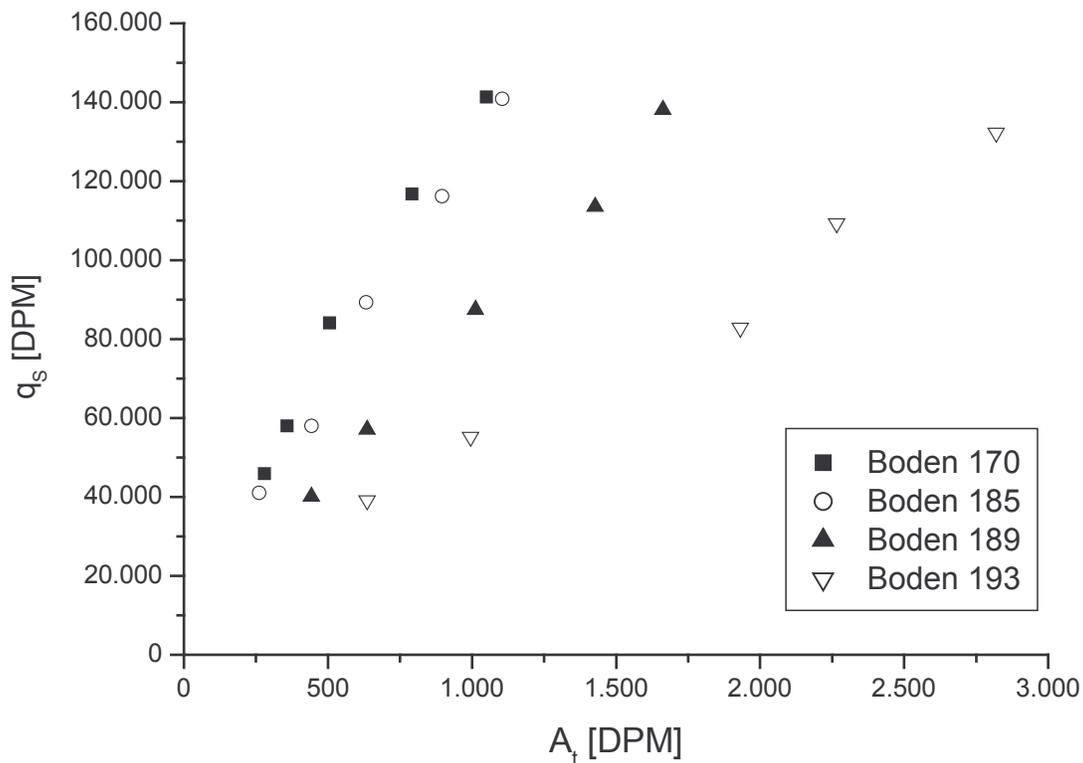


Abbildung 4.9: Sorptionsisothermen für 4 ausgewählte Böden.

In der grafischen Darstellung in Abbildung 4.9 sind die Aktivitäten in der Flüssigphase nach Beendigung des Experiments sowie die nach Gleichung 3.2 ermittelten Aktivitäten in der Festphase von vier ausgewählten Böden aufgetragen. Die Experimente wurden in der Regel mit 5 verschiedenen NP-Initialaktivitäten durchgeführt, so dass sich für jede Bodenprobe 5 Wertepaare bzw. 5 Punkte in der grafischen Darstellung ergeben.

Es ist festzustellen, dass bei den 4 verglichenen Böden ein linearer Trend zwischen q_s und A_t besteht. Diese linearen Sorptionsisothermen unterscheiden sich stark in ihrer Steigung. Die Steigung nimmt in der Folge von Boden 170 > 185 > 189 > 193 ab. In den unterschiedlichen Sorptionsisothermen findet sich ein Hinweis auf die unterschiedlichen Sorptionskapazitäten der genannten Böden.

Nach dem K_{OC} -Konzept (vergleiche Kapitel 2.2.3) folgt die Sorption von hydrophoben Stoffen an Bodenmaterial oder Sedimenten in Abhängigkeit zur Lösungskonzentration einem linearen Trend. Die Sorption ist somit eine Funktion der

Lösungskonzentration und tendiert theoretisch gegen unendlich, so dass die Sorptionsoberfläche unbegrenzt verfügbar ist. Diese Modellvorstellung ist jedoch für einen niedrigen Konzentrationsbereich vorgesehen (Karickhoff, 1979). Im Fall vom Nonylphenol ist die obere Grenze des Konzentrationsbereichs in der maximalen Löslichkeit zu sehen. Brix et al. (2001) postulieren für NP eine geringe Wasserlöslichkeit von $4,9 \text{ mg L}^{-1}$. In höheren Konzentrationen können Micellen entstehen. Diese Konglomerate sind bei bipolaren Stoffen (zum Beispiel Tensiden) bekannt und bilden Molekülblasen innerhalb wässriger Phasen. Ist die kritische Konzentration (*CMC-critical micell concentration*) erreicht, die zu einer Micellbildung führt, wird das System Boden-Lösungsphase durch eine 3. Größe erweitert. Somit ist die Abschätzung der Verteilung von NP in einem 2-phasigen System bei höheren Konzentration oberhalb der CMC nicht möglich.

Die linearen Sorptionsisothermen ergeben sich nach Gleichung 2.1. Die Wertepaare zeigen nach Berechnung des Bestimmtheitsmaßes eine hohe Übereinstimmung mit dem linearen Trend. Parallel dazu wurden die nichtlinearen Freundlich-Isothermen nach Gleichung 2.2 sowie das Bestimmtheitsmaß bestimmt. Tabelle 4.1 charakterisiert die Güte der beiden Isothermentypen anhand der Bestimmtheitsmaße für ausgewählte Bodenproben.

Tabelle 4.1: Bestimmtheitsmaße der linearen und nichtlinearen Sorptionsisotherme von ausgewählten Böden.

Boden	Lineare Sorptionsisotherme $S = K_P \cdot C$		Nichtlineare Sorptionsisotherme nach Freundlich $S = K_F \cdot C^m$		
	K_P	Bestimmtheitsmaß r^2	K_F	m	Bestimmtheitsmaß r^2
157	8.77	0.95	1.8	1.26	0.95
164	13.40	0.92	3.2	1.25	0.95
173	111.71	0.98	98.46	1.03	0.99
181	143.15	0.96	191.17	0.96	0.99
185	117.67	0.99	278.07	0.89	0.99
189	74.34	0.99	155.44	0.91	0.99
193	43.13	0.98	141.96	0.86	0.99

Die Bestimmtheitsmaße beider Isothermen zeigen, dass beide Modellansätze eine hohe Übereinstimmung mit den ermittelten Messwerten aufweisen.

4.2.4.2 Desorption und Hysterese

Die Wertepaare für die Sorptionsexperimente wurden in Abbildung 4.10 um die Ergebnisse der Desorptionsversuche erweitert. Die Desorption wurde in 3 verschiedenen Konzentrationsstufen untersucht. Dabei wurde NP nach der Sorption in 3 Schritten von der Festphase desorbiert.

Wie auch in Abbildung 4.9 zeigt sich die unterschiedliche Sorption der verwendeten Böden anhand der Steilheit des linearen Trends der Wertepaare für die Sorption in der grafischen Darstellung anhand zweier ausgewählter Böden in Abbildung 4.10. Die Grafik enthält ferner die Wertepaare der Desorptionsversuche. Bei 3 aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten ist jeweils ein linearer Trend erkennbar.

Die Steigung des Desorptionstrends bei den Konzentrationen 1 ppm und 3 ppm ist jedoch geringer als die Steigung der Sorptionsisotherme. Dieses Ergebnis verdeutlicht die unvollständige Desorption nach 3 Desorptionsschritten und somit die irreversible Sorption. Dabei sind die Unterschiede zwischen den Desorptionsprozessen der beiden Böden gering. Auffallend ist die relativ geringe Desorption für die Konzentration $1 \mu\text{L L}^{-1}$ gegenüber den anderen beiden Konzentrationsstufen.

Die Desorptionsexperimente wurden zur Bestimmung des Desorptionskoeffizienten K_{P-DES} mit nur einem Desorptionsschritt durchgeführt. Von den insgesamt 194 Bodenproben erfolgte diese Untersuchung an 49 Proben. Somit bezieht sich der Vergleich der Koeffizienten in Tabelle 4.2 auf ein reduziertes Kollektiv.

Tabelle 4.2: Deskriptive Statistik der Sorptions-, Desorptionskoeffizienten und Desorptionshysterese koeffizienten.

Statistisches Maß	K_P	K_{P-DES}	H
	[-]	[-]	[%]
Mittelwert	96,27	207,97	52,21
Median	91,41	185,65	53,95
Minimum	8,77	15,15	22,39
Maximum	327,64	881,24	77,54

($n = 49$)

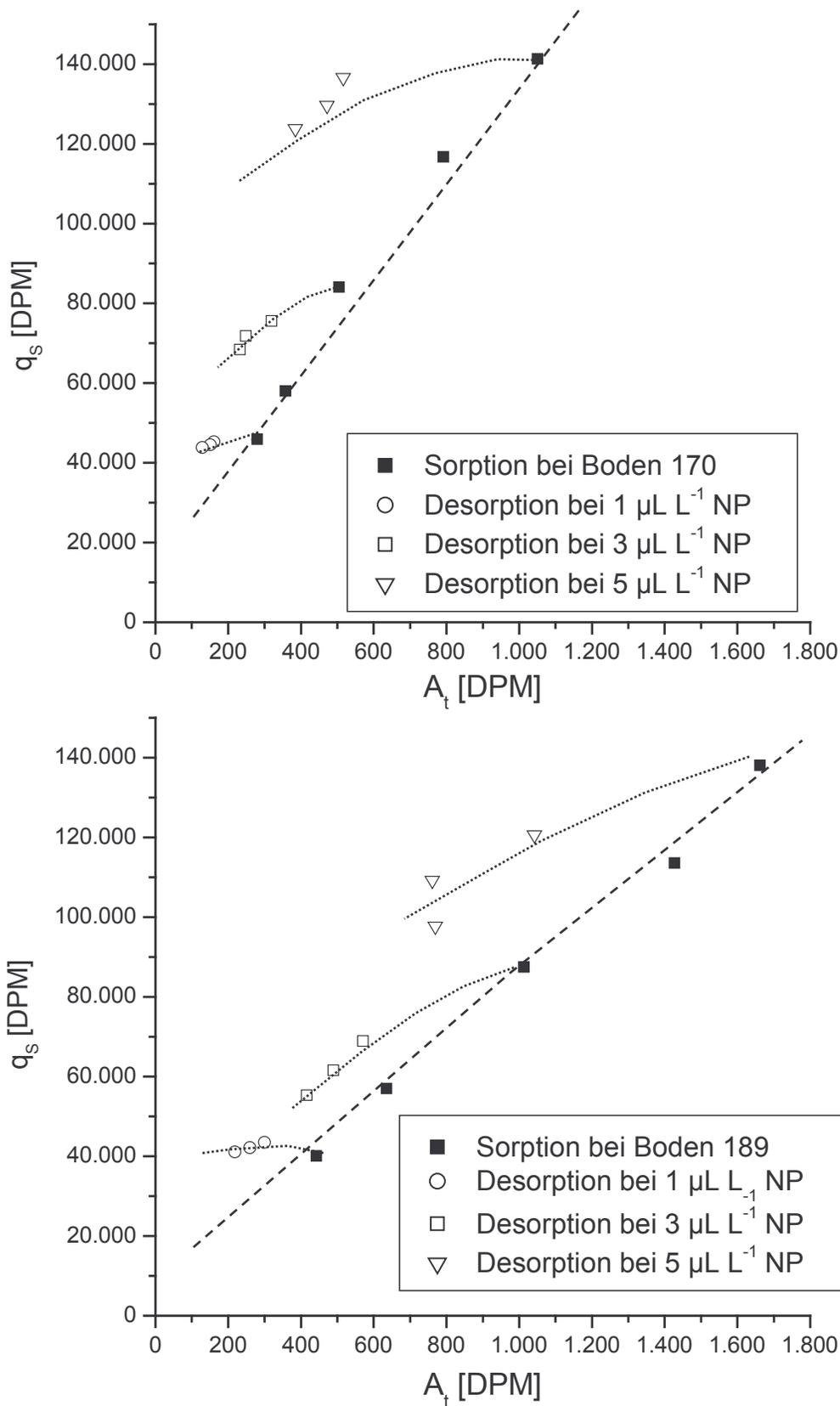


Abbildung 4.10: Sorption und Desorption an zwei ausgewählten Böden: Boden 170 oben, Boden 189 unten; die Versuche fanden in 2-facher Wiederholung statt.

Aus den berechneten Distributionskoeffizienten für die Sorption und die Desorption wird deutlich, dass die eingegangenen Wechselwirkungen nicht vollständig reversibel sind.

Der direkte Vergleich der K_P - und K_{P-DES} -Isothermen (nach einem Desorptionsschritt) ist in Abbildung 4.11 beispielhaft anhand des Bodens 179 aufgetragen.

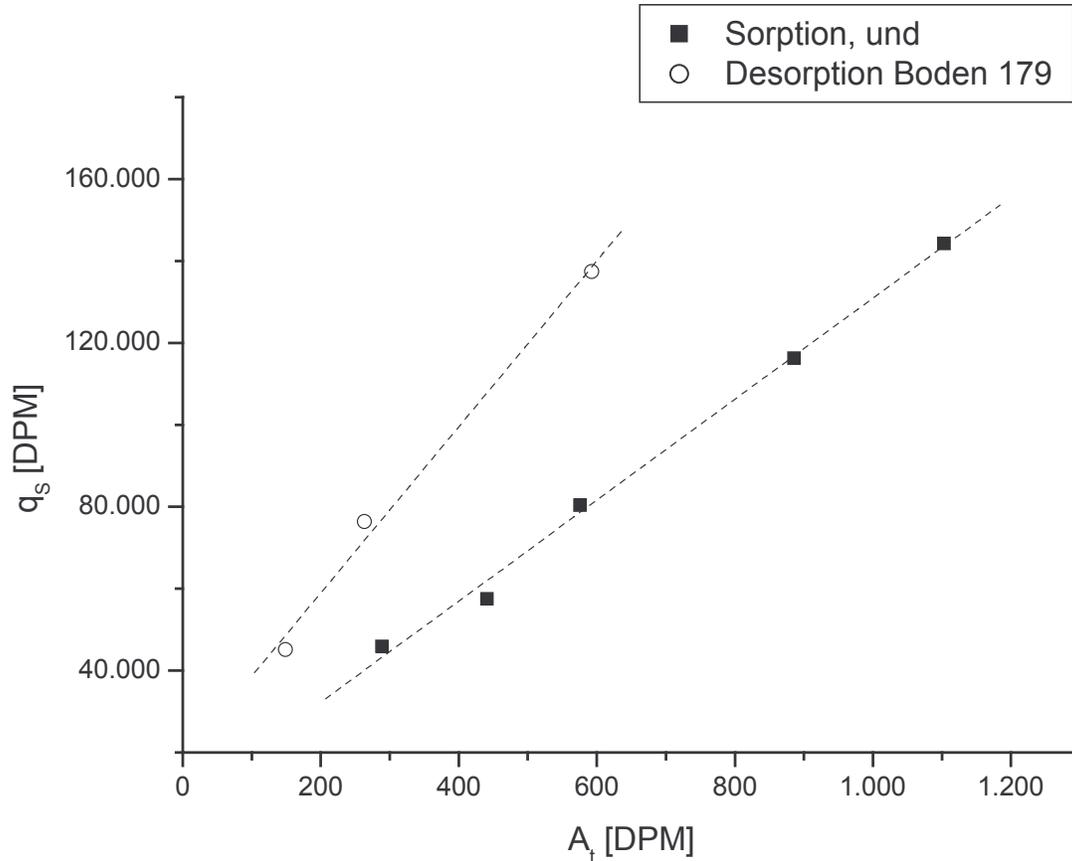


Abbildung 4.11: Ergebnisse der Sorptions- und Desorptionsexperimente für den Boden 179.

Bei Annahme von linearen Sorptions- und Desorptionsisothermen zeigt sich der Unterschied der beiden Sorptionsprozesse in der Steigung der durch die Punkte markierten Geraden. Die Zahlenwerte aus Tabelle 4.2 finden in der grafischen Darstellung ihre Entsprechung. Nach der Desorption ist ein geringer Anteil des sorbierten NP in Lösung gegangen. Die Desorptionsisotherme besitzt daher eine größere Steigung, die sich aus der hohen Affinität von NP zur Bodensubstanz ergibt.

4.2.4.3 Normierung der Distributionskoeffizienten

Im Boden stellt die organische Substanz die attraktivste Sorptionsoberfläche für organische Schadstoffe dar. Nach Karickhoff (1979) können die Distributionskoeffizienten auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden normiert werden, wodurch nach Gleichung 2.3 einer Substanz ein mittlerer K_{OC} -Wert zugeordnet werden kann. Tabelle 4.3 gibt einige statistische Kenndaten der K_{OC} -Werte auf Grundlage der 194 untersuchten Böden an. Im Vergleich dazu sind entsprechende Werte aus der Literatur aufgeführt.

Tabelle 4.3: Deskriptive Statistik der K_{OC} -Werte von NP ($n=194$) und Vergleich mit Literaturdaten.

Statistisches Maß	K_{OC} -Wert*	$\log K_{OC}$	$\log K_{OC}$				
	[-]		aus der Literatur				
Mittelwert	7833	3,89	5,22 ^a	5,28 ^b	5,1 ^c	5,39 ^d	5,86 ^e 3,96 ^f
Median	6944	3,84					
Wertespanne	1184 – 54670	3,07 – 4,74	4,7 – 6,1 ^a				
			4,7 – 5,6 ^b				
			5,4 – 6,2 ^e				
			3,94 – 3,98 ^f				

(* alle Daten s. Anhang A; ^a Isobe et al., 2001; ^b Sekela et al., 1999; ^c Van Rye et al., 2000; ^d Ferguson et al., 2001 ; ^e Heemken et al., 2001 ; ^f Höllrigl-Rosta et al., 2003)

Die K_{OC} -Werte können als Maß für die Affinität von NP zur organischen Bodensubstanz aufgefasst werden. Die Mehrzahl der "in-situ" Werte aus den genannten Literaturstellen unterscheiden sich um mehrere Größenordnungen von den eigenen Untersuchungen. Die Autoren haben sich mit Distributionskoeffizienten von NP in aquatischen Systemen beschäftigt, bei denen Feststoffe aus Sedimenten und Schwebstoffen gebildet werden. Die ermittelten K_{OC} -Werte sind somit aus folgenden Gründen nicht ohne weiteres übertragbar:

1. In den eigenen Untersuchungen wurde ein enges Verhältnis zwischen Fest- und Flüssigphase von 1 : 5 eingerichtet. Dieses Verhältnis nähert sich den Bedingungen im Boden an. Hingegen ist in aquatischen Systemen das Verhältnis zwischen Gewässerflüssigphase und der Festphase, die durch Sedimente und Schwebstoffe gegeben ist, um ein Vielfaches größer.
2. Die eigenen Laboruntersuchungen mit verschiedenen Böden fanden unter kontrollierten Bedingungen statt. Die Volatilität von NP und der mikrobielle Stoffabbau spielten dabei eine untergeordnete Rolle. In den Studien der oben aufgeführten Autoren an aquatischen Systemen sind einheitliche Bedingungen nicht zu erreichen, da es hier sich um offene, dynamische Systeme handelt, die eine höhere Komplexität besitzen als die Laboruntersuchungen.
3. Die betrachteten Festphasen, insbesondere die Qualität des organischen Anteils, haben einen großen Einfluss auf die Sorptionskapazität. Einen Hinweis darauf gaben Raber und Kögel-Knabner (1997) in ihren Untersuchungen bezüglich der Sorption von PAKs an verschiedenen Fraktionen der gelösten organischen Substanz. Diese Sorbenzien unterschieden sich in ihrem Ursprung (Komposte, Klärschlämme, Deponiesickerwässer) und wiesen qualitative und quantitative Unterschiede auf, die sich auf die Sorption der untersuchten PAKs auswirken. Chiou et al. (1998) fanden bei Sorptionsversuchen mit PAKs in Sedimenten doppelt so hohe K_{OC} -Werte wie bei der Sorption an die organische Bodenfestphase.

Höllrigl-Rosta et al. (2003) untersuchten das Sorptionsverhalten von Nonylphenol an Bodenmaterial, das als schwach lehmiger Sand charakterisiert wurde. Der C_{org} -Gehalt betrug 1 %. Im Gegensatz zu den Sorptionszahlen, die anhand aquatischer Ökosysteme ermittelt wurden, ist der K_{OC} -Wert um 2 Größenordnungen geringer und nähert sich dem Mittelwert der eigenen Untersuchungen an. Im direkten Vergleich mit Boden 187, der hinsichtlich Körnung und des C_{org} -Wertes dem Boden aus Höllrigl-Rosta et al. (2003) ähnelt, konnte mit einem K_{OC} -Wert von $\log 3,98$ eine hohe Übereinstimmung mit den publizierten Daten erreicht werden.

In den eigenen Untersuchungen konnte ein K_{OC} -Wert für jeden Boden bestimmt werden. Der Mittelwert dieser K_{OC} -Werte fand Berücksichtigung in der Zusammenstellung in Tabelle 4.3. Das K_{OC} -Konzept sieht die organische Bodensubstanz als einzige Sorptionsoberfläche an. Jedoch konnte in den eigenen

Untersuchungen eine Streuung der K_{OC} -Werte festgestellt werden. Offenbar beeinflussen Bodenkompimente und –eigenschaften die Sorption von NP. Abbildung 4.12 fasst die 194 K_{OC} -Werte aller Böden zusammen.

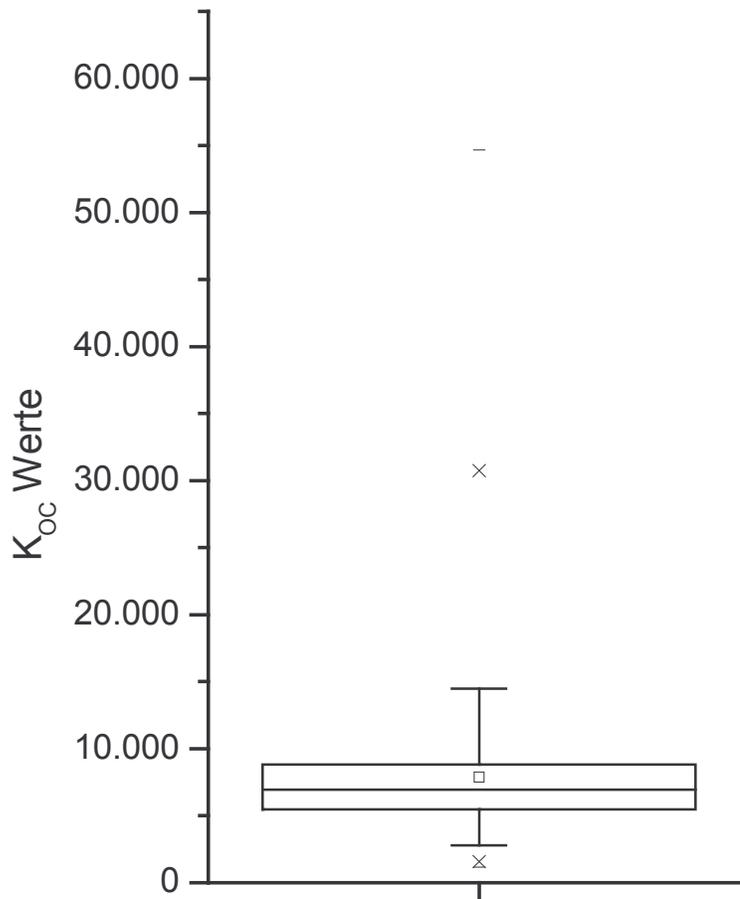


Abbildung 4.12: Box-Plot aller K_{OC} Daten der untersuchten Böden.

Im Histogramm wird die Wertespanne der K_{OC} -Werte deutlich. Die Normierung der K_P -Werte durch den C_{org} -Gehalt dient der Abschätzung der Affinität unterschiedlicher organischer Schadstoffe an die organische Bodensubstanz zu sorbieren. Andere Bodeneigenschaften können jedoch ebenfalls auf die Sorption in einem Boden-Lösungs-System einwirken. In Kapitel 4.3 werden die Ergebnisse der Modellierung

der NP-Sorption vorgestellt, in der versucht wurde, mit statistischen Methoden die Relevanz verschiedener Bodenparameter auf die NP-Sorption zu kennzeichnen.

Bezüglich der Übertragbarkeit von K_{OC} -Werten wies Grathwohl (1990) darauf hin, dass die Sorption von organischen Chemikalien an die organische Bodensubstanz von deren Eigenschaften maßgeblich beeinflusst wird. Das Alter dieses Bodenkompartmentes wirkt sich auf dessen Struktur und die Sorptionseigenschaften aus.

Die Genese der gelösten organischen Substanz ist durch verschiedene Einflussfaktoren sehr dynamisch. Raber und Kögel-Knabner (1997) postulieren, dass DOM durch Austrocknung und Wiederbefeuchtung des Bodens, durch Gefrieren und Auftauen sowie durch die Applikation von Sekundärrohstoffen (z.B. Kompost und Klärschlamm) stark beeinflusst wird. Unter dem Aspekt der DOM-Dynamik wird deutlich, dass der K_{OC} -Wert einen Hinweis auf die Sorptionskapazität des Bodens gibt. Tatsächlich ist diese Größe nicht konstant und kann sich durch Prozesse im Boden verändern. Für Böden mit sehr geringen Gehalten an organischer Bodensubstanz kann die Sorption durch Tonminerale und Sesquioxide kontrolliert werden, die neben der organischen Bodensubstanz ebenfalls relevante Sorptionsoberflächen bieten können.

4.2.4.4 K_{OC} Abschätzung und P_{ow}

K_{OC} -Werte bieten die Möglichkeit zu einem Vergleich der Sorptionseigenschaften unterschiedlicher Stoffe. Es finden sich bei den einzelnen Stoffen Spannbreiten der K_{OC} -Werte, die sich aus der Variabilität der Qualität der organischen Substanz in den untersuchten Böden ergeben. Beispielhaft sind einige Daten in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Normierte Distributionskoeffizienten einiger organischer Chemikalien.

Testsubstanz	Wertespanne $\log K_{OC}$
Pyren ^a	4,0 – 5,1
Methoxychlor ^a	4,2 – 5,0
Hexaconazol ^b	2,4 – 2,6
DDT ^c	4,6 – 4,8

(^a Karickhoff et al., 1979; ^b Singh, 2002; ^c Kan et al., 1998)

Die Affinität organischer Chemikalien zur organischen Bodenfestsubstanz und zur gelösten organischen Substanz ergibt sich aus den Stoffeigenschaften von Sorptiv und Sorbens. Mehrere Autoren ermittelten Zusammenhänge zwischen dem K_{OC} und dem P_{OW} -Koeffizienten (Baker et al., 1997), der Wasserlöslichkeit (Chiou 1989) und der Molekülkonnektivität (Sabljić et al., 1995). Der Bedarf für die Abschätzung der K_{OC} -Werte wird durch die hohe Schwankungsbreite der Laborergebnisse deutlich. Ferner sind kostenintensive Laborexperimente durch Kenntnis der Stoffeigenschaften substituierbar.

In der Software PCKOCWIN 1.66 (E.P.A. 2000a) wird der K_{OC} -Wert mittels Molekülkonnektivitätsparameter geschätzt. Für lineares 4-n-NP, bei dem die C_9 -Seitenkette unverzweigt vorliegt, ermittelte PCKOCWIN einen K_{OC} -Wert von $\log 4,78$. Lalah et al. (2003) synthetisierten das verzweigte Einzelisomer 4(3',6'-Dimethyl-3'-Heptyl)-Phenol. PCKOCWIN ermittelte für diese Substanz einen K_{OC} -Wert von $\log 4,60$. Beide Größen weichen von den Ergebnissen der eigenen Untersuchung sowie den zitierten Werten aus aquatischen Systemen erheblich ab.

Die Abschätzung der K_{OC} -Werte aus den P_{OW} -Werten erscheint aus mehreren Gründen sinnvoll. Der Verteilungskoeffizient P_{OW} betrachtet ähnlich wie der K_{OC} -Wert die Verteilung eines Stoffes in einem 2-phasigen System (Wasser- und Fettphase). Hier wird Octanol als Modellsubstanz für eine organische Phase verwendet. Die OECD gibt in der Guideline 107 (1995) einen Vorschlag für die analytische Ermittlung dieser Größe.

Auf Grund der relativ einfachen Analyse sind für viele Stoffe P_{OW} -Werte bekannt. Für Nonylphenol sind in mehreren Untersuchungen P_{OW} -Werte ermittelt worden, die in Tabelle 4.5 zusammengestellt wurden.

Tabelle 4.5: Distributionskoeffizienten P_{OW} für verschiedene Nonylphenol-isomere.

Nonylphenolisomer	$\log P_{OW}$
Technisches Isomerengemisch von NP	4,48 ^a
	4,20 ^b
	3,97 ^c
	3,28 ^d
(4(3',6'-Dimethyl-3'-Heptyl)-Phenol	1,89 ^e
	5,80 ^f
4-n-NP	5,99 ^f

(^a Ahel und Giger (1993); ^b McLeese et al. (1981); ^c eigene Untersuchungen (s. Kap. 3.7); ^d BUA, 1988); ^e Lalah et al. (2003); ^f E.P.A. (2000b).

Im Falle des technischen NP wird deutlich, dass die genannten Autoren zu unterschiedlichen Ergebnissen gelangen, die etwa um eine Größenordnung variieren. Weiter sind die Unterschiede zwischen dem technischen Gemisch und einem verzweigten Einzelisomer von NP auffallend. Lalah et al. (2003) bestimmten einen recht niedrigen Wert, der sich außerhalb des Wertebereichs für das technische Isomerengemisch befindet. Einen Hinweis auf die moderat hydrophilen Eigenschaften des Isomers fanden die Autoren ebenfalls in der Wasserlöslichkeit, die dem 10-fachen der Wasserlöslichkeit von technischem NP entsprach.

Gegenüber den real gemessenen Verteilungskoeffizienten liegen P_{OW} -Werte, die mit der Software KOWWIN v1.66 (E.P.A. 2003b) ermittelt wurden, weit außerhalb des gemessenen Wertebereichs. Ähnlich wie bei der Software PCKOCWIN beruht das Funktionsprinzip von KOWWIN auf der Analyse der chemischen Struktur der verschiedenen Isomere. Gundersen (2001) berichtete über ähnlich hohe Werte, die mit der Software ChemDraw Pro v4.5 errechnet wurden. Für eine Abschätzung der

K_{OC} - und P_{OW} -Werte durch PCKOCWIN bzw. KOWWIN muss festgestellt werden, dass auf Grund der chemischen Strukturanalyse die Approximation an das reale Umweltverhalten von NP nicht gelingt.

In einer Zusammenstellung von Chiou et al. (1998) erläuterten die Autoren 2 Konzepte zur Bestimmung des K_{OC} -Wertes. Nach einer Gleichung von Chiou et al. (1998) ist

$$\log K_{OC} = 0,904 \log P_{OW} - 0,543 \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Diese Beziehung basiert auf Untersuchungen zur Wechselwirkung von Bodenproben mit chlorierten Benzenen und PCBs mit einer P_{OW} -Wertespanne von $\log 2,11 - 5,62$. Demgegenüber untersuchten Karickhoff et al. (1979) PAKs mit P_{OW} -Werten zwischen $\log 2,11$ und $6,34$ anhand von Sedimentproben. Die Autoren stellten folgende Beziehung auf:

$$\log K_{OC} = 1,00 \log P_{OW} - 0,21 \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Die Unterschiede zwischen diesen Beziehungen rühren von den unterschiedlichen Substanzklassen, die sich jedoch in ihren lipophilen Eigenschaften ähneln, und der unterschiedlichen Zusammensetzung der Böden bzw. der Sedimente her.

Setzt man die bekannten Zahlen für P_{OW} ein, so ergeben sich im Vergleich zu Tabelle 4.3 zu niedrige K_{OC} -Werte (s. Tabelle 4.6).

Sowohl die eingesetzten Daten als auch die errechneten normierten Distributionskoeffizienten sind kritisch zu hinterfragen. Die Unterschiede in den gemessenen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten sind messverfahrenstechnisch erklärbar, da die in den eigenen Untersuchungen eingesetzte Radioanalytik gegenüber der Flüssigkeitschromatographie, die McLeese et al. (1981) sowie Ahel und Giger (1993) verwendeten, eine höhere Messgenauigkeit aufweist.

Bei den errechneten K_{OC} -Werten ist zu berücksichtigen, dass die Beziehungen von Chiou et al. (1998) und Karickhoff et al. (1979) für verschiedene Sorbenzien ermittelt

wurden. Dennoch können die beobachteten Werte aus Tabelle 4.3 nicht erklärt werden.

Tabelle 4.6: Abschätzung der K_{OC} -Werte nach bekannten K_{OC} - P_{OW} -Beziehungen für technisches Nonylphenol.

$\log P_{OW}$	$\log K_{OC}^a$	$\log K_{OC}^b$	$\log K_{OC}^c$	$\log K_{OC}^d$
4,48	3,51	4,27	4,02 (3,63 – 4,42)	4,14
4,20	3,25	3,99	3,74 (3,35 - 4,14)	3,88
3,97	3,05	3,76	3,51 (3,12 – 3,91)	3,67

(^a nach Chiou et al., 1998 ; ^b nach Karickhoff et al., 1979; ^c nach Seth et al., 1999; ^d nach Baker et al., 1997)

Seth et al. (1999) analysierten verschiedene Beziehungen zwischen K_{OC} - und P_{OW} -Werten sowie der Wasserlöslichkeit. Durch Kombination der verschiedenen Modellansätze leiteten die Autoren Gleichung 4.3 ab. Die Einführung des Faktors führt zu der Ermittlung einer Wertespanne für K_{OC} aus einem P_{OW} -Wert einer bekannten Substanz.

$$K_{OC} = \pm 0,875 P_{OW}$$

Gleichung 4.3

Der errechnete Wertebereich für K_{OC} in Tabelle 4.6 deckt zumindest einen Teil der gemessenen Werte der eigenen Untersuchung ab (siehe Tabelle 4.3). Dennoch bleibt eine mathematische Abschätzung des Sorptionsverhaltens von NP schwierig.

Baker et al. (1997) untersuchten K_{OC} -Werte von 94 organischen Chemikalien aus 11 Substanzklassen. Folgende Beschreibung durch den P_{OW} -Wert wurde von den Autoren für die meisten der untersuchten Stoffe ermittelt:

$$\log K_{OC} = 0,903 \log P_{OW} + 0,094$$

Gleichung 4.4

Diese Beziehung galt für 72 Substanzen unterschiedlicher Lipophilie ($\log 1,7 < P_{OW} < \log 7$) und konnte 91 % der Variabilität erklären. Baker et al. (2000) stellten für *persistent organic pollutants* mit hoher Lipophilie ($\log P_{OW} > 5$) eine andere Relation auf.

Die genannten Untersuchungen verdeutlichen, dass zu einer genauen Abschätzung der Beziehung zwischen dem normalisierten Verteilungskoeffizienten und den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten unterschiedliche Angaben gemacht wurden. Abschließend kann festgehalten werden, dass beide Parameter etwa gleichzusetzen sind. Die Überprüfung durch eigene Untersuchungen bestätigt diesen Trend.

4.3 Modellierung des linearen Sorptionskoeffizienten

4.3.1 Parametrisierung

Die Bodendaten wurden nach Gleichung 3.7 für verschiedene Modellansätze verwendet. Tabelle 4.7 stellt 5 Modelle vor, die auf Grund ihrer Modellgüte eine gute Abbildung der realen Sorptionsmechanismen vermuten lassen.

In Modell 1 wurde die Parametrisierung unter Verwendung von 4 Bodenparametern vorgenommen. Im Vergleich dazu stellen die Modelle 2 bis 5 Vereinfachungen von Modell 1 dar, indem jeweils ein Bodenparameter aus den Berechnungen ausgeschlossen wurde.

Der mittlere quadratische Fehler sowie der Effizienzkoeffizient nehmen mit steigender Modellkomplexität ab. In allen Modellen zeigte sich die hohe Relevanz des Bodenparameters C_{org} für die Sorption von NP. Die standardisierten Koeffizienten dieses Bodenparameters waren stets höher als die der anderen Bodenparameter Ton, H^+ -Ionenaktivität und DOC-Gehalt. Weiter war der pH-Wert, der als Aktivität von Wasserstoffionen als lineare Größe vorliegt, eine relevante Erklärungsgröße, während die standardisierten Koeffizienten des Tons und des Gehaltes an gelöstem organischen Kohlenstoff nur geringe Relevanz dieser Bodenparameter andeuteten.

Wang et al. (1999) untersuchten an Herbiziden aus der Gruppe der Acetanilide den Zusammenhang zwischen dem Freundlich-Koeffizienten K_F und verschiedenen Bodenparametern. Die Autoren stellten für die organische Bodenfests substanz eine hohe Korrelation zu den K_F -Werten fest. Demgegenüber korrelierten andere Bodenparameter deutlich geringer mit den Sorptionskoeffizienten. Trotz der geringen Verbesserung der Regression durch die Kombination der Bodenparameter C_{org} und Ton verzichteten die Autoren auf diesen Ansatz.

Tabelle 4.7: Modellierung von K_P , berechnete Koeffizienten, standardisierte Koeffizienten (in Klammern); die Modellgüte ist durch den mittleren quadrierten Fehler (*MSE*) sowie den Effizienzkoeffizienten *E* gegeben.

Modell $\left[K_P = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot P_i \right]$ ($n=193^2$)	Koeffizienten β_i (standardisierte Koeffizienten β_i^s)					MSE (E)	$K_{P_{mod}} = a + b \cdot K_{P_{gem}}$ ¹ (r^2)	
	β_0	β_{CORG}	β_{H+}	β_{Ton}	β_{DOC}		<i>a</i>	<i>b</i>
Modell 1	1,345 (0,890)	7,074 (0,153)	107.545,6 (-0,088)	-0,07 (0,075)	0,147	597,66 (0,924)	7,397 (0,924)	0,924
Modell 2	9,547 (0,937)	7,447 (0,157)	110.424,4 (-0,108)	-0,087		622,78 (0,921)	7,601 (0,921)	0,921
Modell 3	4,767 (0,917)	7,292 (0,188)	132.190,4			704,98 (0,911)	8,525 (0,911)	0,911
Modell 4	1,956 (0,936)	7,439				981,71 (0,876)	11,871 (0,875)	0,875
Modell 5		7,353 (0,971)				989,33 (0,875)	13,668 (0,875)	0,865

(¹ der Achsenabstand *a*, die Steigung *b* sowie das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression r^2 geben Aufschluss über den linearen Trend des Graphen, der die modellierten K_P -Werte über die gemessenen K_P -Werte abbildet; ² auf Grund einer fehlenden Angabe über den DOC-Wert einer Bodenprobe wurde der Datensatz für die linearen Regressionsrechnung auf 193 Bodenproben begrenzt.)

Singh (2002) führte anhand von Untersuchungen zu 3 ausgesuchten Fungiziden aus der Gruppe der Triazole multilineare Regressionsberechnungen durch. Die

Modellierung der Sorptionskoeffizienten erbrachte bei der Verwendung von Daten der Bodenparameter C_{org} und Ton die besten Ergebnisse, wobei die Daten zu C_{org} den Sorptionskoeffizienten zu 93 % erklären konnten. Die Kombination von C_{org} und Ton erhöhte die Modellpräzision.

In den eigenen Untersuchungen zeigte sich, dass neben C_{org} die Wasserstoffionenaktivität des Bodens der zweitwichtigste Bodenparameter ist. In den Modellen 1 und 2 zeigten die standardisierten Koeffizienten dieser Größe eine höhere Relevanz als die der Bodenparameter Ton und DOC. Durch den Ausschluss des Bodenparameters H^+ in Modell 4 und 5 aus der Parametrisierung verschlechtert sich die Modellgüte; die Werte für MSE und E verdeutlichen die geringe Güte der Parametrisierung.

Aus dem pK_s -Wert von Nonylphenol (10,7) ist eine geringe Dissoziationsneigung von NP unter alkalischen Bedingungen zu erwarten. Die dissoziierten Nonylphenolanionen verfügen über eine höhere Wasserlöslichkeit als NP, so dass von einer geringeren Sorptionsrate auszugehen ist. Schellenberg et al. (1985) untersuchten die Sorption von chlorierten Phenolen an Sedimenten in wässrigen Medien. Die Autoren postulieren für die dissoziierten Phenolate vernachlässigbare Sorptionsraten für den Fall, dass der pH-Wert des umgebenden Mediums den pK_s -Wert der Testsubstanz nur knapp überschreitet.

Dubus et al. (2001) zeigten den Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von organischen Verbindungen mit schwach saurer Reaktion. Die Autoren untersuchten Testsubstanzen mit pK_s -Werten zwischen 2,6 und 2,8. Die Dissoziation des Hybridisierungsagens Clofencet durch einen hohen pH-Wert im umgebenden Medium bewirkt ein Absinken des Sorptionskoeffizienten. Gegenüber den Testsubstanzen von Dubus et al. (2001) ist die Dissoziationsneigung von NP geringer einzuschätzen, da der pK_s -Wert von NP weit höher ist als die pK_s -Werte der Testsubstanzen. Dennoch zeigen die Ergebnisse der multiplen linearen Regressionsrechnung in Tabelle 4.7, dass die Sorption von NP durch den pH-Wert beeinflusst wurde.

Durch eine Neugruppierung der Bodenproben anhand ihrer pH-Werte konnte dieser Einfluss genauer untersucht werden. Die Bodenproben wurden in 3 Gruppen unterteilt. Gruppe 1 bestand aus Bodenproben mit $pH < 5,0$; Gruppe 2 wurde aus Bodenproben mit pH-Werten zwischen 5,0 und 6,8 gebildet; die Bodenproben der 3.

Gruppe wiesen pH-Werte zwischen 6,8 und 7,8 auf. Der pH-Bereich der 2. Gruppe entsprach in etwa dem Milieu von Ackerböden. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass auch Böden von Grünland- und Brachflächen sowie Waldböden dieser Gruppe zugeordnet sind. In Abbildung 4.13 sind K_P - und C_{org} -Werte aufgetragen und den 3 Gruppen zugeordnet.

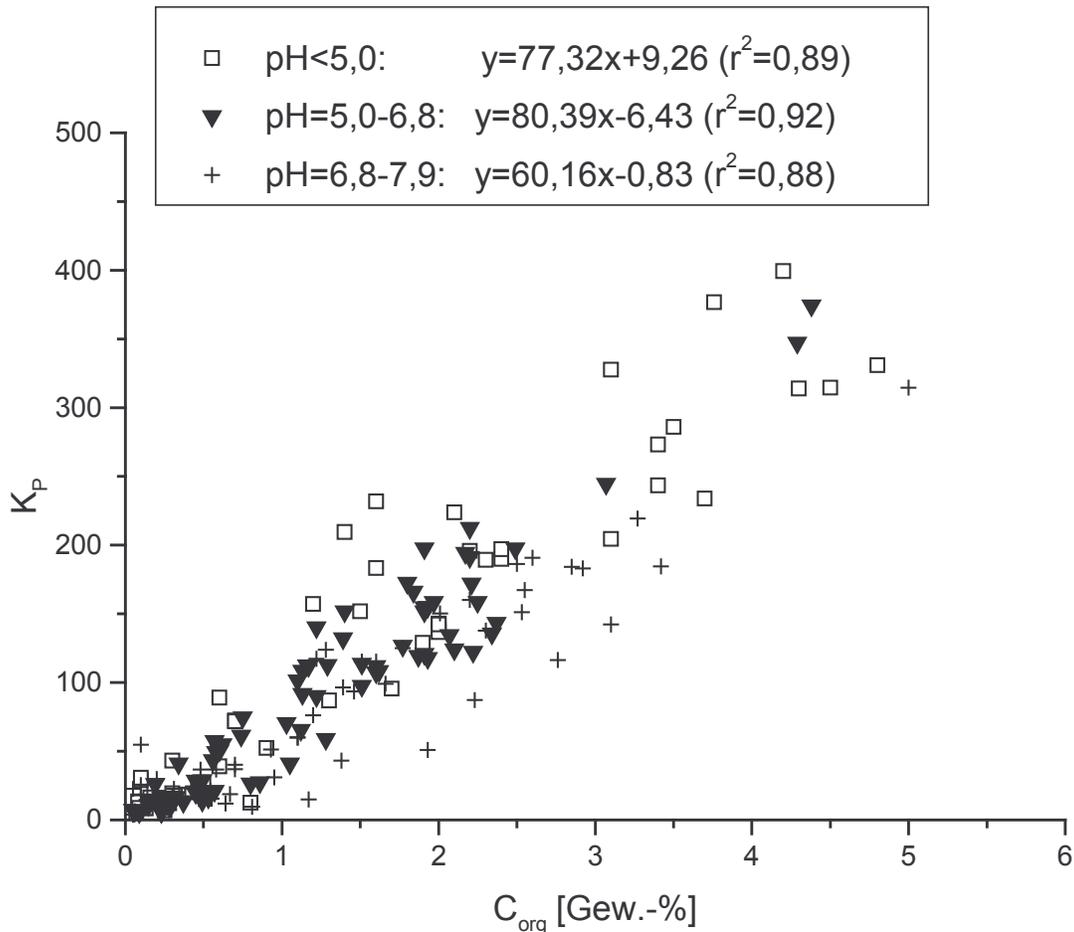


Abbildung 4.13: K_P -Werte in Relation zum Gehalt an organischer Bodenfestsubstanz, nach den pH-Werten der Böden gruppiert.

Die Sorptionskoeffizienten folgen in Abhängigkeit vom C_{org} -Gehalt der Böden aus allen Gruppen einem linearen Trend. Die Steigungen der Graphen zu Gruppe 1 und 2 sind in einer ähnlichen Größenordnung angesiedelt, während für Böden mit neutraler bis schwach alkalischer Bodenreaktion die Steigung geringer ausgeprägt ist. Offenbar sind bereits bei pH 6,8 Bedingungen erreicht, die eine Sorption von NP erschweren. Da der pK_s -Wert den pH-Wert beschreibt, an dem 50 % von NP

dissoziiert vorliegen, ist anzunehmen, dass bereits bei einem neutralen Milieu unter pH 10,7 die Dissoziation einsetzt. Dadurch erhält ein Teil der verfügbaren NP-Menge eine bessere Wasserlöslichkeit. Die Löslichkeitserhöhung wirkt der Sorption entgegen.

Auffallend ist die starke Streuung der K_P -Werte für Böden mit geringen Gehalten an organischem Kohlenstoff, die in Abbildung 4.14 gesondert dargestellt sind.

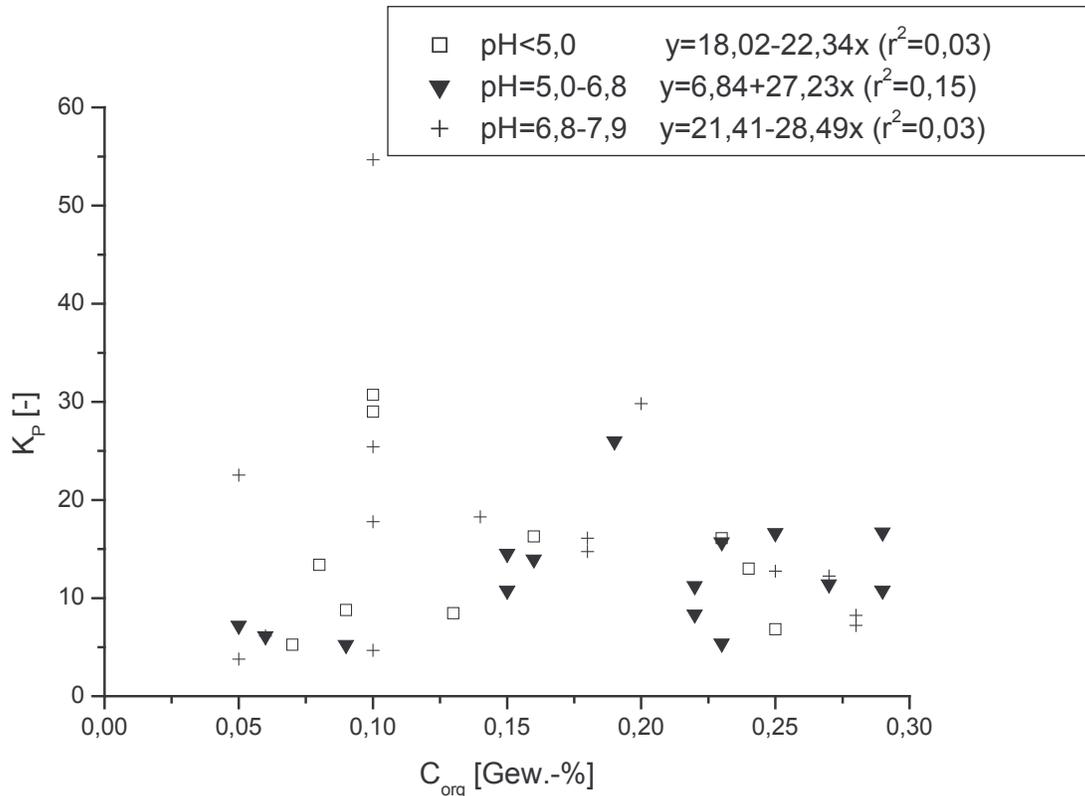


Abbildung 4.14: K_P -Werte für Böden mit geringen Gehalten an organischem Kohlenstoff.

Zwischen K_P und C_{org} war für diesen Fall mit den geringen C_{org} -Werten keine Beziehung festzustellen und die Abschätzung der Sorption von NP wird für diesen Fall erschwert.

Die Koeffizienten für Ton in Tabelle 4.7 zeigen, dass dieser Bodenparameter die Sorption von NP kaum beeinflusst. Die Affinität der Tonminerale ist besonders zu Kationen ausgeprägt. Die Sorption von Anionen an Tonminerale ist unter sauren Bedingungen möglich. Cox et al. (2000) untersuchten die Affinität von 2,4-D, einem

anionischen Herbizid, zu Montmorillonitmineralen. Die Testsubstanz ($pK_s = 2,6$) sorbierte ausschließlich an einem Mineral mit saurem pH. Die Autoren führten aus, dass die Assoziation des dissoziierten 2,4-D-Anions mit freien Wasserstoffionen im sauren Milieu stattfindet, wodurch neutrale Ionen entstehen, die durch Wasserstoffbrückenbildung und hydrophobe Wechselwirkungen an dem Mineral eine Sorption ermöglichen. Bei höheren pH-Werten stoßen sich die negativ geladenen Minerale und die Testsubstanz ab.

Der DOC-Gehalt ging als Messgröße stellvertretend für die gelöste organische Substanz des Bodens in die Regressionsrechnung ein. Bei der Betrachtung der verwendeten Böden war dieser Bodenparameter nur von untergeordneter Bedeutung. In Modell 1 hatte der DOC-Gehalt die geringste Relevanz. Der Ausschluss dieses Parameters veränderte die Modellanpassung nur geringfügig. Höllrigl-Rosta et al. (2003) konnten dieses Ergebnis durch Laborversuche bestätigen. In Batch-Versuchen untersuchten die Autoren den Einfluss von DOM auf die Sorption von NP. Die Sorptions- und Desorptionskoeffizienten von NP wurden durch DOM nicht beeinflusst.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Ausführungen bezüglich der Sorption verschiedener hydrophober Verbindungen. Maxin und Kögel-Knabner (1995) berichteten über einen Einfluss von DOM auf die Sorption von PAKs. Die Autoren postulierten eine starke Assoziation an DOM für penta- und hexazyklische PAKs, wohingegen tri- und tetrazyklische PAKs eine mäßige Affinität zu DOM besitzen. Chiou et al. (1986) zeigten, dass eine Interaktion zwischen DOM und Verbindungen geringer Hydrophobie ($\log P_{OW} < 4$) in einem Boden-Wasser-System mit moderaten DOM-Konzentrationen nicht auftritt. Im Vergleich dazu besitzt NP eine geringere Hydrophobie ($\log P_{OW} = 3,97$) als polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. In den durchgeführten Untersuchungen kam es offenbar nur zu geringen Wechselwirkungen von NP und DOM. Im Allgemeinen besteht das organische Material von Böden zum größten Teil aus der organischen Festsubstanz. Im Vergleich dazu liegen bei den untersuchten Ackerböden die C_{org} und DOC-Gehalte im Mittel bei $10.900 \text{ mg kg}^{-1}$ bzw. $57,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Dieses Verhältnis zeigt, dass DOC hier nur einen Bruchteil der organischen Phase einnimmt und für die Sorption von NP nur eine geringe Bedeutung hat.

Der Ursprung und die Struktur von DOM ist für die Sorption ebenfalls von Relevanz. Raber und Kögel-Knaber (1997) zeigten den Einfluss des Ursprungs von DOM auf die Sorption. Die Neigung von verschiedenen PAKs an DOM zu sorbieren, war je nach DOM-Quelle (Bodenmaterial von Acker- und Waldböden sowie Kompost und Klärschlamm) verschieden. Durch eine Anwendung von organischen Düngern auf Ackerflächen wird die Sorption der organischen Schadstoffe beeinflusst, da der DOC-Gehalt und die DOC-Zusammensetzung drastisch verändert wird. Immobile Schadstoffe können wieder mobilisiert werden.

Yamamoto et al. (2003) untersuchten die Sorption von NP an verschiedenen DOM-Surrogaten in wässrigen Systemen und bestimmten einen $\log K_{OC}$ -Wert über 4. Für die eingesetzten Testmedien zeigten die Autoren, dass der Sorptionskoeffizient für DOM unabhängig von der Hydrophobie von NP ist.

4.3.2 Validierung

In Tabelle 4.7 sind Angaben zum linearen Trend zwischen gemessenen und modellierten K_p -Werten angegeben. Am Beispiel der grafischen Darstellung von modellierten Sorptionskoeffizienten über den gemessenen Werten in Abbildung 4.15 wird die hohe Übereinstimmung der Ergebnisse von Modell 1 mit den realistischen Sorptionswerten deutlich. Im Idealfall beschreibt die Punktwolke einen perfekten linearen Trend mit der Steigung 1, einem Achsenabstand von 0 und einem Bestimmtheitsmaß von 1. Für das Modell 1 nehmen die Steigung b und das Bestimmtheitsmaß r^2 die höchsten Werte ein, während der Achsenabstand a gering ist (s. Tabelle 4.7).

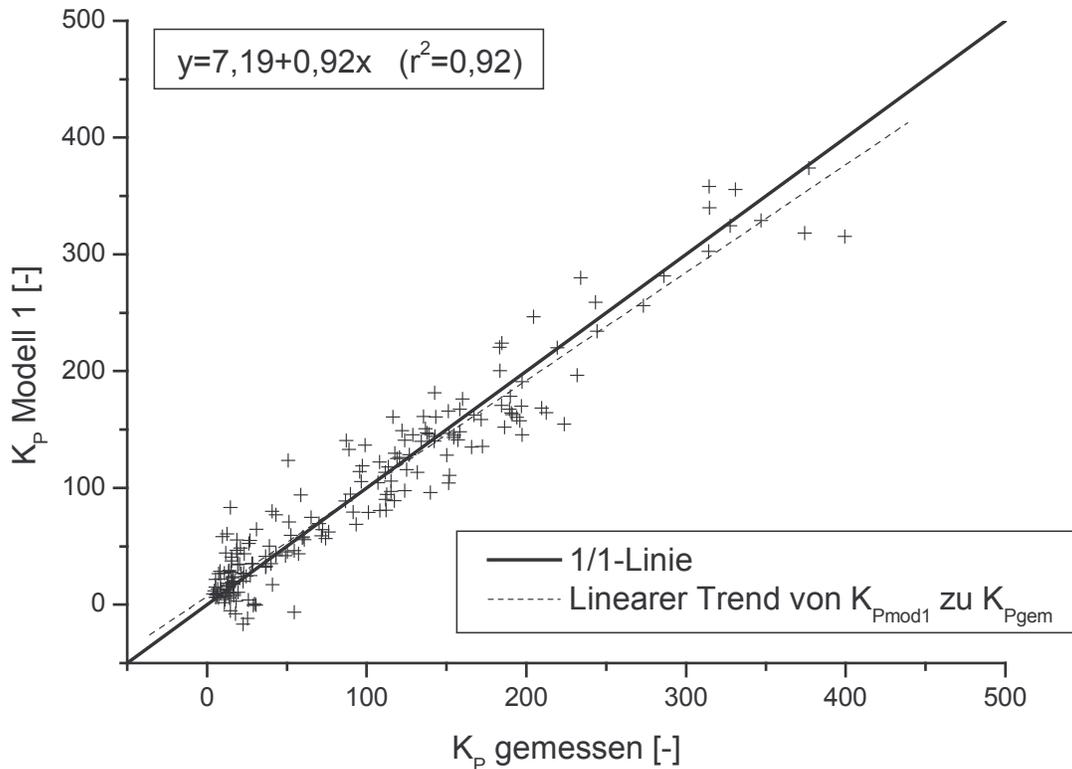


Abbildung 4.15: Nach Modell 1* geschätzte K_p -Werte sowie gemessene K_p -Werte mit Angabe des linearen Trends (* die grafischen Darstellungen der Modelle 2, 3 und 4 sind in Anhang B zusammengestellt).

Gegenüber Modell 1 ist das Modell 5 eine vereinfachte Annäherung der Prognose an die realen Sorptionswerte. In Abbildung 4.16 ist für die Modellierung nach Modell 5 eine größere Abweichung der Punkte von der idealen 1 / 1-Linie festzustellen. Die geringe Steigung, der größere Achsenabstand und das geringe Bestimmtheitsmaß verdeutlichen die geringere Güte des Modells gegenüber dem 1. Modell und weisen auf eine weniger gute Übereinstimmung mit realen Sorptionskoeffizienten hin. Aus dem Vergleich der Abbildungen 4.15 und 4.16 sowie der Ergebnisse der Modellierung in Tabelle 4.7 lässt sich folgern, dass sich die Modellkomplexität auf die Genauigkeit des Modells auswirkt.

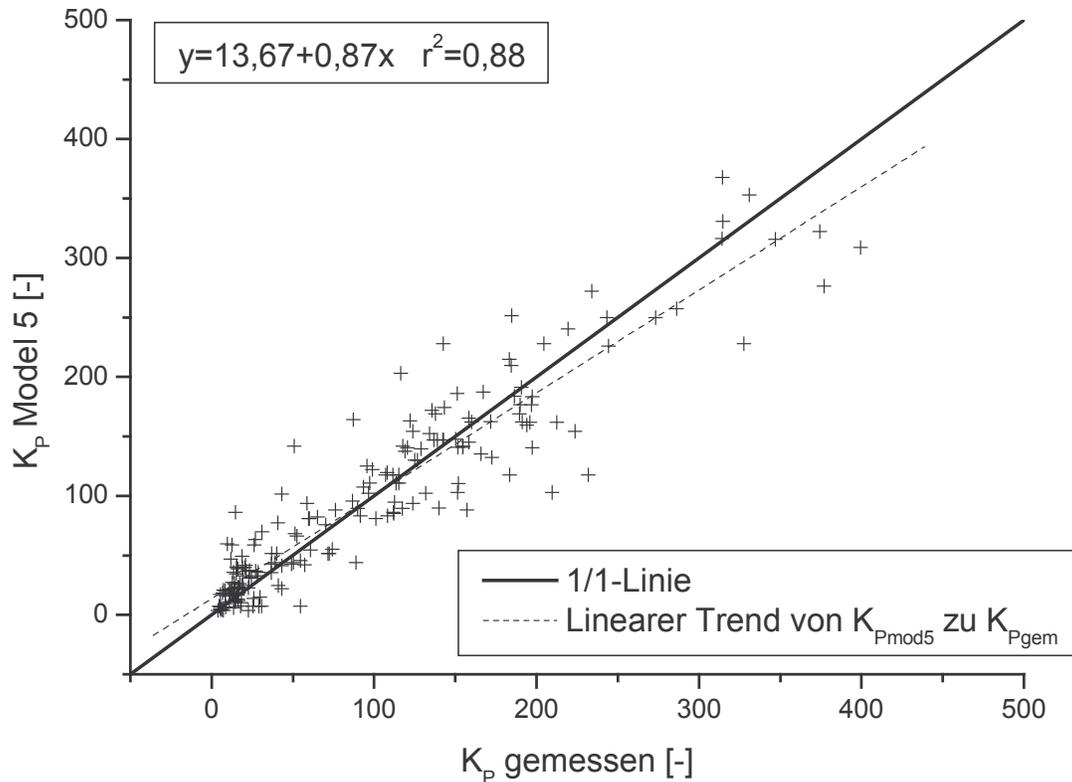


Abbildung 4.16: Nach Modell 5 geschätzte K_p -Werte sowie gemessene K_p -Werte mit Angabe des linearen Trends.

Auffallend ist in Abbildung 4.15 im Bereich von geringen K_p -Werten unter 60, dass die modellierten Sorptionskoeffizienten negative Werte einnehmen. Wie aus Abbildung 4.14 ersichtlich, zeigten die gemessenen K_p -Werte bei Böden mit niedrigem Gehalt an organischem Kohlenstoff eine starke Streuung. Die Vorhersage wird daher aus 2 Gründen unsicher:

1. Im Bereich von geringen C_{org} -Gehalten führt die Bestimmung dieser Größe wegen Messungenauigkeiten zu fehlerhaften Ergebnissen.
2. Die humusarmen Böden zeigen die höhere Relevanz von anderen Sorptionsoberflächen. In der Modellformulierung bekommt der Bodenparameter Ton einen negativen Koeffizienten. Die modellierten K_p -Werte werden bei sehr geringen C_{org} -Gehalten negativ und treffen eine ungenaue Vorhersage der Sorption von NP.

Böden mit C_{org} -Gehalten unter 0,3 Gew.-% müssen daher kritisch angesehen werden. In Abbildung 4.17 sind die nach Modell 3 geschätzten Sorptionskoeffizienten

den gemessenen Werten in einer doppellogarithmierten Darstellung gegenübergestellt.

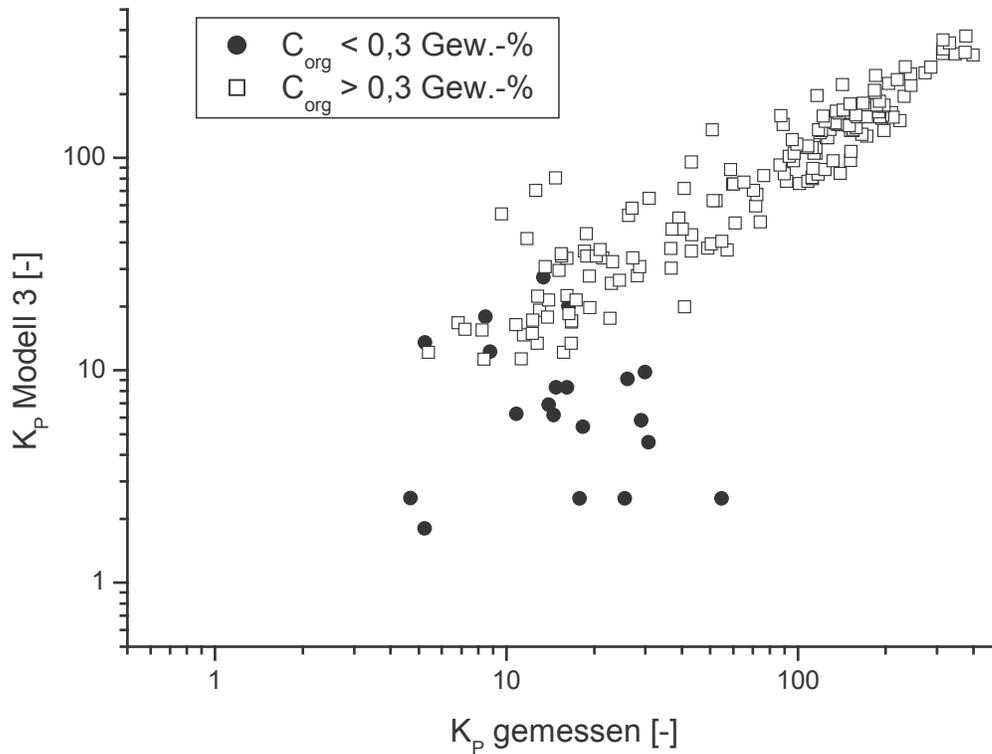


Abbildung 4.17: Nach Modell 3 geschätzte K_p -Werte sowie gemessene K_p -Werte.

Für Böden mit C_{org} -Gehalten über 0,3 Gew.-% ist ein ausgeprägter Trend erkennbar, während bei Böden mit geringen C_{org} -Gehalten kein Zusammenhang erkennbar ist.

Die Ergebnisse der Parametrisierung der Bodendaten von humusarmen Böden sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Tabelle 4.8: Parametrisierungsergebnisse aus Modell 1, 3 und 5 für Böden mit C_{org} -Gehalten über 0,3 Gew.-% (a) bzw. unter 0,3 Gew.-% (b). (Erläuterungen siehe Tabelle 4.7).

Modell	Parameter β_i					MSE
	(standardisierte Parameter β_i^s)					(E)
	$\left[K_P = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot P_i \right]$					
a) $C_{org} > 0,3$ Gew.-% ($n=150$)	β_0	β_{SOC}	β_{H+}	β_{Clay}	β_{DOC}	
Modell 1	1,543	7,356 (0,888)	103.138,5 (0,165)	-0,102 (-0,130)	0,141 (0,075)	662,96 (0,915)
Modell 3	-8,836	7,458 (0,900)	135.380,8 (0,216)			853,10 (0,890)
Modell 5		7,353 (0,971)				1.226,29 (0,842)
b) $C_{org} < 0,3$ Gew.-% ($n=43$)						
Modell 1	11,101	1,518 (0,123)	30.858,8 (0,148)	0,042 (0,408)	-0,146 (-0,367)	73,89 (0,291)
Modell 3	13,483	0,644 (0,052)	33.349,0 (0,160)			101,31 (0,028)
Modell 5		7,285 (0,764)				141,90 (-0,362)

Die Parameter in Tabelle 4.8a sind vergleichbar mit den Werten in Tabelle 4.7. Demgegenüber sind die Parameter für Böden mit geringen C_{org} -Gehalten (Tabelle 4.8b) zu den Parametern aus Tabelle 4.7 und 4.8a nicht vergleichbar. Die Werte für den Effizienzkoeffizienten E weisen auf eine größere Streuung hin. Die mittleren quadratischen Fehler sind wegen der geringen Stichprobenzahl in

Tabelle 4.8b geringer und sind daher als Gütemaß im Vergleich zu Tabelle 4.7 und 4.8a nicht geeignet.

Anhand der Ergebnisse aus der Parametrisierung für humusarme Böden zeigten die Bodenparameter Ton und DOC eine höhere Relevanz für die Sorptionsbeschreibung. Die standardisierten Parameter für C_{org} und pH waren hier geringer als bei der Parametrisierung mit den Daten aller anderen Bodenproben, so dass NP nach den Modellergebnissen primär an Tonminerale und DOC sorbierte. Karickhoff (1984) postulierte für verschiedene organische Verbindungen eine erhöhte Affinität zur Sorption an Tonmineralen für den Fall geringer Gehalte an organischer Bodenfestsubstanz. In Abbildung 4.14 wird deutlich, dass bei geringen C_{org} -Gehalten die Sorptionskoeffizienten kaum mit zunehmenden C_{org} -Gehalten ansteigen. Die Abbildung unterstreicht, dass eine Prognose der Sorption von NP bei Böden mit einem C_{org} -Gehalt von mindestens 0,3 Gew.-% sinnvoll ist. Für humusarme Böden ist die Prognose, wie bereits ausgeführt, fehlerbehaftet.

Der negative Parameter für DOC deutet an, dass die Sorption von NP an DOC der Sorption an die organische Bodenfestsubstanz entgegenwirkt. Raber und Kögel-Knabner (1997) berichteten für PAKs, dass DOC zum Sorptionsantagonist in Böden mit geringen C_{org} -Gehalten wird. Die Bildung von NP-DOC-Komplexen kann möglicherweise zu einer Remobilisierung von sorbierten PAKs führen. Diese Aussagen relativieren sich bei der Betrachtung der hohen Modellgenauigkeit in Tabelle 4.8 (b). Demgegenüber sind die Ergebnisse in Tabelle 4.8 (a) mit denen in Tabelle 4.7 vergleichbar.

Die Durchführung der k -fold Validierung zeigte die gute Validität aller 5 Modelle. Die Validierungsroutine wurde 10 mal durchgeführt, so dass für jedes Modell 10 Effizienzkoeffizienten berechnet wurden. Tabelle 4.9 fasst die Validierungsergebnisse zusammen. Alle Effizienzkoeffizienten sind in Anhang C aufgeführt.

Tabelle 4.9: Statistik der Effizienzkoeffizienten E für alle Modelle auf Grundlage der 193 Böden.

	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5
Mittelwert	0,910	0,910	0,899	0,864	0,865
Median	0,919	0,915	0,901	0,869	0,869
Minimum	0,860	0,856	0,830	0,748	0,749
Maximum	0,961	0,955	0,941	0,917	0,919

In allen Modellen waren die Effizienzkoeffizienten E in 8 oder mehr der 10 Validierungsfälle größer als 0,85. Die vorgestellten Modelle sind damit geeignet, um aus dem vorhandenen Datensatz realistische Prognosen zu stellen.

Die Modellierungsergebnisse zeigen, dass die Güte der Anpassung mit der Modellkomplexität, d.h. mit der Anzahl der berücksichtigten Bodenparameter steigt. Die Modellierung bei der ausschließlichen Berücksichtigung der C_{org} -Daten mit oder ohne Achsenabstand (Modell 4 und 5) erbrachte die höchsten MSE Werte und die geringsten Effizienzkoeffizienten E . Obwohl Modell 1 und 2 die besten Ergebnisse lieferten, sind diese durch die Komplexität der Datengrundlage kritisch zu hinterfragen, da der Mehraufwand zur Bestimmung der Ton- und DOC-Daten nur eine geringfügig erhöhte Modellgüte erbringt. Das Modell 3 erfordert Datenkenntnis von 2 Bodenparametern, die schnell und wenig kostenintensiv bestimmbar sind und reicht für die Vorhersage der Sorption von NP in unterschiedlichen Böden aus.

4.4 Pflanzenversuche

Entgegen der Verfahrensweise in den Kapiteln 4.1 bis 4.3 werden in Kapitel 4.4 zunächst die Ergebnisse dargestellt. Anschließend folgt in Kapitel 4.4.4 die Diskussion der Ergebnisse der Pflanzenversuche.

4.4.1 Offene Gefäßversuche

In den offenen Gefäßversuchen wurden in Plastiktöpfen unter definierten Bedingungen Gerstenkörner in einem Boden-Dünger-Substrat angezogen. Der

Feuchtegehalt wurde konstant gehalten und Feuchtigkeitsverluste durch NP-Lösung ergänzt. Die Beprobung geschah nach zweiwöchiger Versuchsdauer. Exemplarisch werden im Folgenden die Ergebnisse eines Versuchs vorgestellt.

Versuch 260302

In einem Gefäßversuch wurde untersucht, ob das Auftreten von Radioaktivität in den verschiedenen Probenfraktionen vom Zeitpunkt der NP-Applikation abhängt. In der Anordnung dieses Versuchs wurden folgende Varianten angesetzt:

Variante 1: 4 Gefäße mit einer täglichen NP-Dotierung, ($\Sigma 7,08 \times 10^6$ DPM pro Gefäß)

Variante 2: 4 Gefäße mit jeweils zwei NP-Gaben zu Versuchsbeginn und nach sieben Tagen, ($\Sigma 1,51 \times 10^6$ DPM pro Gefäß)

Variante 3: 4 Gefäße mit täglichen NP-Gaben für die ersten sieben Tage des Versuchs, ($\Sigma 4,20 \times 10^6$ DPM pro Gefäß)

Variante 4: 4 Gefäße mit täglichen NP-Gaben in der 2. Versuchswoche, ($\Sigma 3,55 \times 10^6$ DPM pro Gefäß)

Variante 0: 2 Gefäße als undotierte Kontrollproben.

Abbildung 4.18 stellt die Konzentration von Radioaktivität in den Proben der 5 Versuchsvarianten dar. Die Säulen repräsentieren die Mittelwerte aus den vier Wiederholungen. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichungen der Mittelwerte.

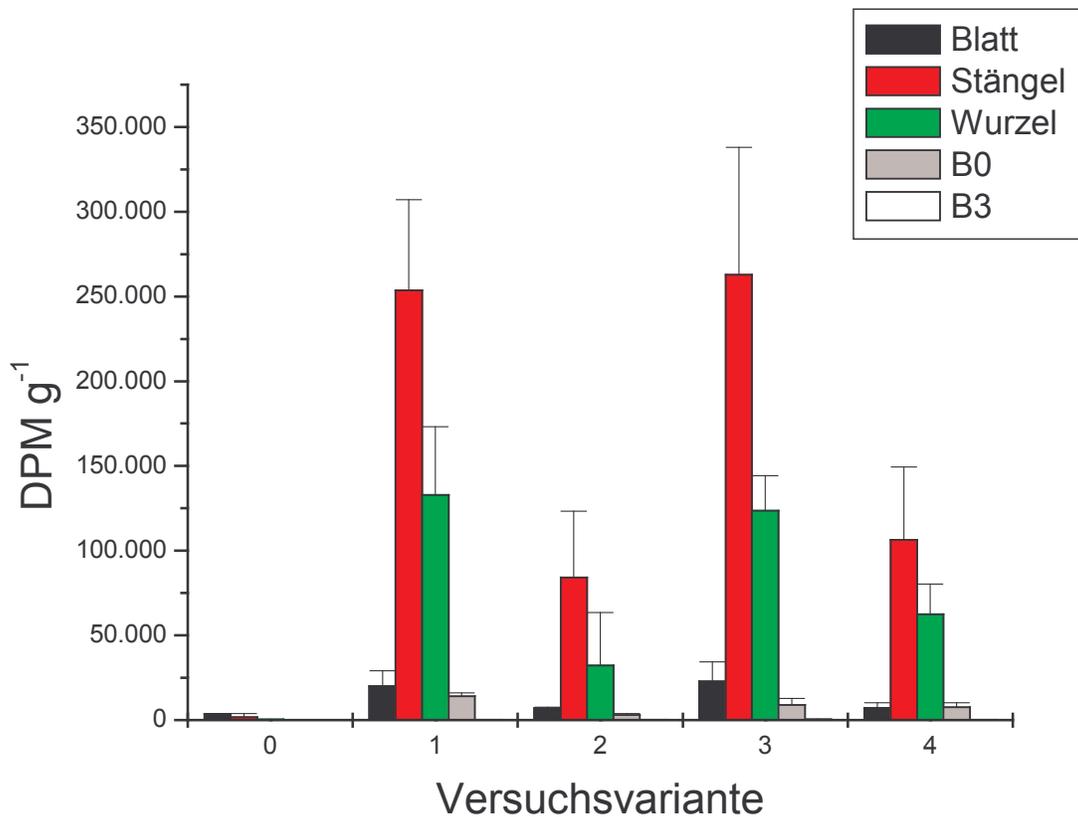


Abbildung 4.18: Konzentrationen der Radioaktivität in den Proben des Versuchs 260302. Variante 0 ohne NP-Dotierung, Variante 1 mit täglicher NP-Dotierung, Variante 2 mit NP-Dotierungen, Variante 4 mit täglicher NP-Dotierung in der ersten Versuchswoche, Variante 3 mit täglicher NP-Dotierung in der zweiten Versuchswoche

Die höchsten Konzentrationen an Radioaktivität fielen auf die Proben Stängel und Wurzel. Die Fraktionen Blatt und obere Bodenschicht enthielten nur geringe Konzentrationen. In der Probe B3 wurde Radioaktivität nur in Spuren nachgewiesen.

Auffallende Unterschiede bestehen zwischen den Versuchsvarianten. Die höchsten Konzentrationen zeigten die Varianten 1 und 3 mit täglichen NP-Gaben über den gesamten Versuchsverlauf beziehungsweise in der ersten Versuchswoche. Die Unterschiede an Radioaktivität waren hier nur geringfügig. In den Varianten 2 und 4 waren die Konzentrationen dagegen niedriger. Der Gefäßversuch mit nur zwei NP-Gaben wies die geringsten Konzentrationen auf. Tabelle 4.10 gibt einen Überblick über die Bilanz der Radioaktivität des Versuchs 260302.

Tabelle 4.10: Bilanz der eingesetzten Aktivität und der Wiederfindung in den Proben des Versuchs 260302

Variante	Eingesetzte Aktivität [DPM]	Wiederfindung [DPM]	%
1	$2,83 \times 10^7$	$1,53 \times 10^7$	54
2	$6,03 \times 10^6$	$3,30 \times 10^6$	55
3	$1,68 \times 10^7$	$9,20 \times 10^7$	55
4	$1,42 \times 10^7$	$8,49 \times 10^7$	60
0	0	$2,77 \times 10^4$	

Die Wiederfindungsraten zwischen 54 und 60 % waren unabhängig von den eingesetzten Aktivitäten. Die Belastung an Radioaktivität der undotierten Kontrollproben war beträchtlich. Der Einfluss von volatilen NP oder seinen Abbauprodukten wirkte sich auf die Kontrollgefäße aus. Eine Kontamination fand über die Raumluft statt.

Die Gesamtgehalte an Radioaktivität in den verschiedenen Proben sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

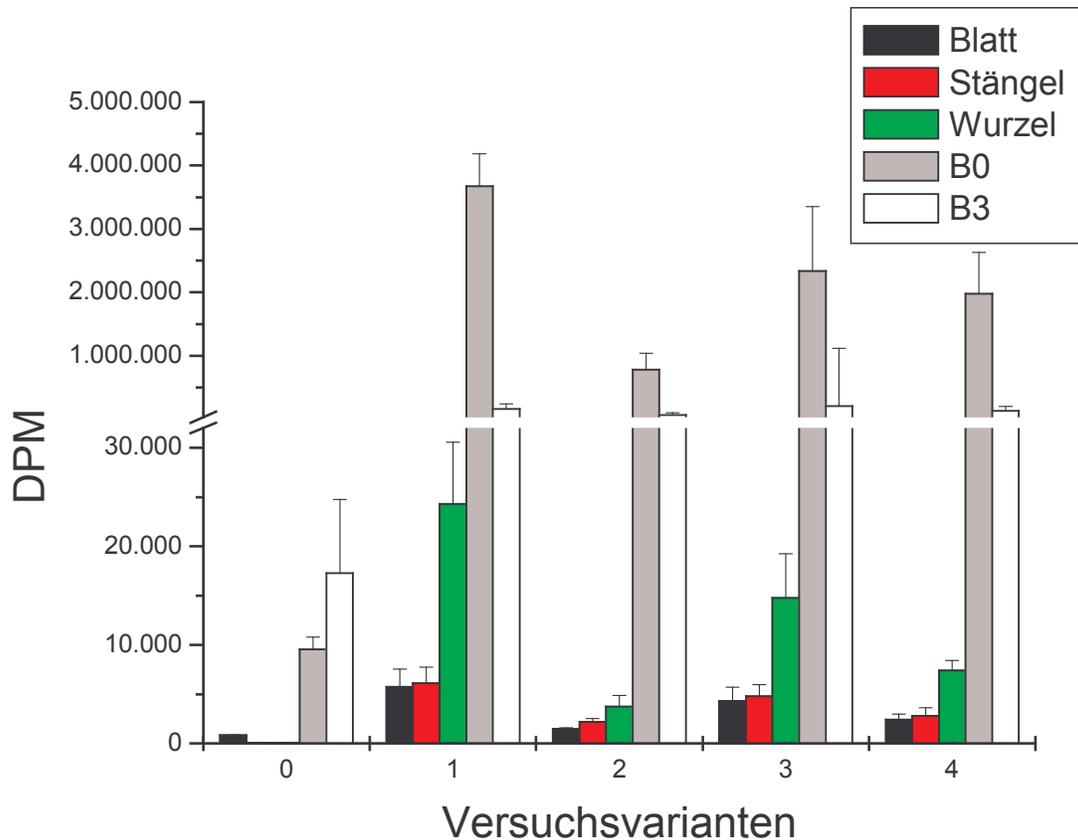


Abbildung 4.19: Gemittelte Gehalte an Radioaktivität in den Proben von Versuch 260302.

Die Gesamtgehalte waren im wesentlichen in den mengenmäßig dominierenden Bodenproben zu finden. Die Wurzeln wiesen gegenüber den anderen Pflanzenproben die höchsten Belastungen auf. Bei den oberirdischen Pflanzenteilen waren dagegen nur geringe Mengen an Radioaktivität festzustellen. Eine Ausnahme von dieser NP-Verteilung stellten die Kontrollproben dar. Hier waren die oberirdischen Pflanzenproben belastet. Bei den Kontrollbodenproben wies das untere Bodensegment höhere NP-Gehalte als die Probe B0 auf. Die Kontamination der Kontrollgefäße durch flüchtiges NP bewirkt offenbar eine homogenere Verteilung von Radioaktivität im Boden als bei den Varianten mit einer NP-Kontamination des Bodens.

Einen visuellen Eindruck über die Verteilung der Radioaktivität in der Pflanze gibt Abbildung 4.20. Die Abbildung ist das Ergebnis einer digitalen Bearbeitung einer Aufnahme von zwei Pflanzen aus der Versuchsvariante 1 im Phosphorimager. Die

Phosphorimagerscreens wurden über 23 h durch die zwei Einzelpflanzen bestrahlt und anschließend ausgewertet.

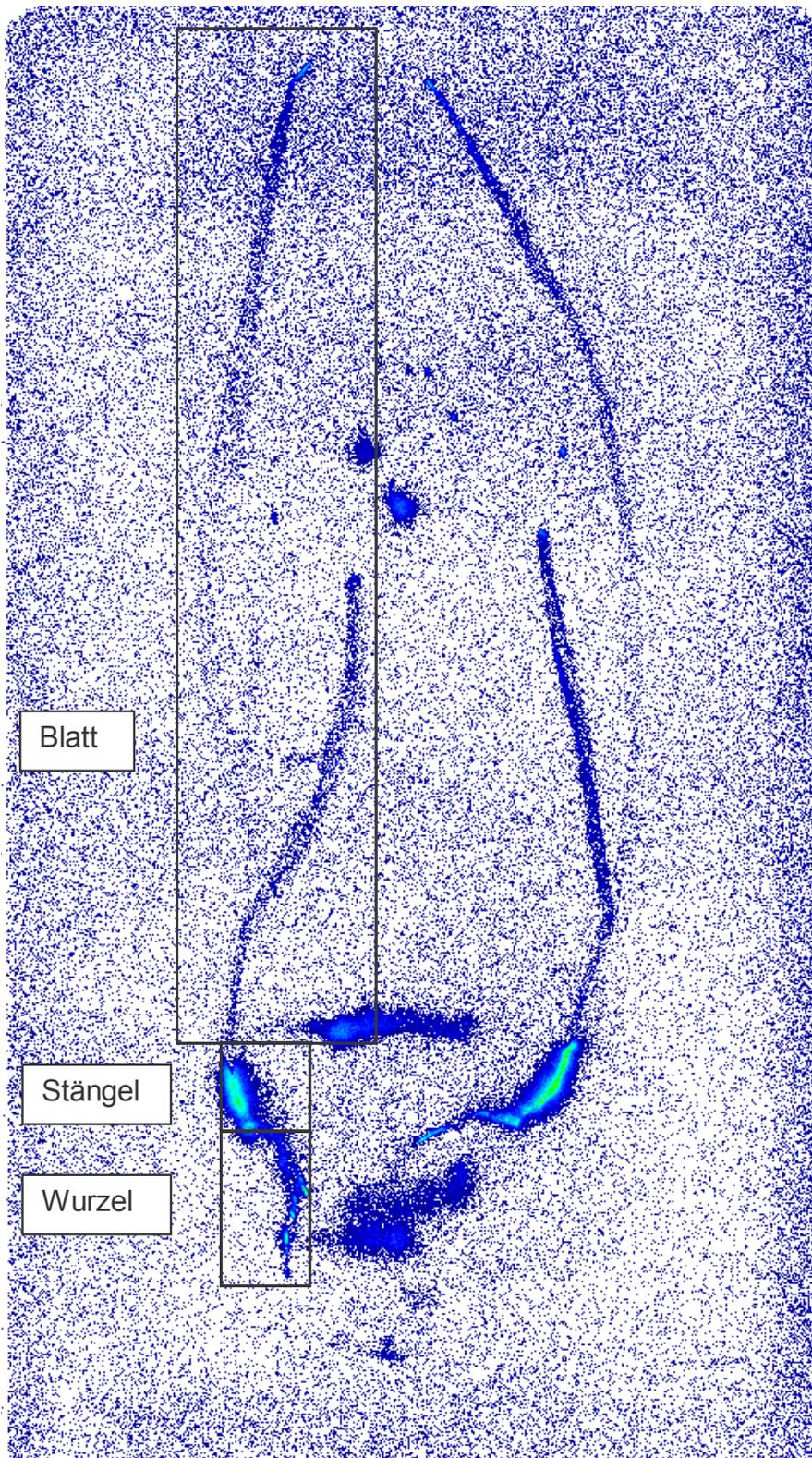


Abbildung 4.20: Phosphorimageraufnahme von zwei Pflanzen der Versuchsvariante 1 des Versuchs 260302

Die markierten Bereiche kennzeichnen die unterschiedlichen Pflanzenproben, zwischen denen nach der Segmentierung der Einzelpflanzen differenziert wurde. Hohen Belastungen an Radioaktivität sind bei dem Stängel und der Wurzel erkennbar. Die Blattprobe war nach diesem visuellen Eindruck gering belastet. Diese Aufnahme bestätigt die bereits vorgestellten Konzentrationen der Radioaktivität in den Pflanzenproben. Die deutlich geschwärzten Flecke, die in Abbildung 4.20 zwischen den beiden Einzelpflanzen erkennbar sind, wurden durch Verunreinigungen der Phosphorimagerscreens verursacht.

4.4.2. Geschlossene Gefäßversuche

Die Bilanzierung der eingesetzten Aktivität im System Boden-Luft-Pflanze wurde mit Hilfe der geschlossenen Pflanzenversuche möglich. Der Versuchsaufbau ermöglichte die Lokalisierung von Strahlung in den Pflanzenkompartimenten Wurzel und oberirdischer Pflanzenteil, in den Bodenfraktionen, die in 2 oder 3 Segmenten gewonnen wurden, sowie der Exsikkatorluft mittels der angeschlossenen Gaswaschflaschen, die eine Differenzierung von radioaktiven Stoffen in der Luft zwischen dem gasförmigen ^{14}C -markiertem NP und ^{14}C -markiertem $^{14}\text{CO}_2$ erlaubten. Alle Einzelpflanzen eines Exsikkatorversuchs wurden in den 3 Probengruppen Blatt, Stängel und Wurzel zusammengefasst und im Oximaten analysiert. Die Beprobung der Sorbentien in den Gaswaschflaschen erfolgte an mehreren Zeitpunkten innerhalb des 14-tägigen Versuchs. Durch neue Pflanzenlampen wurden Gefäße mit 10000 Lux in einer Beleuchtungsperiode von 8:00 bis 22:00 belichtet. Wegen der starken Wärmeentwicklung wurden 2 Lampen im stündlichen Wechsel angeschaltet. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der geschlossenen Gefäßversuche diskutiert.

4.4.2.1 Verbleib von NP nach der Applikation auf den Boden

In Abbildung 4.21 ist stellvertretend für alle Versuche mit der NP-Dotierung des Bodens eine Darstellung von radioaktiven Spuren in den verschiedenen Proben zusammengefasst.

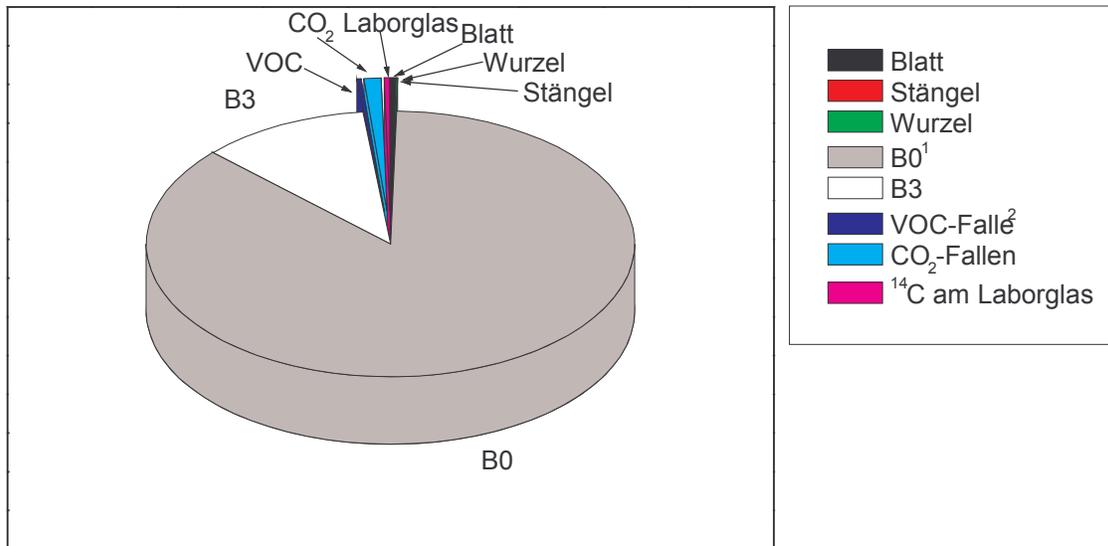


Abbildung 4.21: Anteile der wiedergefundenen Radioaktivität in den verschiedenen Probenkompartimenten eines geschlossenen Boden-Pflanze-Versuchs am Beispiel des Versuchs 260303B. (¹ B0 entspricht dem Bodensegment mit 0-3 cm Bodentiefe, B3 umfasst das Bodensegment mit einer Tiefe über 3 cm; ² die Spuren in den Gasfallen wurden als Summen dargestellt.)

Nahezu 98 % der eingesetzten Radioaktivität befand sich bei Versuchsende im Bodenmaterial. In der oberen Bodenschicht ist der Hauptanteil der NP-Spuren zu finden. Spuren von NP fanden sich in den Pflanzenproben, am Laborglas sowie in den Gasfallen. In Abbildung 4.22 sind die letztgenannten Proben einzeln aufgeführt.

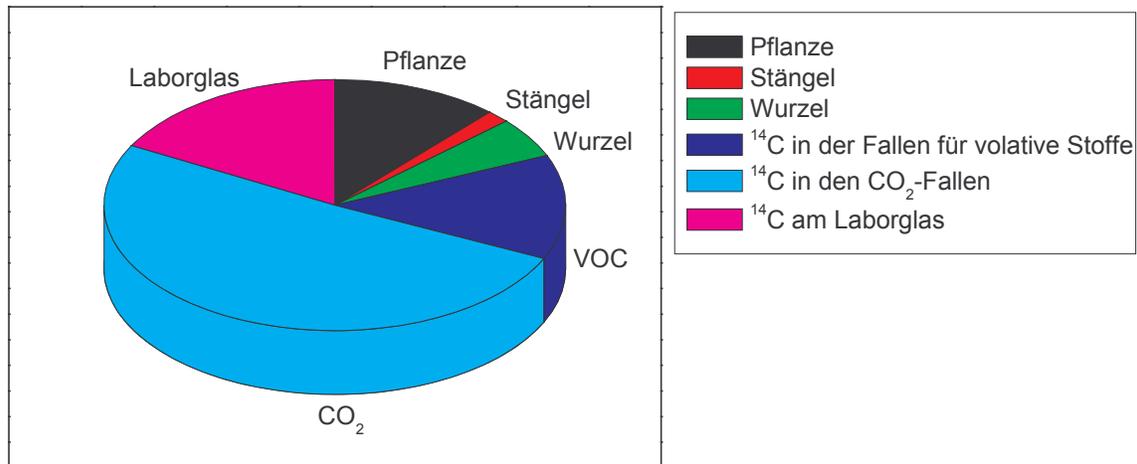


Abbildung 4.22: Anteile an der wiedergefundenen Radioaktivität in den verschiedenen Probenkompartimenten eines geschlossenen Boden-Pflanze-Versuchs ohne Bodenproben am Beispiel des Versuchs 260303B. (* die Spuren in den Gasfallen wurden als Summen dargestellt.)

Aus der Abbildung 4.22 wird deutlich, dass die Belastung der Pflanzenproben als gering einzustufen ist. Ebenso ist die Wiederfindung von Radioaktivität am Laborglas sowie als gasförmiges NP gering einzuschätzen. Im Vergleich dazu deutet die Wiederfindung von $^{14}\text{CO}_2$ in den CO_2 -Fallen an, dass ein NP-Abbau im Boden innerhalb der Versuchszeit eingesetzt hat.

Die Bilanzierung zeigt, dass die eingesetzte Radioaktivität bei Versuchsende nahezu vollständig am Bodenmaterial des obersten Bodensegments sorbiert vorlag. Die anderen Proben waren nur gering belastet. Die Aussagen aus dieser Bilanzierung relativieren sich bei der Betrachtung der Massen der jeweiligen Proben. Da in dem behandelten Exsikkator-testsystem der Boden die auf die Masse bezogene größte Matrix darstellt, sind Aussagen über die Verteilung der Radioaktivität nur über die Konzentration in den verschiedenen Proben möglich. Tabelle 4.11 gibt einen Überblick über das Volumen bzw. die Masse der Proben des Versuchsbeispiels.

Tabelle 4.11: Volumen und Massen der Proben aus dem Versuch 260303B.

Probenmatrix	Volumen [mL] bzw. Masse [g]	Gewichtungsfaktor
Boden 0-3 cm (B0)	1500 g TS	1
Boden über 3 cm Bodentiefe (B3)	3000 g TS	2
Blatt	0,4 g TS	$2,7 \times 10^{-4}$
Stängel	0,05 g TS	$3,3 \times 10^{-5}$
Wurzel	0,15 g TS	$1,0 \times 10^{-4}$
Reagenz in VOC-Fallen	784 mL	0,52
Reagenz in CO ₂ -Fallen	1378 mL	0,92
Reagenz zum Spülen vom Laborglas	345 mL	0,23

Betrachtet man die Gewichtungsfaktoren, die das Volumen bzw. die Masse der jeweiligen Probe auf die Masse der mengenmäßig dominierenden Bodenprobe B0 normiert, so werden die unterschiedlichen Mächtigkeiten der Proben deutlich. Anhand der absoluten Gehalte an Radioaktivität ist die Verteilung in den verschiedenen Proben erkennbar, jedoch ermöglicht die Betrachtung der relativen Gehalte erst die Verteilungsdynamik zu studieren. Die relativen Anteile für das Exsikkatorexperiment 260303B wurden in Abbildung 4.23 für die Boden- und Pflanzenproben berechnet.

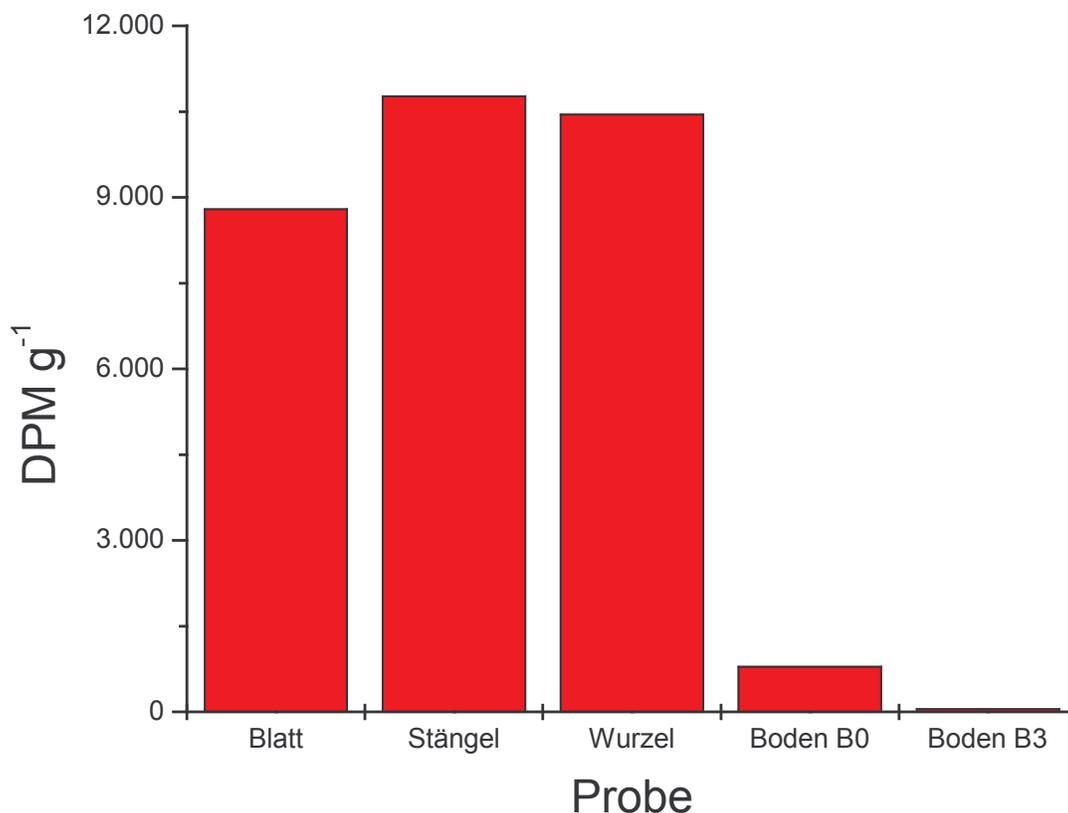


Abbildung 4.23: Konzentration an Radioaktivität in den Boden- und Pflanzenproben in DPM g⁻¹ im Experiment 260303B

Deutlich ist die Aufkonzentrierung von Radioaktivität in den Pflanzen erkennbar. Das Blatt wies eine leicht geringere Konzentration als der Stängel und die Wurzel auf. Ausgehend von einer NP-Aufnahme in die Wurzel ist die gleichmäßige Verteilung der Radioaktivität in die Pflanze zu erwarten. Die Spuren in den VOC-Fallen zeigten bereits, dass die Volatilität der Substanz die Stoffaufnahme an den oberirdischen Pflanzenkompartimenten ermöglicht. Diese These wird durch die Ergebnisse nicht bestätigt, da eine erhöhte Konzentration gegenüber der Pflanzenwurzel am Blatt nicht zu beobachten war (siehe Abbildung 4.23).

Die gasförmigen NP-Verluste sowie das Auftreten von ¹⁴CO₂ im System sind als Summe in Abbildung 4.22 dargestellt. In der zeitlichen Auflösung (Abbildung 4.24) wird deutlich, dass Radioaktivität in der Gasphase einem ansteigenden Trend folgt und kurz nach Versuchsbeginn einsetzt. Der Abbau von NP ist durch das Auftreten

von $^{14}\text{CO}_2$ gekennzeichnet und beginnt ebenfalls schon kurz nach Beginn des Versuchs. Der Abbau von NP stieg während des Versuchs an.

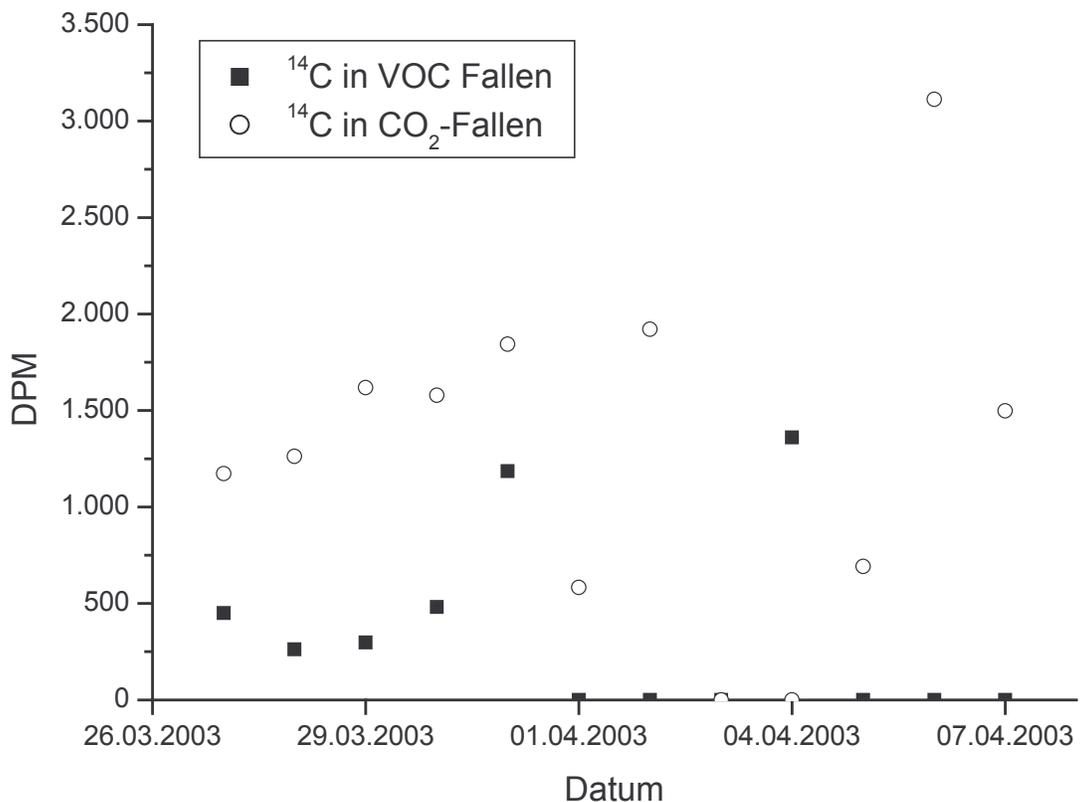


Abbildung 4.24: Radioaktivität in den VOC- und CO_2 -Gasfallen des Experiments 260303B

In Abbildung 4.21 wurde bereits deutlich, dass der größte Anteil der eingesetzten Radioaktivität hauptsächlich im Boden verblieb. Das Auftreten von NP am Laborglas sowie in den VOC-Fallen zeigt die Volatilität der Substanz. Der Abbau von NP wurde durch das Auftreten von $^{14}\text{CO}_2$ in den CO_2 -Fallen erkennbar. In allen Pflanzenteilen war Radioaktivität nachweisbar. Gegenüber B0 war die Konzentration an Radioaktivität in den Pflanzenproben um das 11- bis 13-fache erhöht.

Die Ergebnisse aller Wiederholungen dieses Versuchstyp sind in Anhang D dargestellt.

4.4.2.2 Verbleib von NP nach Bereitstellung als wässrige Lösung im geschlossenen Versuchssystem

In der Abbildung 4.25 sind analog zu Abbildung 4.21 die Gehalte an wiedergefundener Radioaktivität in den verschiedenen Kompartimenten des Versuchssystems dargestellt, bei dem NP dem System nicht durch die Dotierung des Bodens, sondern durch die Bereitstellung von NP in einem Glasschälchen dotiert wurde, das in den Boden einbracht war. Der Boden wurde hier mit Aqua dest. angefeuchtet. Durch diese Versuchsanordnung sollte eine Aufnahme von NP durch die Pflanzenwurzel unterbunden werden. Gleichzeitig war die Verflüchtung der Testsubstanz aus der wässrigen Lösung ermöglicht, so dass eine Kontamination der Pflanzen primär aus der Exsikkatoratmosphäre stattfand.

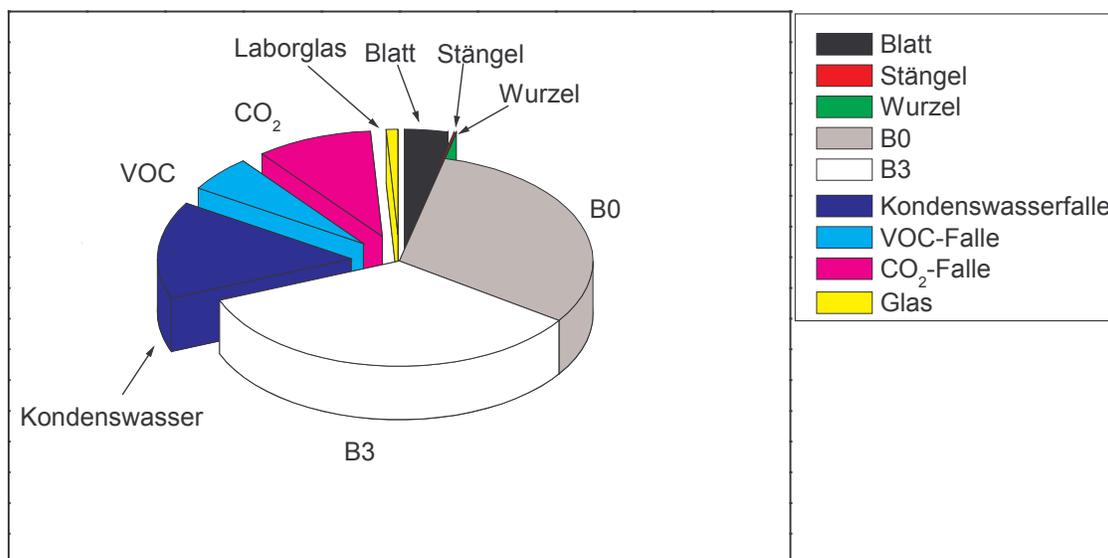


Abbildung 4.25: ¹⁴C-Gehalte in den verschiedenen Probenkompartimenten eines geschlossenen Boden-Pflanze-Versuchs am Beispiel des Versuchs 070503C. (¹ B0 entspricht dem Bodensegment mit 0-1 cm Bodentiefe, B1 umfasst das Bodensegment 1-3 cm, B3 repräsentiert das Bodensegment mit einer Tiefe über 3cm; ² die Spuren in den Gasfallen wurden als Summen dargestellt.)

In diesem Experiment wurde der Boden in 3 Segmente unterteilt und beprobt (0-1 cm, 1-3 cm, über 3 cm Bodentiefe). In der ersten Gasfalle wurde Kondenswasser

gesammelt. Die VOC- und die CO₂-Fallen waren daran anschließend installiert, so dass auf die leere Falle an Position 3 verzichtet wurde.

Im Boden fanden sich in der Summe 65 % der eingesetzten Radioaktivität wieder. Auffallend ist die Befruchtung des unteren Bodensegments.

In den Blattproben wurden 3,6 % der eingesetzten Radioaktivität wiedergefunden. In den nachfolgenden VOC- und CO₂-Fallen befanden sich mit 5,5 % und 9,7 % weniger Radioaktivität als in der Kondenswasserfalle. Nur geringe ¹⁴C-Spuren waren an den Glasoberflächen zu finden. Gegenüber dem 1. Versuchsansatz sind in den Gasfallen etwa um das 10-fache der wiedergefundenen ¹⁴C-Mengen festgestellt worden. Die Betonung der gasförmigen ¹⁴C-Wiederfindung konnte im Falle der Pflanzenproben ebenfalls festgestellt werden.

Der Vergleich der Konzentrationen der Radioaktivität in den Pflanzen- und Bodenproben verdeutlicht, dass die beiden Versuchsansätze zu unterschiedlichen Ergebnissen geführt haben. Abbildung 4.26 gibt für den Versuch 070503C die Konzentrationen in Pflanzen- und Bodenproben an. Gegenüber den oberirdischen Pflanzenteilen sind die Wurzeln kaum belastet gewesen. Diese Art der NP-Applikation hat nur zu einer geringen Konzentration von Radioaktivität im Boden geführt.

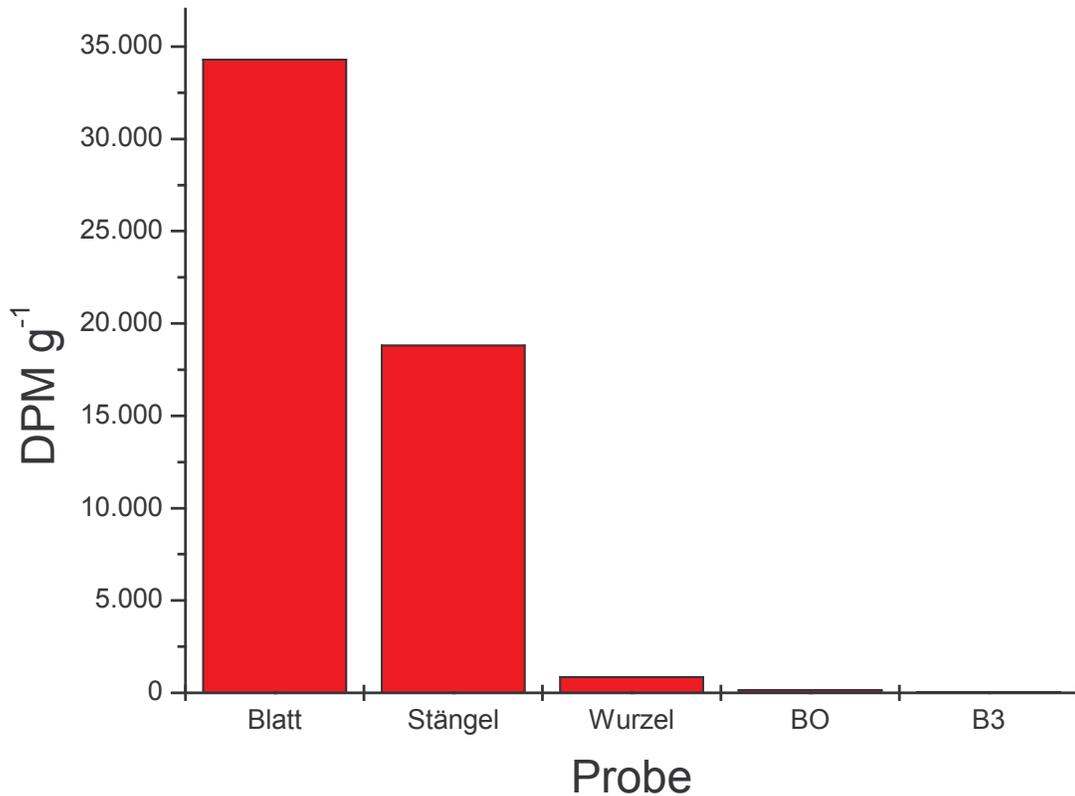


Abbildung 4.26: Konzentrationen der Radioaktivität in den Boden- und den Pflanzenproben in DPM g⁻¹ im Experiment 070503C.

Die Einträge an Radioaktivität in der Kondenswasserfalle sowie in den Gasfallen sind in Abbildung 4.27 über den gesamten Versuchsverlauf dargestellt. Auffallend sind die hohen Frachten in allen 3 Proben zu Beginn des Versuchs. In der Kondenswasserfalle war die Radioaktivität am höchsten. Gegenüber dem 1. Versuchsansatz war die Bildung von radioaktivem CO₂ nicht durch einen ansteigenden Trend gekennzeichnet.

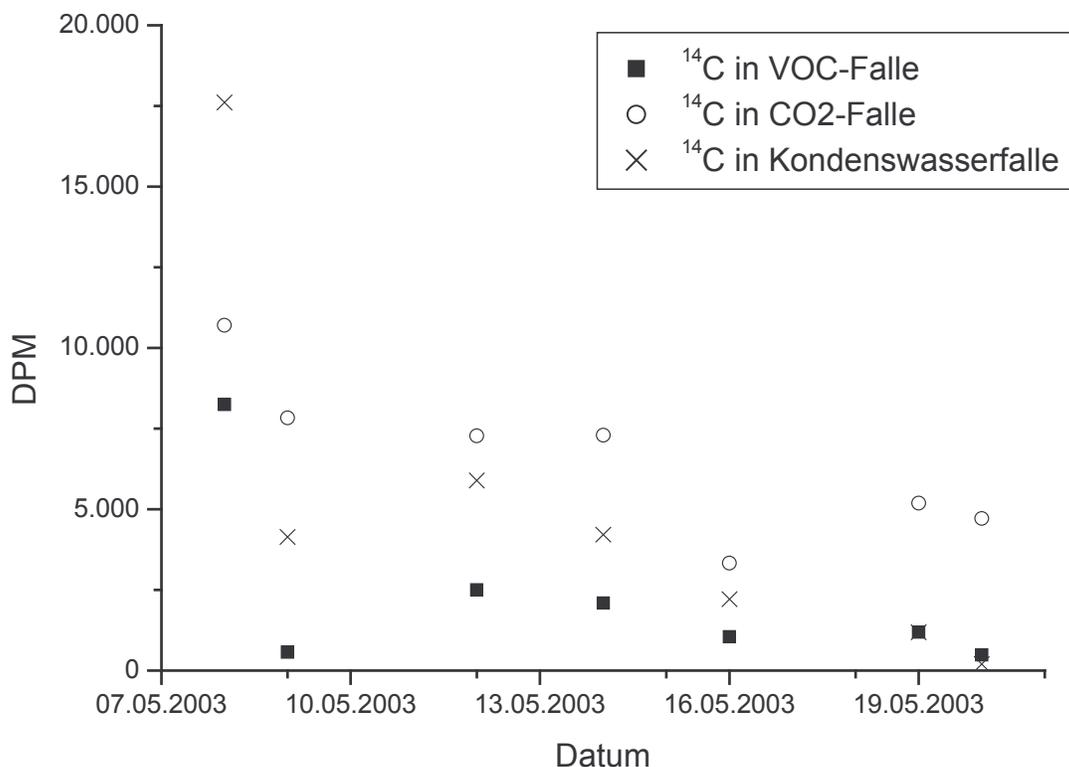


Abbildung 4.27: Radioaktivität in der Kondenswasserfalle sowie den VOC- und CO₂-Gasfallen des Experiments 070503C

Die geringen Konzentrationen von ^{14}C im Boden und in der Pflanzenwurzel sprechen für eine Aufnahme der Pflanze durch die Atmosphäre des Systems. Die Wiederfindung der eingesetzten Radioaktivität in den Gasfallen ist ebenfalls ein wichtiger Hinweis der NP-Verflüchtigung.

Die Erkenntnisse der beiden Versuchsvarianten zeigen, dass sich NP je nach Applikation unterschiedlich im System Boden-Luft-Pflanzen verhält. Nach der NP-Applikation auf den Boden bleibt die Substanz zum Großteil in dieser Matrix. Die Pflanzenwurzeln sind nach 14 Tagen mit NP kontaminiert, gleiches gilt für die Pflanzenprobe *Stängel*.

4.4.3 Versuchsvariante mit vorher inkubiertem Boden

In einer weiteren Versuchsvariante wurde der Boden mit NP dotiert. Nach einer zweiwöchigen Inkubationszeit erfolgte die Aussaat. Nach weiteren zwei Wochen

wurde der Versuch beendet und die Proben analysiert. Abbildung 4.28 stellt die ^{14}C -Gehalte nach dem vierwöchigen Versuch dar.

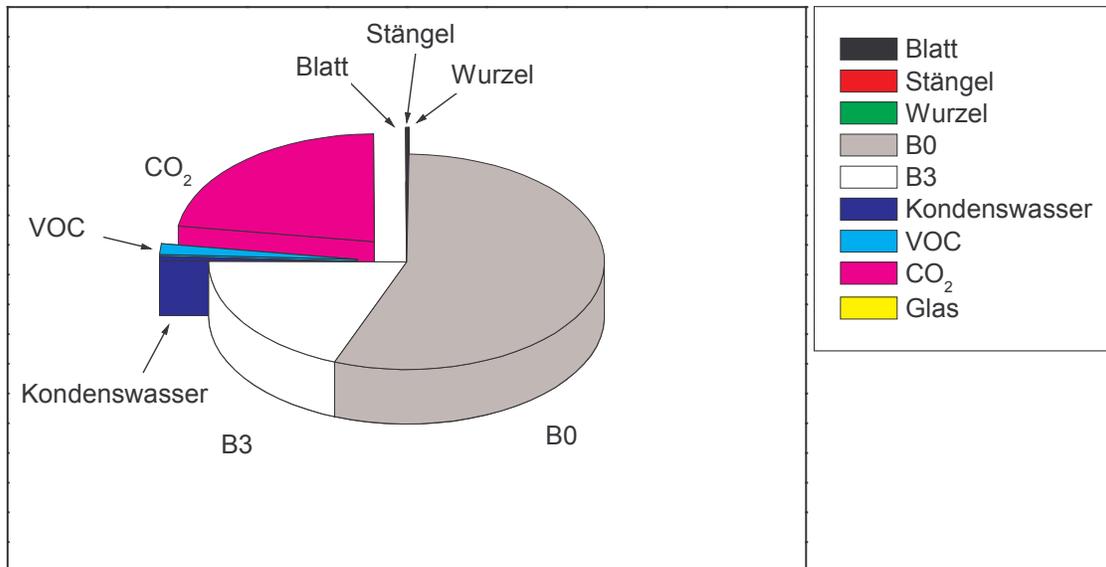


Abbildung 4.28: ^{14}C -Gehalte in den Proben von Versuch 280503

Gegenüber dem Versuch der NP-Applikation des Bodens ohne Inkubationszeit waren die Bodenproben B0 deutlich geringer mit ^{14}C belastet. Demgegenüber wies die Bodenprobe B3 mehr Radioaktivität NP auf. Herausragend sind die Verluste von Radioaktivität als CO_2 . Die Inkubation des Bodens hatte einen beträchtlichen NP-Abbau zur Folge. Demgegenüber waren das Auftreten von Radioaktivität im Kondenswasser und in den VOC-Fallen relativ gering. In den Pflanzenproben waren die Gehalte an ^{14}C gering. Dabei zeigte das Blatt die höchsten Gehalte. Stängel und Wurzel waren geringer belastet.

Das Auftreten von CO_2 als Produkt des NP-Abbaus im Boden ist in Abbildung 4.29 dargestellt.

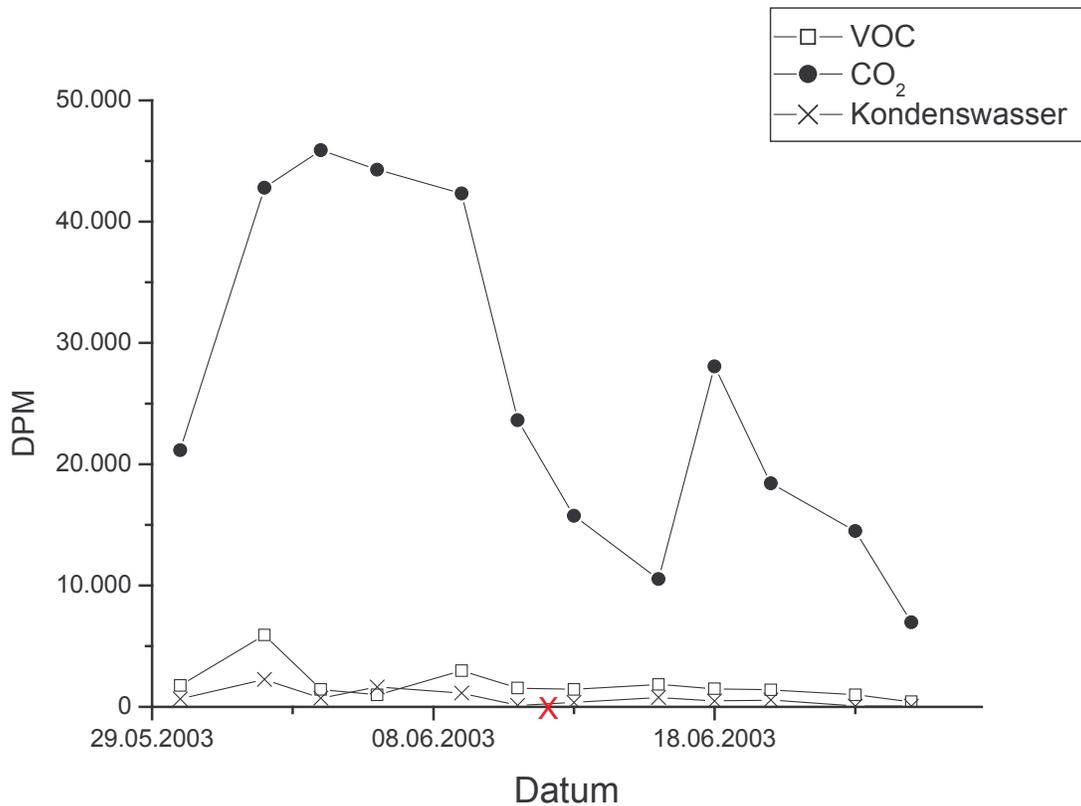


Abbildung 4.29: Radioaktive Spuren in der Kondenswasserfalle und den Gasfallen während der vierwöchigen Versuchsdauer von Versuch 280503.

Im Versuchsverlauf ist die $^{14}\text{CO}_2$ -Entwicklung durch 2 Phasen gekennzeichnet. Von Versuchsbeginn an wurden zunächst hohe CO_2 -Mengen eingefangen. Kurz vor der Aussaat sanken die täglichen $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen ab. Nach der Aussaat, bei der eine Bodenlockerung vorgenommen wurde, stiegen die täglichen $^{14}\text{CO}_2$ -Gehalte erneut an. Dabei waren die höchsten Werte in dieser zweiten Phase niedriger als in der Phase vor der Aussaat. Die NP-Gehalte in der Kondenswasserfalle und den VOC-Fallen wiesen eine ähnliche Tendenz auf. Jedoch sind die absoluten Gehalte deutlich geringer als bei den CO_2 -Fallen.

Abbildung 4.30 fasst die Konzentrationen der Radioaktivität in Pflanzen- und Bodenproben zusammen. Bei der Betrachtung ist erneut die Aufkonzentrierung von ^{14}C in der Pflanze aus dem Boden erkennbar.

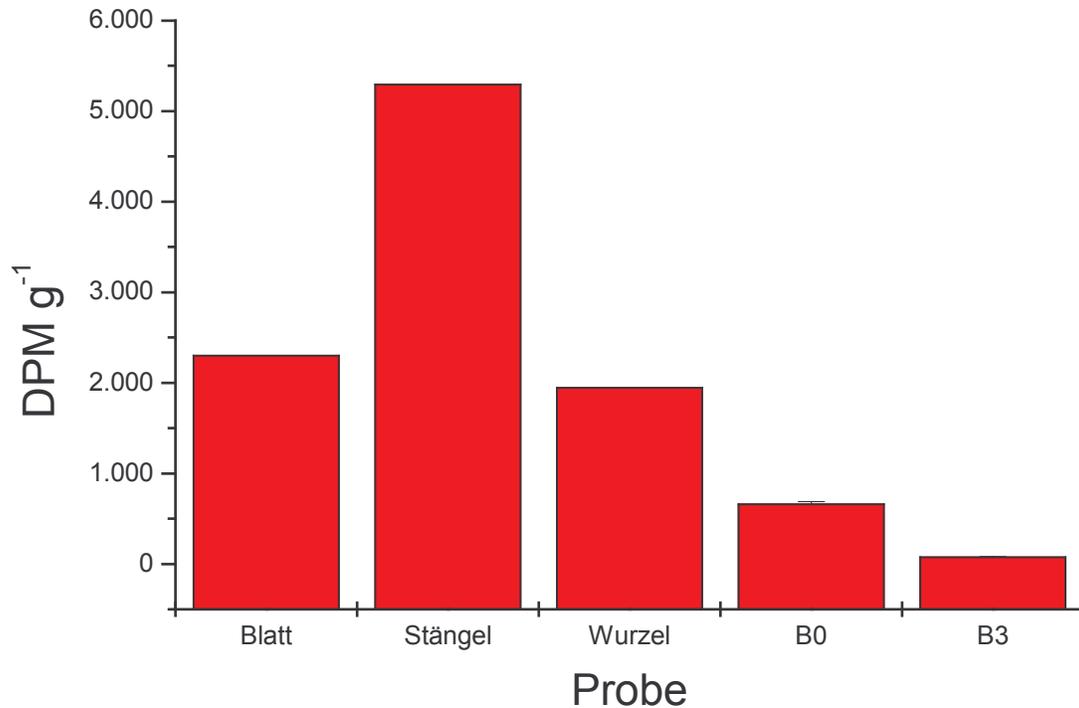


Abbildung 4.30: ¹⁴C-Konzentrationen des Versuchs 280503 mit NP-inkubiertem Boden

Die Aufkonzentrierung der Radioaktivität in die Pflanze ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie in Versuch 260303 (vergleiche Kapitel 4.4.1). Ein weiterer Unterschied ist die hohe Konzentration im Stängel. Die Wurzelaufnahme ist im Vergleich zum Versuch 280503 geringer einzuschätzen. Die Pflanzenprobe verfügte über ähnlich hohe ¹⁴C-Konzentrationen wie die Wurzel.

Die Ergebnisse aller Wiederholungen dieses Versuchstyp sind in Anhang D dargestellt.

4.4.4 Diskussion

In den offenen Gefäßversuchen wurde die Affinität von NP zu den Pflanzen deutlich. Für die Pflanzenproben konnte eine Anreicherung von Radioaktivität festgestellt werden. Alle drei Pflanzenproben wiesen höhere Konzentrationen als der zuvor dotierte Boden auf. Besonders die Wurzel und der Stängel waren belastet. Der Boden konnte dennoch eine Filterwirkung entfalten, da nach der Dotierung der Gefäße mit NP das untere Bodensegment eine geringere Konzentration an

Radioaktivität aufwies als das obere Bodensegment. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den verschiedenen Versuchsvarianten resultierten aus den eingesetzten NP-Mengen. Die Gesamtgehalte an Radioaktivität wurde durch die Wahl des Zeitpunkts der NP-Dotierung des Bodens nicht beeinflusst. Im Versuchverlauf entstanden NP-Verluste durch die Verflüchtigung der Substanz. Volatiles NP konnte in die Kontrollen gelangen und dort einzelne Proben verunreinigen.

In den geschlossenen Gefäßversuchen wurde die Aufkonzentrierung von NP in die Pflanzen nach einer Dotierung des Bodens bestätigt. In diesen Versuchen konnten die NP-Verluste durch NP-Verflüchtigungen, durch Metabolismus und durch die Sorption an Laborgegenstände in den geschlossenen Systemen aufgezeigt werden. Gegenüber den Bodenproben waren die Konzentrationen an Radioaktivität in den Pflanzenproben um ein Vielfaches höher. Die höchsten Konzentrationen wiesen der Stängel und die Wurzel auf. In den Blättern waren die Konzentrationen geringer. Insgesamt konnte bei diesem Versuch eine deutliche Anreicherung an Radioaktivität in die Pflanzen festgestellt werden. In der Summe waren in dem geschlossenen Versuchssystem die ^{14}C -Gehalte in den Pflanzenproben niedrig. Die höchsten Gehalte waren in der Bodenprobe B0 zu verzeichnen. In den geschlossenen Gefäßversuchen konnte nach der NP-Dotierung des Boden ebenfalls festgestellt werden, dass eine gleichmäßige Verteilung von ^{14}C im Bodenmaterial des Versuchs nicht stattfand. Die untere Bodenschicht wies geringere ^{14}C -Gehalte auf als das obere Bodensegment. In den Gasproben konnten geringe Gehalte an volatilem NP sowie radioaktives Kohlendioxid gemessen werden. Letzteres ist ein Indiz für den metabolischen Abbau von NP mit einer Ringspaltung.

Die geschlossenen Gefäßversuche ohne NP-Dotierung des Bodens wiesen auf Grund der Bereitstellung einer wässrigen NP-Lösung zur Verflüchtigung der Testsubstanz eine gänzlich andere Verteilung der Radioaktivität auf. In dieser Versuchsvariante unterschieden sich die Konzentrationen in Pflanzen- und Bodenproben deutlich von den Konzentrationen im Versuch mit NP-Dotierung des Bodens. Die Pflanze wies gegenüber dem Boden eine um zwei Größenordnungen erhöhte Konzentration auf. Die Stängelprobe war ebenfalls belastet. Die Wurzelprobe wies eine geringe Aufkonzentrierung auf, die aus den geringen ^{14}C -Konzentrationen im Boden resultierte. Infolge der geringen Kontamination mit volatilem NP waren im Boden nur geringe ^{14}C -Gehalte zu verzeichnen. Im Vergleich zum ersten Versuchsansatz wurden im unteren Bodensegment höhere Gehalte als im oberen

Bodensegment festgestellt. Flüchtliges NP konnte in der Kondenswasserfalle und den Gasfallen festgestellt werden. Radioaktives CO₂ wurde gegenüber dem ersten geschlossenen Versuchsansatz vermehrt eingefangen.

Im geschlossenen Versuch mit zuvor inkubiertem Boden waren die ¹⁴C-Konzentrationen der Pflanzen gegenüber dem Boden erhöht. Gegenüber dem ersten Versuchsansatz führte die Dotierung des Bodens zu hohen Verlusten der eingesetzten Radioaktivität durch ¹⁴CO₂. Die Konzentrationen waren bei den Stängelproben der Pflanzen besonders hoch. Generell war die Aufkonzentrierung von Radioaktivität in den Pflanzenproben gegenüber dem Boden nicht so stark ausgeprägt wie beim ersten Versuchsansatz mit Bodendotierung.

Ye et al. (1991) untersuchten die Pflanzenaufnahme von PCBs durch Gerste. Bei diesen Stoffen handelt es sich um eine heterogene Stoffgruppe, bei der - vereinfacht dargestellt - mit zunehmender Anzahl der Chloratome der Kongenere deren Flüchtigkeit geringer ausgeprägt ist und die Lipophilie zunimmt. Die Autoren konnten in einem viermonatigen Versuch eine Aufnahme von PCBs aus zuvor kontaminiertem Boden feststellen. Dabei wiesen die Blätter und der Stängel hohe Konzentrationen auf. Die Wurzeln waren kaum durch PCBs kontaminiert. Es konnte nachgewiesen werden, dass zwischen dem Dampfdruck und der Konzentrationen der einzelnen Kongenere in den Gerstenblättern ein starker Zusammenhang besteht. In dieser Studie dominierte der atmosphärische Eintragungspfad die Kontamination von Gerste in PCB-haltigen Böden.

Die Pflanzenaufnahme einiger organischer Chemikalien untersuchten Topp et al. (1986) an Gerste und Kresse. Die Autoren stellten Zusammenhänge zwischen den chemischen Eigenschaften der Testsubstanzen und der Art der Pflanzenaufnahme dar. Wurzelaukonzentrierungsfaktoren (*root concentration factors- RCF*) der Gerste korrelierten mit der Lipophilie der Testsubstanzen und waren um so geringer, je größer der K_{OC}-Wert der Substanz war. Bezüglich der Blattaufnahme war ein Zusammenhang mit der Flüchtigkeit der Testsubstanzen zu sehen. Die Autoren führen aus, dass die gemachten Aussagen für Gerste nicht ohne weiteres für ölhaltige Nutzpflanzen wie Kresse und Karotte gelten, da bei den genannten Pflanzen für lipophile Stoffe andere Aufnahmemechanismen bedeutsam sind.

Über das Verhalten von PAKs in Böden nach Klärschlammapplikation berichteten Wild und Jones (1992). In den Untersuchungen wurde die Wurzelrinde, das

Wurzeln und die Karottenblätter beprobt. Bei Versuchsende wurden niedermolekulare PAKs in der Wurzelrinde gefunden. Das Wurzelinnere blieb frei von klärschlammbürtigen PAKs. Die Karottenblätter wiesen deutlich höhere PAK-Konzentrationen auf als die Wurzelrinde. Die Autoren führen dies auf atmosphärische Einträge zurück, so dass demgegenüber der landwirtschaftlichen Klärschlammausbringung als PAK-Quelle nahezu keine Bedeutung zukommt. Samsøe-Petersen et al. (2002) konnten in Versuchen zur Pflanzenaufnahme von PAKs nur geringe Aufnahmeleistungen verzeichnen. Die Autoren problematisierten die Verschmutzung von Salat- und Gemüsepflanzen mit kontaminierten, PAK-haltigen Bodenpartikeln. Es bestand nur ein schwacher Zusammenhang zwischen den PAK-Konzentrationen im Boden und in den Pflanzen.

Die Pflanzenaufnahme und Translokation des Pestizids Chlordan stand im Fokus der Arbeiten von Mattina et al. (2000) anhand von Experimenten mit verschiedenen Gemüsepflanzen. Die Pflanzenaufnahme wurde dabei hinsichtlich der Kontamination von essbaren Pflanzenteilen der verschiedenen Nutzpflanzen betrachtet. Dabei wurden zum Beispiel Kartoffeln und Karotten sowie Salat und Tomaten verwendet, bei denen einerseits die unterirdischen und andererseits die oberirdischen Pflanzenteile vom Menschen konsumiert wurden. Chlordan zeichnet sich durch eine geringere Volatilität (Dampfdruck bei 0,061 Pa) und höhere Lipophilie ($\log P_{OW} = 6$) gegenüber NP aus. Im Feldversuch wurde eine Parzelle bearbeitet, die in den 1960er Jahren mit hohen Chlordanmengen behandelt wurde. Somit war die Testsubstanz einer langen Alterungsperiode ausgesetzt. Die Testsubstanz wurde in dem Wurzelgewebe von Kartoffeln, Karotten und Rüben gefunden. Hier waren die Konzentrationen in der Schale der Wurzeln und der Knollen um eine Größenordnung höher als im Wurzelinneren. In anderen Nutzpflanzen wie Spinat, Kopfsalat und Zucchini wurde die Testsubstanz in den essbaren, oberirdischen Pflanzenteilen gefunden. Generell wurden in dem kontaminierten Bodenmaterial und den Pflanzenwurzeln die höchsten Konzentrationen festgestellt. In weiteren Experimenten konnte die Affinität von Chlordan an Wurzeln und Stängeln der Testpflanzen gezeigt werden. Die Früchte und Blätter wiesen nur Spuren von Chlordan auf. Bei Zucchini wurden in allen Pflanzenteilen, insbesondere in der Frucht, Chlordan gefunden.

In einer weiteren Studie derselben Arbeitsgruppe stellten Lee et al. (2003) in Experimenten zur Untersuchung der Aufnahme von Chlordan den atmosphärischen

Eintragungspfad des Boden-Wurzel-Pfad gegenüber. Der Zusammensetzung von Chlordan kam besondere Bedeutung zu, da es sich um ein technisches Gemisch aus 147 Einzelkomponenten handelt. In der Studie fanden die häufigsten Vertreter Verwendung, die zum Teil als chirale Moleküle enantiomerspezifisch betrachtet wurden. Ein Versuch wurde in Gewächshäusern durchgeführt, in denen unterschiedliche Chlordankonzentrationen in der Luft vorlagen. Bei einer Versuchsvariante mit hohen Luft-Konzentrationen war eine Kontaminierung der Zucchiniblätter festzustellen. In der Variante mit geringen Chlordankonzentrationen in der Luft waren primär die Wurzeln der Zucchinestpflanzen kontaminiert. Bei einem weiteren Versuch mit einer Chlordandotierung des Bodens sind in Abhängigkeit von der eingesetzten Chlordanmenge unterschiedliche Mengen in den Testpflanzen gefunden worden. Dabei wiesen die Wurzeln und die Stängel die höchsten Konzentrationen auf, die weit über der Chlordankonzentration des Bodens lagen.

Die vorgestellten Ergebnisse mit Chlordan zeigen eine ähnliche Charakteristik wie das Verhalten von NP in einem System Boden-Bodenlösung-Luft-Pflanze. Die lipophile Substanz Chlordan zeigte eine Affinität zur Pflanzenwurzel und konnte in Spuren in den oberirdischen Pflanzenteilen sowohl von Zucchini als auch anderen Nutzpflanzen gefunden werden. Des Weiteren zeigten die Autoren, dass der atmosphärische Eintragungspfad ebenso bedeutsam ist.

Die Pflanzenaufnahme von radioaktiv markiertem 4-n-Nonylphenol untersuchten Bokern et al. (1998) an intakten Pflanzen. Die Autoren fanden nach dreiwöchiger Versuchsdauer radioaktive Rückstände hauptsächlich in der Wurzel und Spuren im Stängel. Im Boden wurden etwa 60 % der eingesetzten Aktivität wiedergefunden. Etwa 30 % der Aktivität waren in Form von $^{14}\text{CO}_2$ ermittelt worden, so dass die absolute NP-Menge in den Pflanzen nur 1,5 % der eingesetzten Aktivität ausmachte. Die Autoren extrahierten NP aus den Pflanzenkompartimenten mit einem polaren (Methanol/Wasser) und einem mäßig polaren (Dichlormethan) Lösemittel. Auf Grund der geringen Ausbeuten wurden über 60 % der in den Pflanzen gefundenen NP-Menge als nicht-extrahierbare Rückstände bezeichnet.

Diese Ergebnisse lassen sich mit den vorgestellten Ergebnissen bedingt vergleichen. Die Versuchsbedingungen sind wegen der Wahl der eingesetzten Pflanzen und des experimentellen Layouts nur bedingt zu vergleichen. Des Weiteren wurde in der Studie von Bokern et al. (1998) zur NP-Forschung das lineare Isomer des

Nonylphenols verwendet. Dabei handelt es sich um ein Isomer, das im technischen Gemisch und in der Umwelt kaum vorkommt und das sich durch andere physikalische Eigenschaften von den vielfältig verzweigten Isomeren unterscheidet.

Die systemische Schadstoffaufnahme durch Pflanzenwurzeln wird durch deren Struktur kontrolliert. Enstone et al. (2003) stellten die Funktionen der Wurzelendodermis und –exodermis zusammen. In Abbildung 4.31 ist ein Wurzelquerschnitt schematisch dargestellt. Nach dem oberen Teil der Abbildung 4.31 (A) können apoplastische Ionen die Epidermis und den Kortex erreichen. Durch die Casparistreifen in der Endodermis (schwarz markiert) ist der Weg in die Leitbündel für diese Ionen versperrt. An einer gereiften Wurzel sind in der Exodermis ebenfalls Casparistreifen ausgebildet (unterer Teil der Abbildung 4.31 (D)). Hier ist der apoplastische Transport bereits vor dem Kortex durch die Casparistreifen der Exodermis blockiert. Die Casparistreifen in der Endodermis und der Exodermis dienen als Barriere für den uneingeschränkten Transfer von apoplastischen Stoffen in den Zentralzylinder der Pflanze. Gleichzeitig wird der Rückfluss von Ionen, die symplastisch in den Zentralzylinder gelangen und anschließend in den Apoplast freigesetzt werden, durch Casparistreifen unterbunden.

Schreiber et al. (1999) beschrieben die Funktion und Zusammensetzung von apoplastischen Barrieren in verschiedenen monocotylen und dicotylen Pflanzen. Je nach der Entwicklungsstufe der Endodermis und Exodermis ändert sich das Verhältnis zwischen Lignin, Suberin sowie Proteinen und Kohlenwasserstoffen, aus denen die Casparistreifen und Suberinlamellen gebildet werden. Die Barrieren stellen kein absolutes Hindernis dar, jedoch sind sie wirksam gegen den apoplastischen Wasser- und Stofftransport und wurden ferner als wirksamer Schutz gegen Pathogene diskutiert. Die Barrieren sind aus lipophilen Stoffen gebildet. Eine Sorption von lipophilen Stoffen ist an diese Barrieren denkbar.

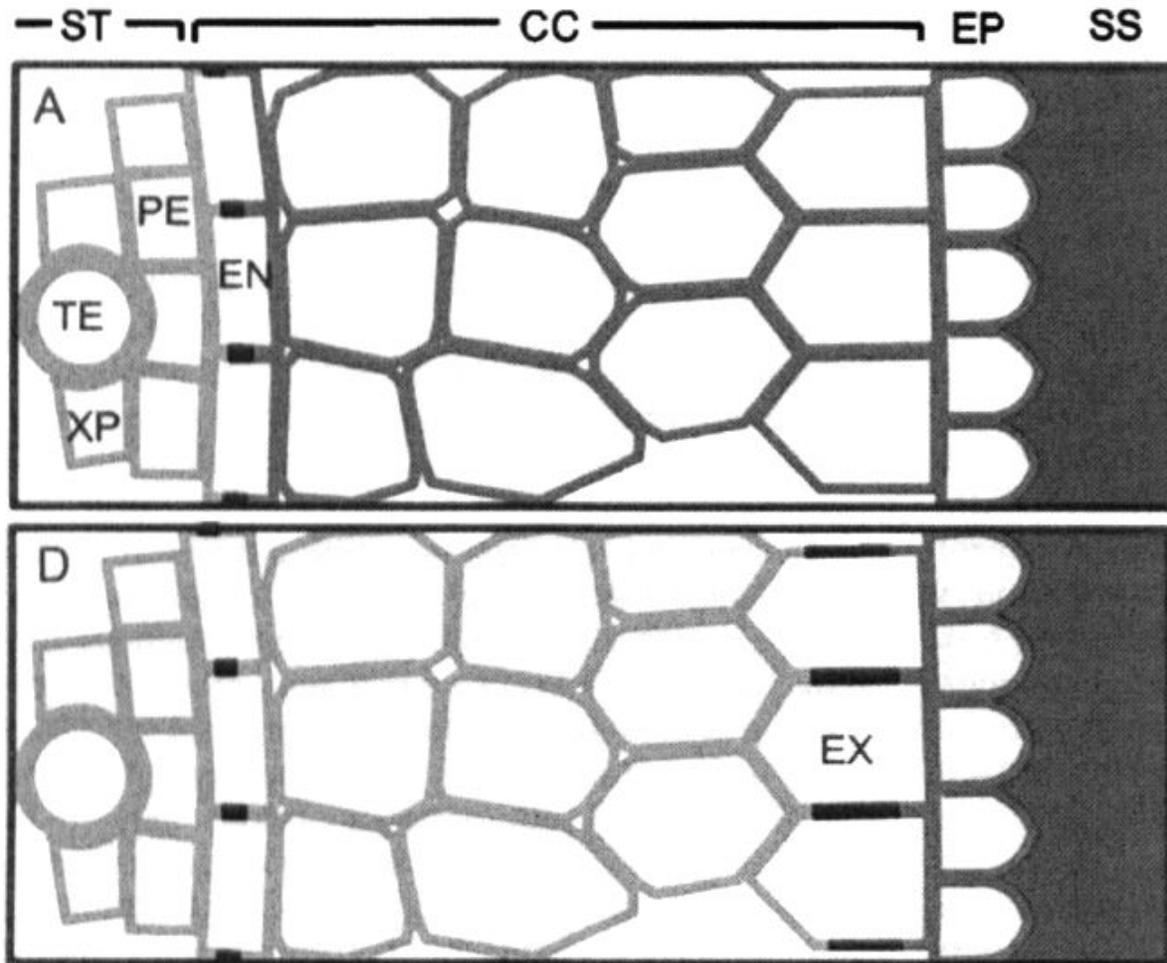


Abbildung 4.31: Schematischer Wurzelquerschnitt: (A) Wurzel mit ausgereifter Endodermis und unvollständiger Exodermis, (D) Wurzel mit ausgereifter Endodermis und Exodermis (nach Enstone et al., 2003, verändert).

(ST: Leitbündel (*stele*); CC: Kortex (*central cortex*); EP: Epidermis; SS Bodenlösung (*soil solution*); TE: Gefäß (*tracheary element*); XE: Xylem; PC: Pericycle; EN: Endodermis; EX: Exodermis)

Die Aufnahme von Nonylphenol durch das Wurzelgewebe ist durch die aufgezeigte Tendenz der Substanz, die Wasserphase zugunsten einer organischen oder lipophilen Phase zu verlassen, erklärbar. Diese Tendenz konnte sowohl im Labormaßstab durch die Experimente zur Ermittlung des P_{ow} -Wertes, durch die gute Korrelation von NP-Sorption und organischer Bodensubstanz und durch die hohe Affinität von NP zur Pflanzenmatrix gegenüber dem Boden gezeigt werden. In weiteren Labortests konnte aufgezeigt werden, dass Nonylphenol in einer wässrigen Phase bereits Wechselwirkungen mit dem Glasmaterial von Laborgeräten eingeht. Beschichtetes (silanisiertes) Laborglas wurde trotz einer sorptionsarmen Oberfläche

ebenfalls von Nonylphenol besetzt. Abbildung 4.32 stellt die Ergebnisse von Batchversuchen mit verschiedenen Laborgläsern zusammen.

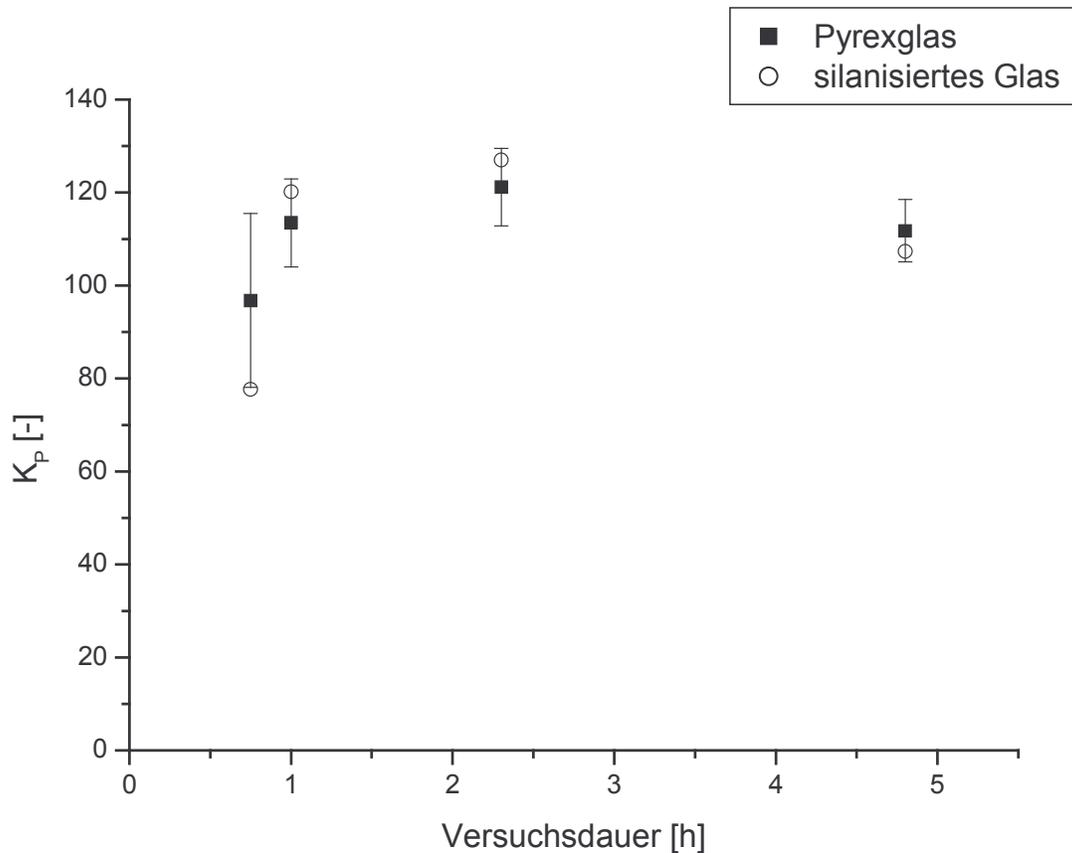


Abbildung 4.32: K_p -Werte bei Versuchen zur Sorptionskinetik – Vergleich zwischen den standardmäßig eingesetzten Pyrexgläsern und silanisierten Gläsern. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar (n=2).

Aus den Ergebnissen werden keine großen Unterschiede zwischen den K_p -Werten bei Verwendung unterschiedlicher Gläser deutlich, die in den kinetischen Sorptionsversuchen verwendet wurden. Offensichtlich beeinflusst die Glassorption trotz der unterschiedlichen Glasqualitäten die Sorption von NP kaum, da in den Batchversuchen die Bodenmatrix die bevorzugte Sorptionsoberfläche bietet.

Die atmosphärische Aufnahme in die Pflanze von NP beruht auf ähnlichen Mechanismen wie die systemische Aufnahme. Pflanzenblätter und Früchte sind von einer wachsartigen Cuticula umgeben. Riederer und Schreiber (2001) stellten

wichtige Zusammenhänge zwischen der Struktur und Funktionsweise von Pflanzencuticula zusammen. Diese 0,1 – 10 µm dicke Membran wird aus dem Polymer Cutin, Polysacchariden und cuticulären Wachsen gebildet. Die Cuticula stellt eine Barriere gegen unkontrollierbaren Wasserverlust dar. Die Autoren erläuterten, dass die Wasserdurchlässigkeit der Cuticula mit deren Zusammensetzung und nicht deren Schichtdicke korreliert. Durch oberflächenaktive Substanzen (*surfactants*) kann die Permeabilität der Cuticula beeinflusst werden und zu erhöhten Aufnahmeraten für organische Schadstoffe sorgen (Schreiber, 1995). *Surfactants* werden oft in Pflanzenschutzmittelformulierungen eingesetzt.

Der Einsatz von Alkoholethoxylaten auf rekonstituiertes Wachsmaterial der Cuticula von Gerstenblättern bewirkte die Erhöhung der Diffusionskoeffizienten von Pentachlorphenol (PCP) (Schreiber et al., 1996). Zwischen den Alkohol- und den Nonylphenoethoxylaten, die beide als Pflanzenschutzmittelhilfsstoffe eingesetzt werden, bestehen Strukturanalogien. Die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten ermöglicht ein beschleunigtes Durchdringen der Cuticula eines Schadstoffes und erhöht dessen Mobilität. Nach dem Überwinden dieser Barriere kann eine Penetration der Blattzellen erfolgen. Für PCP zeigten Schreiber und Schönherr (1992), dass dieser Schadstoff aus Wachs und Cutin desorbiert werden kann. Eine Desorption war experimentell aus den Blattzellen nicht möglich, so dass von einer Kontamination der Pflanzenzellen ausgegangen werden kann.

Ein weiterer Eintragspfad für volatile Schadstoffe stellen die Blattstomata dar. Anhand der Taglilie *Hemerocallis x hybrida*, die über besonders viele Stomata verfügt, wurde die Aufnahme verschiedener PCBs von Barber et al. (2002) untersucht. Experimentell wurde zwischen Licht- und Dunkelperioden differenziert, so dass die Stomata in einem Fall geöffnet und im anderen Fall verschlossen vorlagen. Bei der Mehrzahl der untersuchten PCB-Congenere konnten bei den Lichtperioden höhere Aufnahmeraten festgestellt werden, die auf die geöffneten Stomata während der Lichtperiode zurückzuführen sind. Nach der Kontaminierung blieben die PCB-Konzentrationen im Blatt während des Versuchsverlaufs erhöht. Nur tri- und tetrachlorierte PCBs konnten zu 20 – 50 % ausgeschieden werden. Von den höher chlorierten Kongeneren verblieben 70 % in den Pflanzen.

In Lysimeterexperimenten untersuchten Wilson und Meharg (2003) die Pflanzenaufnahme von chlorierten Benzolen (CBs) anhand von Gräsern. In dem

isolierten System wurden die Pflanzen in dem gespikten Boden gehalten. Für zwei der drei eingesetzten Substanzen, Dichlorbenzol (DCB) und Trichlorbenzol (TCB), waren 75 – 85 % der eingesetzten Aktivität in der Gasphase zu finden. Hexachlorbenzol (HCB) erwies sich als nur schwach flüchtig und verblieb nahezu zu 100 % im Versuchsboden. Alle drei Stoffe wurden nur zu 1 – 2 % in den Pflanzen wiedergefunden. Die flüchtigen Stoffe verblieben in der Gasphase und im Boden. Metabolismus konnte wegen der geringen Wiederfindung von $^{14}\text{CO}_2$ ausgeschlossen werden. Die drei eingesetzten Chlorbenzole unterscheiden sich hinsichtlich ihres Dampfdruckes und der Lipophilie (s. Tabelle 4.12).

Tabelle 4.12: Dampfdrücke und Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten einiger chlorierter Benzole* und NP.

Testsubstanz	Dampfdruck [Pa]	$\text{Log } P_{\text{OW}}$
DCB	9,16 – 23,25	3,44 – 3,49
TCB	3,08 – 5,87	3,97 – 4,17
HCB	0,009	5,41
NP	0,3	3,97

(* Wang und Jones, 1994)

Wilson und Meharg (2003) postulierten, dass die Flüchtigkeit von DCB und TCB die Pflanzenaufnahme dominierte. Dieser Effekt war beim nur schwach flüchtigen HCB nicht zu beobachten. Die Autoren diskutierten, dass die Pflanzenaufnahme von TCB am größten war, da DCB von den Blättern wieder in die Gasphase gelangte, und HCB generell nur schwer aufgenommen wurde. Für TCB konnten Rückstände auch in den Pflanzenwurzeln ermittelt werden.

Wang und Jones (1994) untersuchten ebenfalls den Verbleib von CBs. In einem Übersichtsartikel stellten die Autoren dar, dass für diese lipophilen Stoffe eine Wurzel Aufnahme möglich ist. Nach einer Gleichung von Briggs et al. (1982, 1983) für die Abschätzung des Stängelkonzentrationsfaktors wurde eine Translokation für Stoffe mit geringer Lipophilie ($\text{log } P_{\text{OW}} = 1 - 2$) von der Wurzel in den Stängel postuliert. Für chlorierte Benzole konnte daraus eine geringe Translokation in die oberirdischen Pflanzenteile gefolgert werden, die zudem durch die Sorption der Stoffe an die Bodenmatrix erschwert wird. Dennoch ist eine Adsorption von CBs an

die Wurzel oder die Wurzelrinde (zum Beispiel bei Karotte) möglich. Die Blattaufnahme kommt für einzelne CBs in Betracht, die sich durch hohe Dampfdrücke auszeichnen.

Aus dem Vergleich der eigenen Untersuchungen zu den dargestellten Erkenntnissen aus anderen Arbeitsgruppen lassen sich einige Thesen ableiten, die für das Verständnis des Verhaltens von Nonylphenol in dem untersuchten mehrphasigen System von Gewicht sind.

Die Aufnahme der Substanz aus kontaminiertem Boden in die Pflanzenwurzel ist in den Versuchen mit dotiertem Versuchsboden dargestellt worden. Die Aufkonzentrierungsfaktoren der Wurzel sprechen für die Relevanz dieser Matrix gegenüber dem Boden. In den Versuchen zeigten jedoch die Stängel- und die Pflanzenprobe Aufkonzentrierungsfaktoren, die über denen der Wurzel liegen. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen bezüglich der Pflanzenaufnahme von PCBs, PAKs und Chlordan sind durch die Lipophilie der Substanzen der Wurzel Aufnahme Grenzen gesetzt. Der atmosphärische Eintragspfad ist für diese Substanzen bedeutsamer. Wegen der lipophilen Casparistreifen können ebenfalls lipophile Substanzen wie Nonylphenol in erhöhten Konzentrationen in der Wurzel gemessen werden. Die Lipophilie limitiert gleichzeitig die Mobilität von NP in der Pflanze, so dass von einer Translokation nicht auszugehen ist. Die bedeutsamen NP-Konzentrationen im Stängel sind durch atmosphärische Einträge in dem Testsystem bedingt. Der Stängel wird aus der Koleoptile gebildet. Dieses Primärblatt ist mit einer cuticulaartigen Wachsschicht bedeckt. Während des Prozesses des Durchdringens des Bodens steht die Koleoptile stets in Kontakt mit dem Boden und der Bodenlösung. Eine Kontamination von NP an die Koleoptile ist daher wahrscheinlich (Schreiber, 2004). Die Pflanzenblätter, die während des Wachstums neu gebildet werden, sind volatil NP exponiert. Im Versuch ohne NP-Dotierung des Bodens wurde eindrucksvoll dargestellt, daß der atmosphärische Eintragspfad für die Pflanzenaufnahme in dem gewählten Testsystem die größte Bedeutung besitzt.

In den Pflanzenversuchen fand Bodenmaterial von Boden 192 Verwendung. Dieser Boden zeichnete sich in den Sorptionsexperimenten durch recht geringe Sorptions- und Desorptionskoeffizienten aus. Durch die Wahl des sandigen Bodenmaterials (Boden 192) war eine nur moderate Affinität von NP an den Boden zu erwarten, wodurch die Bedingungen sowohl für die systemische als auch für die

atmosphärische Pflanzenaufnahme von NP begünstigt wurden. In den Versuchen mit der Dotierung des Bodens konnten wirksame Barrieren in der Wurzel einer Pflanzenaufnahme entgegenwirken. Die Versuche zur Pflanzenaufnahme stellen eine Idealisierung an realistische Szenarien dar, um eine lückenlose Analytik und Prozessaufklärung zu ermöglichen. Andere zuvor in den Sorptionsexperimenten getestete Böden ließen geringe NP-Konzentrationen in der Bodenlösung erwarten. Bei den untersuchten Ackerböden sind höhere K_P -Werte festgestellt worden (siehe Anhang A). Der Mittelwert der K_P -Werte aller Ackerböden liegt mit 73 über dem K_P -Wert des Testbodens 192 ($K_P = 57$).

Die in der Literatur getesteten Pflanzen wiesen Affinitäten zu organischen Schadstoffen aus Klärschlamm wie zum Beispiel PAKs auf. Die von Wild und Jones (1992) untersuchten Karotten zeigten als ölhaltige Pflanzen eine höhere Affinität zu den untersuchten Schadstoffen. Bei den Testpflanzen der Studie von Wild und Jones (1992) wie auch von Mattina et al. (2003) handelt es sich um Gemüsepflanzen. Die Ausbringung von Klärschlamm in die Landwirtschaft ist für Gemüseanbauflächen ausgeschlossen (AbfKlärV, 1992) geregelt. Die Kontamination von Gemüsepflanzen mit NP durch die Ausbringung von Klärschlamm ist somit nur durch den atmosphärischen Eintrag möglich. Dachs et al. (2000) zeigten, dass NP in den USA in der Gasphase ermittelt werden konnte. Jedoch erscheint bei der Verdünnung in der Luft eine nennenswerte Verbreitung von NP auf Flächen ohne Klärschlammdeponie wenig wahrscheinlich. Dennoch konnte Diehl (2001) das Auftreten von NP-Spuren auf unbelasteten Ackerböden feststellen. Der Ursprung dieser Spuren konnte vom Autor nicht erklärt werden.

Im Testsystem wurde auf Grund experimenteller Überlegungen NP in Form von wässrigen Lösungen eingebracht. Im Klärschlamm liegt NP sorbiert vor. Der Eintrag in die Bodenlösung setzt eine Desorption von NP von der Klärschlammatrix in die Bodenlösung voraus. Klärschlamm weist wie auch Kompost hohe C_{org} -Werte auf. In Sorptionsexperimenten wurden für Klärschlamm- und Kompostproben K_P -Werte ermittelt. Abbildung 4.33 stellt die K_P -Werte aller untersuchten Ackerböden sowie die K_P -Werte der genannten Sekundärrohstoffdünger in Abhängigkeit zum C_{org} -Gehalt dar.

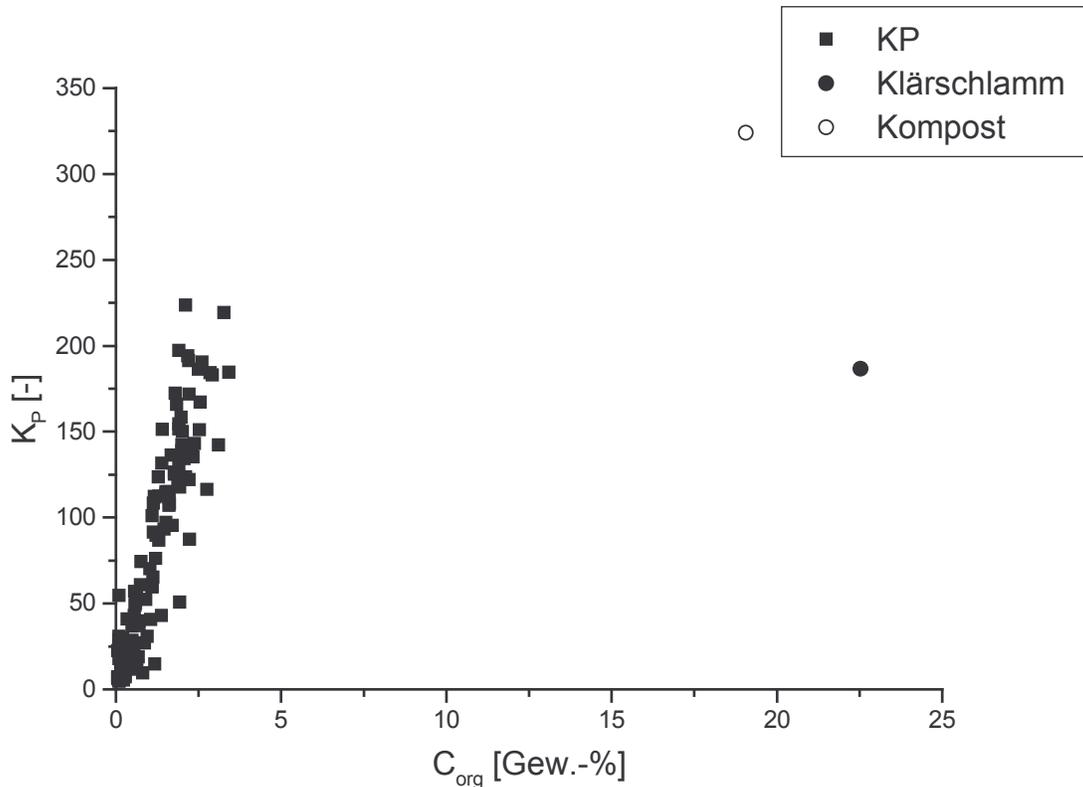


Abbildung 4.33: K_p -Werte in Abhängigkeit von C_{org} -Gehalten von untersuchten Ackerböden sowie Klärschlamm- und Kompostproben.

Anhand der Abbildung 4.33 wird deutlich, dass die Affinität von Klärschlamm zu NP ausgeprägt ist. Jedoch ist der Einfluss des C_{org} -Gehaltes geringer auf die Sorption von NP als beim Boden. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass Klärschlamm höhere DOM-Gehalte als Böden aufweist, so dass NP in den Sorptionsversuchen mit Klärschlamm an DOM assoziiert vorliegt und geringere K_p -Werte ermittelt wurden.

Nach der Desorption von NP aus dem Klärschlamm in die Bodenlösung ist die Sorption an die Bodenmatrix wahrscheinlich. Auch dieser Phasenübergang stellt ein Hindernis für eine effektive Pflanzenaufnahme von NP aus Klärschlamm dar.

NP kann dennoch aus der Luft sowie durch Pflanzenschutzmittel auf landwirtschaftliche Flächen gelangen. Diese Eintragspfade sind jedoch mengenmäßig gegenüber den Konzentrationen im Klärschlamm in der Größenordnung von mg kg^{-1} gering einzuschätzen.

Auf Grund der gemachten Erkenntnisse und theoretischen Überlegungen scheint die NP-Aufnahme durch Pflanzen nur unter ungünstigen Bedingungen möglich. Dazu gehören ein leichter, sorptionsschwacher Boden, hohe NP-Konzentrationen im Klärschlamm und hohe Desorptionsraten. Die Versuche ermöglichten die Kontamination von Gerstenpflanzen mit NP. Die absoluten NP-Einträge sind jedoch als gering einzuschätzen. Entgiftungsmechanismen der Pflanzen wurden nicht untersucht und können nicht ausgeschlossen werden. Auf Grund der möglichen lipophilen Wechselwirkungen der Testsubstanz mit der Cuticula und den Casparistreifen ist eine Adsorption möglich. Somit ist eine effektive Aufnahme von NP in den Metabolismus nicht bewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Auftreten von Metaboliten nicht ausgeschlossen werden, die sich in der relativ kurzen Versuchsdauer trotz der bekannten Persistenz der Substanz gebildet haben können.

Durch den experimentellen Aufbau wurde die Wurzel Aufnahme bzw. die Aufnahme von NP aus der Luft begünstigt. Die Wahl eines sorptionsarmen Bodens, dem Bereitstellen von NP in einer wässrigen Lösung und das isolierte Exsikkator-testsystem ermöglichten messbare Translokationen der eingesetzten Radioaktivität. Die Aufnahme-Raten sind bei Betrachtung der absoluten NP-Gehalte im System Boden-Wasser-Luft-Pflanze als gering einzuschätzen. Der metabolische Abbau von NP im Boden wirkt der Pflanzenaufnahme entgegen. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf den Feldmaßstab dominieren Sorptionsprozesse, metabolischer Abbau und geringe Verluste durch Verflüchtigung den Verbleib von NP.

5 Abschlussdiskussion

Die Sorption von Nonylphenol an die Bodenmatrix wurde experimentell dargestellt. Im Trend zeichneten sich Böden mit hohen C_{org} -Gehalten durch ein starkes Sorptionsvermögen und eine geringe NP-Freisetzung durch Desorption aus. Durch multilineare Regressionsrechnung wurde der geringe Einfluss anderer Bodenparametern auf die Sorption von NP im Boden deutlich. Für Böden mit geringen C_{org} -Gehalten sind unter Umständen NP Verluste durch Volatilisation und *leaching* denkbar.

Die landwirtschaftliche Klärschlammausbringung stellt eine wichtige Quelle für NP dar. Neben den organischen Schadstoffen gelangen festes wie lösliches organisches Material in den Boden. DOM kann den Verbleib von NP in einem mehrphasigen System im Boden beeinflussen. Die Remobilisierung von sorbierten organischen Schadstoffen mit einer anschließenden Verlagerung ist ebenso wie die Sorption von DOM-Schadstoffassoziaten an die Bodenfestphase ein mögliches Szenario der Folgen einer Klärschlammausbringung.

In Batch-Versuchen mit NP und Klärschlamm- und Kompostproben wurde deutlich, dass diese Sekundärrohstoffe – bezogen auf den C_{org} -Gehalt – eine geringere Sorptionskapazität besitzen als Böden. Nach einer Klärschlammdüngung kann NP freigesetzt werden und geht leicht eine Sorption mit der Bodenmatrix ein. In einem System aus Bodenfestsubstanz, Bodenlösung, Luft und Klärschlamm ist die erstgenannte Phase sowohl in der Sorptionsaffinität als auch massenmäßig dominierend. In der Folge ist NP in diesem mehrphasigen System primär in einer sorbierten Form anzutreffen.

In der Literatur bezüglich der Pflanzenaufnahme von PAKs, PCBs und Chlordan wird die Ausbringung dieser Stoffe in Reinsubstanz oder als Störstoff in Klärschlammmaterial dargestellt. Kontaminationen konnten an verschiedenen Marktfrüchten festgestellt werden. Gemäß AbKlärV. (1992) sind Verunreinigungen auf Marktfrüchten auszuschließen, da Flächen für den Abbau von Marktfrüchten sowie Waldstandorte nicht für eine Ausbringung in Frage kommen.

In den eigenen Untersuchungen konnte die Aufnahme von NP in Gerstenpflanzen gezeigt werden. Durch die Bereitstellung einer wässrigen NP-Lösung wurde eine gute Benetzung des Versuchsbodens, der Gerstenkörner und der Wurzeln

ermöglicht, die unter realen Bedingungen nicht zu erwarten ist. Somit wurde die NP-Aufnahme in die Pflanzenwurzel begünstigt. Die Verwendung eines sorptionsschwachen Sandbodens wirkte ebenso förderlich auf die Kontamination der Pflanzenwurzel.

Die Verflüchtigung von NP bewirkte hohe Kontaminationen an den Blättern der Gerstenpflanzen. In den Untersuchungen wurde durch die Bereitstellung einer wässrigen NP-Lösung in einer Glasschale die Exsikkatoratmosphäre besonders stark kontaminiert. Die Volatilität von NP und das geringe Exsikkatorvolumen förderten den Kontakt von NP zu den Blattoberflächen. Unter realen Bedingungen ist die Verflüchtigung von NP aus dem Boden geringer einzuschätzen als aus einer wässrigen Lösung. Die Atmosphäre stellt einen nahezu unbegrenzten Raum dar, so dass die Passage durch die Luft den Kontakt zu Blattoberflächen weniger gut ermöglicht als im Experiment.

Die genannten Einschränkungen der Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse auf reale Ökosysteme relativieren die hohen Aufkonzentrierungsfaktoren. Die Gestaltung der Experimente resultiert aus dem allgemein schwierigen Messproblem. Testsysteme in größerer Dimensionierung und andere NP-Applikationsmethoden stellten in der Versuchsplanung Probleme bei der Messbarkeit der NP-Menge in den verschiedenen Probenmatrices dar. Die Radioanalytik bewährte sich für die quantitative NP-Bestimmung, jedoch wurde in den Pflanzentests die Messgrenze erreicht. In realistischen Systemen sind Experimente mit ^{14}C -NP mit den hier verwendeten Gebrauchslösungen nicht durchführbar. Die Approximation der Versuchsbedingungen an reale Systeme wurde maßgeblich durch den radioanalytischen Messbereich bestimmt.

Der in den Pflanzentests aufgezeigte Metabolismus wirkt der Pflanzenaufnahme entgegen. Die Bildung von $^{14}\text{CO}_2$ in dem geschlossenen Testsystem wurde besonders nach der NP-Applikation auf den Versuchsboden festgestellt. Der luftgetrocknete Boden erfuhr durch das Wiederbefeuchten zu Beginn des Experiments eine Aktivierung der Bodenorganismen. Das führte in der Folge zu NP-Verlusten als Reinsubstanz und als $^{14}\text{CO}_2$. Offensichtlich ist es zur Ringöffnung gekommen, da die Testsubstanz die ^{14}C -Atome im Phenolring trug. Unter natürlichen Bedingungen ist in Böden von einer hohen biologischen Aktivität im Vergleich zu dem luftgetrockneten Testsubstrat auszugehen. Demzufolge sind unter

Freilandbedingungen die Abbauraten von NP höher einzuschätzen als im vorgestellten Versuch. Die Bildung von flüchtigen Metaboliten ist nicht auszuschließen. Der Metabolismus in den Pflanzen nach einer Pflanzenaufnahme ist ebenfalls nicht beschrieben und kann weder ausgeschlossen werden noch quantifiziert werden. Das Verhältnis zwischen NP und eventuell auftretenden ^{14}C -haltigen Metaboliten war mittels der Radioanalytik im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifizierbar und steht im Fokus weiterer Erforschung.

Auf Grund dieser Ergebnisse scheint unter natürlichen Bedingungen eine NP-Aufnahme durch Gerstenpflanzen im Freiland unwahrscheinlich. Experimentell konnte der atmosphärische und der systemische Aufnahmepfad bewiesen werden. Unter Berücksichtigung der Sorption an den Boden, dem Metabolismus und der Verflüchtigung sind nennenswerte Aufnahmeraten nicht zu erwarten. Hinzu kommt, dass in den letzten Jahren in der Folge des freiwilligen Verzichts der Tensidhersteller auf die Vermarktung von NPEOs für Privathaushalte die Konzentrationen dieses Schadstoffs in der BRD rückläufig sind. In anderen Ländern wurden NP-Konzentrationen ermittelt, die ein Vielfaches über den Zahlen in der BRD liegen. So berichteten LaGuardia et al. (2001) von NP-Konzentrationen in Klärschlammmaterial aus verschiedenen Regionen der U.S.A, die im Mittel um das 30fache eines repräsentativen Mittelwerts in deutschem Klärschlamm von 15 mg kg^{-1} lagen. In einigen Fällen lagen die Konzentrationen bei fast 900 mg kg^{-1} .

In amerikanischen Haushalten wurden Luft und Staubproben auf NP und andere endokrine Disruptoren untersucht (Rudel et al. 2003). Die Konzentrationen in der Luft lagen dabei im Mittel mit 70 ng m^{-3} in derselben Größenordnung wie die Messwerte einer Beprobungsserie in New Jersey, bei der NP in der Luft in der Nähe des Hudson River Estuar und im Inland gefunden wurden (Dachs et al. 2000). Offenbar sind NP-Konzentrationen in der Atmosphäre nicht an Gewässer als Quelle gekoppelt. Rudel et al. (2003) ermittelten mit 8 mg kg^{-1} NP in Hausstäuben Konzentrationen in der Größenordnung von deutschem Klärschlamm. Während die Kausalkette von NPEO im Abwasser zum NP in Faulschlamm bekannt ist, sind die Quellen für NP in der Innenraumluft und im Hausstaub bisher nicht erforscht. Der potenzielle Eintrag von NP in die Nahrungskette, der sich aus den geringen NP-Konzentrationen in deutschem Klärschlamm, der starken Sorptionsneigung an die Bodenfestsubstanz, dem Metabolismus von NP im Boden sowie der geringen Pflanzenaufnahme herrührt, erscheint im Vergleich zu verschiedenen NP-Quellen in Haushalten

(Verpackungsfolien, Dichtungen von Lebensmittelgläsern, vergleiche Kapitel 2.1.4) von geringer Bedeutung.

Kläranlagen stellen Senken für NPEO und Quellen von NP dar. Im Ablauf von Kläranlagen kann NP auftreten, das vom Gewässer in die Atmosphäre ausgasen kann. Somit ist potenziell die Umgebung von Kläranlagen durch gasförmiges NP exponiert. Die Ergebnisse der Exsikkatorversuche zur Verflüchtigung von NP unterstützen diese These. Nach der Verflüchtigung aus dem Kläranlagenablauf kann es atmosphärisch auf Acker- und Weideflächen gelangen. Zur vollständigen Klärung des Verbleibs von NP in verschiedenen Umweltphasen verdient der Sachverhalt der Verflüchtigung von Gewässeroberflächen weitere Studien.

6 Zusammenfassung

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, den Verbleib des endokrinen Schadstoffes Nonylphenol in terrestrischen Ökosystemen zu charakterisieren. In Laborexperimenten wurde die Affinität der Testsubstanz zu den verschiedenen Umweltmedien Boden, Wasser, Luft und Pflanze in einfachen wie komplexen Testsystemen untersucht. Unter dem Aspekt der landwirtschaftlichen Verwertung von Sekundärrohstoffen und der damit verbundenen Gefahr des Eintrags von Nonylphenol in den Boden und in die Nahrungskette kommt dem Verbleib von Nonylphenol in einem 2-Phasensystem Boden-Wasser fundamentale Bedeutung zu.

Die Untersuchung der Sorption von Nonylphenol wurde mittels Batchversuchen vorgenommen. Differenzierte Aussagen konnten durch experimentelle Varianten zum Studium der Sorption und der Desorption unter Gleichgewichtsbedingungen, der Sorptions- und Desorptionskinetiken und der Anwendung von Sorptionstests ohne intensive Durchmischung der Testmedien getroffen werden. Durch die Verwendung von 193 Bodenproben konnte eine Spanne von Sorptionsdaten erreicht werden. Die Sorptionskinetik war durch eine schnelle Stoffaufnahme von NP aus der Wasser- in die Bodenfestphase gekennzeichnet. Demgegenüber wurde der sorbierte Stoff nur langsam in die Flüssigphase desorbiert. Unter Gleichgewichtsbedingungen war die Affinität von NP zum Testbodenmaterial im Mittel um den Faktor 100 höher als zur flüssigen Phase. Die absoluten Niveaus der sorbierten Stoffmengen in Versuchen mit intensiver und unterlassener Durchmischung der beiden Phasen des Batchversuchs waren ähnlich hoch. Bei den Sorptionstests ohne intensive Phasendurchmischung stellte sich deutlich langsamer ein Gleichgewicht ein. Infolge einer Gleichgewichtseinstellung zwischen den NP-Fractionen in der Bodenfest- sowie der Wasserflüssigphase wurde der Stoff in allen Versuchen nur schwer von der Bodenphase wieder freigesetzt. Die verwendeten Bodenproben beeinflussten die Sorptionsdaten maßgeblich.

Die Bodenparameter der verwendeten Testböden wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Sorption von NP mittels einer multiplen Regressionsanalyse untersucht. Die Modellansätze wurden in ihrer Komplexität variiert und zeigten, dass Sorption und Gehalt an organischem Kohlenstoff eng zusammenspielen. Die Bodenreaktion besaß eine geringere Bedeutung; der Ton- und der DOM-Gehalt waren relativ unbedeutend.

Ein komplexerer Versuchsansatz vereinte die Medien Boden, Wasser, Luft und Pflanze in einem Testsystem, das zur Untersuchung der Pflanzenaufnahme von Nonylphenol etabliert wurde. In den Experimenten konnte die Affinität von NP zur Bodenmatrix bestätigt werden. Radioaktive Spuren konnten in verschiedenen Pflanzenproben sowie in der Atmosphäre – als Summe von NP und möglichen Metaboliten und als radioaktives $^{14}\text{CO}_2$ – gemessen werden. Die Pflanzenwurzeln zeigten dabei die höchsten Belastungen. Durch eine experimentelle Variante konnte die Bedeutung des atmosphärischen Aufnahmepfads gezeigt werden. Abschließend stellt sich der Boden als bedeutendste Senke für NP dar. In einem System aus Boden, Wasser, Luft und Pflanzen muss die Verlagerung von NP auf Grund dessen Affinität zur organischen Bodenmatrix als gering bewertet werden. Der metabolische Abbau der Testsubstanz wirkt gleichzeitig einer Pflanzenaufnahme entgegen, so dass prinzipiell die Gefahr eines NP-Eintrags in die Nahrungskette über den Pfad der landwirtschaftlichen Ausbringung von Sekundärrohstoffen als gering einzuschätzen ist. Im Bereich vom Kläranlagenabläufen ist jedoch mit erhöhten NP-Konzentrationen in der Luft zu rechnen, wodurch die unmittelbare Umgebung dieser Gewässer möglicherweise exponiert ist.

7 Summary

Aim of the study was the characterisation of the fate of nonylphenol (NP) in terrestrial ecosystems. The affinity of nonylphenol towards the environmental media soil, water, air, and plants was investigated by means of laboratory experiments. To estimate the hazardous potential of the application of sewage sludge and composts contaminated with nonylphenol, the fate of the substance in soil and water becomes fundamental.

The investigation of NP's sorption was performed by batch equilibrium experiments. Focus of this work was to achieve information about sorption and desorption under equilibrium condition, sorption and desorption kinetics, and sorption experiments without equilibrating treatment of the samples. Due to using a large sample pool (n=193), a wide range of data was obtained. Sorption kinetics showed a fast uptake of NP from water into soil. The desorption kinetic was slow. Under equilibrium condition, the affinity of NP was about 100 times higher towards soil material than towards water. The sorption process proved to be slow when shaking of the test vessels was omitted, nevertheless the sorption rate was on a similar level as under fast equilibrating conditions. After sorption, NP re-release into water was low.

Soil parameter data were used to assess their impact on NP sorption with means of multilinear regression analysis. Variation of model approaches showed that the content of soil organic carbon correlate with the sorption of NP. Soil acidity also influenced the sorption, whereas soil's clay content and the content of dissolved organic carbon were of low significance.

Another test system was established to evaluate the fate of NP in the media soil, water, air, and plants using barley plants (*Hordeum vulgare*). The affinity of NP towards soil material was the most important factor in these experiments. ^{14}C were found in plant material as well as in the air only on trace levels. Metabolism also influenced the system due to the occurrence of radioactive $^{14}\text{CO}_2$. In the test plants, the plant root was the most contaminated part of the plants. By varying the test conditions, NP proved to be volatile and migrated to the plant leaves via the air of the test system.

To draw a conclusion, the soil showed the highest significance for the fate of NP. In terrestrial ecosystems which are influenced by the amendment of sewage sludge and composts, the water, air, and plant phases are hardly influenced by NP due to its affinity to the soil matrix. Metabolism also affects NP at the same time. In general, the

potential of NP to reach the food chain via sewage sludge and composts tends to be very low. Nevertheless, one has to keep in mind that NP can reach the air phase. Sewage plants effluents can act as a source for volatile NP which potentially reaches the environment.

8 Literaturverzeichnis

AbfKlärV (1992) Verkündungsfundstelle: BGBl I 1992, S. 912.

Ahel, M., Giger, W. (1993). Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxalates between water and organic solvent. *Chemosphere*, 26 (8), 1471-1478.

Ahel, M., Schaffner, C., Giger, W. (1996). Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactant in the aquatic environment – III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. *Water Research*, 30, 37-46.

Aldag, R., Jobst, H. (1995). Untersuchungen von Bio-, Pflanzen- und Klärschlammkomposten und von Klärschlämmen auf relevante anorganische und organische Nähr- und Schadstoffe. Teil II. Isomere 4-Nonylphenole und Pentachlorphenol in rheinland-pfälzischen Klärschlämmen. Forschungsbericht, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Speyer. 12 S.

Arukwe, A., Förlin, L. Goksøyr, A. (1997). Xenobiotic and steroid biotransformation enzymes in atlantic salmon (*Salmon salar*) liver treated with an estrogenic compound, 4-nonylphenol. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(12): 2576-2583.

Baker, J.R., Mihelcic, J.R., Luehrs, D.C., Hickey, J.P. (1997). Evaluation of estimation methods for organic carbon normalized sorption coefficients. *Water Environment Research*, Vol. 69, No. 2, 136-145.

Baker, J.R., Mihelcic, J.R., Shea, E. (2000). Estimating KOC for persistent organic pollutants: limitations of correlations with KOW. *Chemosphere*, 41, 813-817.

Barber, L.B., Thurman, E.M., Schroeder, M.P. (1988). Long-term fate of organic micropollutants in sewage-contaminated groundwater. *Environmental Science and Technology*, 22, 205-211.

Barber, J.L., Kurt, P.B., Thomas, G.O., Kerstiens, G., Jones, K.C. (2002). Investigation into the importance of the stomatal pathway in the exchange of PCBs between air and plants. *Environmental Science and Technology*, 36, 4282-4287.

BBodSchV (1999). Bundes-Bodenschutz und Altlastenverordnung. BGBl. I, S. 1554,

Bennie, D.T., Sullivan, C.A., Lee, H.-B., Peart, T.E., Maguire, R.J. (1997). Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *The Science of the Total Environment*, 193, 263-275.

- Bennie, D.T. (1999). Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates. *Water Quality Research Journal of Canada*, 34, 79-122.
- Bokern, M., Harms, H (1993). Toxizität und Metabolismus von 4-Nonylphenol in pflanzlichen Systemen. *VDLUFA-Schriftenreihe*, 37: 535-538.
- Bokern, M., Raid, P., Harms, H. (1998). Toxicity, uptake and metabolism of 4-n-nonylphenol in root cultures and intact plants under septic and aseptic conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 5, 21-27.
- Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A. (1982). Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pesticide Science*, 13, 495-504.
- Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A., Williams, M. (1983). Relationships between lipophilicity and the distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by the roots. *Pesticide Science*, 14, 492-500.
- Brix, R., Hvidt, S., Carlsen, L. (2001). Solubility of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates. On the possible role of micelles. *Chemosphere*, 44, 759-763.
- Bromilow, R. H., Chamberlain, K. (1995). Principles governing uptake and transport of herbicides in plants. In: *Plant Contamination. Modeling and Simulation of Organic Processes*. Trapp, S, Mc Farlane, J.C. (Hrsg.), Lewis Publishers, Boca Raton, S. 37-68.
- BUA (1988). Nonylphenol. BUA-Stoffbericht 13, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) d. Ges. Dt. Chemiker (Hrsg.). VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim. 57 S.
- Carson, R. (1962): *Silent Spring*; Houghton Mifflin: Boston.
- Carton, A., Isla, T., Alvarez-Benedi, J. (1997). Sorption-Desorption of imazamethabenz on three spanish soils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45, 1454-1458
- Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Kile, D.E. (1986). Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environmental Science and Technology*, 20, 502-508.
- Chiou, C.T. (1989). Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In: B.L. Sawhney and K. Brown (Eds.): *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. Soil Science Society of America Special Publication. No. 22, p. 1-30.
- Chiou, C.T., McGroddy, S.E., Kile, D.E. (1998). Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil and sediments. *Environmental Science and Technology*, 32, 264-269.

- Christiansen, T., Korsgaard, B., Jespersen, A. (1998). Effects of nonylphenol and 17 β -oestradiol on vitellogenin synthesis, testicular structure and cytology in male eelpout *Zoarces viviparus*. *The Journal of Experimental Biology*, 201: 179-192.
- Colerangle, J.B., Roy, D. (1996). Exposure of environmental estrogenic compound nonylphenol to noble rats alters cell-cycle kinetics in the mammary gland. *Endocrine*, 4(2), 115-122.
- Corti, A., Frassinetti, S., Vallini, G., D'Antone, S., Fichi, C., Solaro, R. (1995). Biodegradation of nonionic surfactants. I. Biotransformation of 4-(1-Nonyl)Phenol by a *Candida maltosa* isolate. *Environmental Pollution*, 90, 83-87.
- Cox, L., Celis, R., Hermosin, C., Cornejo, J. (2000). Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 93-99.
- Dachs, J., Van Ry, D.A.; Eisenreich, S.J. (1999). Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson river estuary. *Environmental Science and Technology*, 33, 2676-2679.
- Diehl, M. (2001). Alkylphenoethoxylate sowie deren Metabolite in Agrarökosystemen. Disputationsschrift. Shaker Verlag Aachen, ISBN 3-8265-8374-4, 205 S.
- DIN 18123 (1996). Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung. Beuth, Berlin.
- DIN 19684-1 (1977). Bodenuntersuchungen im landwirtschaftlichen Wasserbau. Chemische Laboruntersuchungen- Bestimmungen des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs. Beuth, Berlin. Kap 3. S.2
- DIN ISO 10694 (1996). Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse). Beuth, Berlin
- Diercxsens, P., Tarradellas, J. (1987). Soil contamination by some organic micropollutants related to sewage sludge spreading. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 28, 143-159.
- Dubus, I.G., Barriuso, E., Calvet, R. (2001). Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere*, 45, 767-774.
- Ekelund, R., Bergmann, A., Granmo, A., Berggren, M. (1990). Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals – a re-evaluation. *Environmental Pollution*, 64, 107-120.
- Enstone, D.E., Peterson, C.A., Ma, F. (2003). Root endodermis and exodermis: structure, function, and response to the environment. *Journal of Plant Growth Regulation*, 21, 335-351.

- E.P.A. (2000a): PCKOCWIN v1.66. U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>
- E.P.A. (2000b): KOWWIN v1.67. U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm>
- E.S.&T (2004). Challenges in Ecotoxicology. Coverartikel in: Environmental Science and Technology, 38, 41A–64A.
- European Commission (1996). European workshop on the impact of endocrine disruptors on human health and wildlife. Report of proceedings, 2-4 December 1996, Weybridge, U.K., 125 S.
- Ferguson, P.L., Iden, C.R., Brownawell, B.J. (2001). Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. Environmental Science and Technology, 35, 2428-2435
- Fischer, P. (1996). Quantifizierung der Eintragspfade für Pflanzenschutzmittel in Fließgewässer. Dissertation. Justus-Liebig Universität Giessen 1996, 139 S.
- Fry, D.M. (1987). Sex ratio skew and breeding patterns of gull: demographic and toxicological considerations. Studies in Avian Biology, 10, 26-43.
- Fujii, K., Urano, N., Ushio, H., Satomi, M., Iida, H., Ushio-Sata, N., Rimura, S. (2000). Profile of a Nonylphenol-degrading microflora and its potential for bioremediation applications. Journal of Biochemistry, 128, 909-916.
- Fujii, K., Yamamoto, R., Tanaka, T., Hirakawa, T., Kikuchi, S. (2003). Potential of a new biotreatment: *Spingomonas cloacae* S-3T degrades nonylphenol in industrial wastewater. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 30, 531-535.
- Giger, W., Stephanou, E., Schaffner, C. (1982). Persistent organic chemicals in sewage effluents. 1. Identification of nonylphenols and nonylphenoethoxylates by glass capillary GC/MS). Chemosphere, Vol. 10, 11/12, 1253-1263.
- Giger, W., Brunner, H.P., Schaffner, C. (1984). 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. Science, 225, 623-625.
- Good, P.I. (2001). Resampling methods: a practical guide to data analysis. Birkhäuser, Boston, 2nd ed., ISBN 0-8176-4243-9. 238 pp.
- Gramatica, P., Corradi, M., Consoni, V. (2000). Modelling and prediction of soil sorption coefficients of non-ionic organic pesticides by molecular descriptors. Chemosphere, 41, 763-777.
- Grathwohl, P. (1990). Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons:

- implications on KOC correlations. *Environmental Science and Technology*, 24, 1687-1693.
- Grathwohl, P., Kleineindam, S. (2000). Equilibrium sorption of organic compounds in different types of organic matter: pore filling vs. Partitioning. ACS 2000 Meeting, Washington (invited paper)
- Gren, I.-M. (1999). Value of land as a pollutant sink for international waters. *Ecology and Economy*, 30, 419 – 431.
- Guenther, K., Heinke, V., Thiele, B., Kleist, E., Prast, H., Raecker, T. (2002). Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food. *Environmental Science and Technology*, 36, 1676-1680.
- Guillette, L.J., Gross, T.S., Masson, G.R., Matter, J.M., Percival, H.F., Woodward, A.R. (1994). Development abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in Florida. *Environmental Health Perspectives*, 102, 680-688.
- Gundersen, J.L. (2001). Separation of isomers of nonylphenol and select nonylphenol polyethoxylates by high-performance liquid chromatography on a graphitic carbon column. *Journal of Chromatography A*, 914, 161-166.
- Guzelian, P.S. (1982). Comparative toxicology of chlorodecone (kepone) in humans and experimental animals. *Annual Review Pharmacology and Toxicology*, 22, 89-113.
- Heemken, O.P., Theobald, N., Hebbel, H., Stachel, B., Reinecke, H. (2000). Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe, in Nebenflüssen und in der Nordsee. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Hamburg.
- Heemken, O.P., Reincke, H., Stachel, B., Theobald, N. (2001). The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere*, 45, 245-259.
- Helmreich, B. (2001). Endokrin wirksame Stoffe in aquatischen Systemen. *Wasser & Boden*, 53/1+2, 4-9.
- Höllrigl-Rosta, A., Vinken, R., Lenz, M., Schäffer, A. (2003). Sorption and dialysis experiments to assess the binding of phenolic xenobiotica to dissolved organic matter in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, 746-752.
- Holmstrup, M. (1997). Drought tolerance in *Folsomia candida* Willem (Collembola) after exposure to sublethal concentrations of three soil-polluting chemicals. *Pedobiologia* 41, 361-368.
- Horn, A. L., Düring, R.-A., Gäth, S. (2003). Calibration and validation of pedotransfer functions for sorption of Cd in soils. *European Journal of Soil Science*, eingereicht.

- Isobe, T., Nishiyama, H., Nakashima, A., Takada, H. (2001). Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environmental Science and Technology*, 35, 1041-1049.
- Jobling, S., Sumpter, J.P. (1993). Detergent components in sewage effluent are weakly estrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquatic Toxicology*, 27: 361-372.
- Jobst, H. (1987). Bestimmung von isomeren 4-Nonylphenolen in Böden. *Fresenius' Zeitung für analytische Chemie*, 328: 644-647.
- Jones, K.C., de Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* 100, 209-221.
- Kalbfus, W. (1998). Exposition und Wirkung endokriner Substanzen im aquatischen System. *Wiener Mitteilungen*, 153, 33-44.
- Kan, A.T., Fu, G., Tomson, M.B. (1994). Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environmental Science and Technology*, 28, 859-867.
- Kan, A.T., Fu, G., Hunter, M., Chen, W., Ward, C.H., Tomson, M.B. (1998). Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: experimental observations and model predictions. *Environmental Science and Technology*, 32, 892-902.
- Kan, A. T., Chen, W., Tomson, M. B. (2000). Desorption kinetics of neutral hydrophobic organic compounds from field contaminated sediment. *Environmental Pollution*, 108 (1), 81-89.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13, 241-248.
- Karickhoff, S.W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10, 833-846.
- Karickhoff, S.W. (1984). Organic pollutant sorption in aquatic systems. *Journal of Hydraulic Engineering*, 110, 707-734.
- Karley, A.J., Powell, S.I, Davis, J.M. (1997). Effect of nonylphenol on growth of *Neurospora crassa* and *Candida albicans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(4): 1312-1317.
- Kögel-Knabner, I., Knabner, P., Deschauer, H. (1991). Dissolved organic matter as carrier for exogeneous organic chemicals in soils. In: W.S. Wilson (ed.), *Advances in Soil Organic Matter Research: the Impact on Agriculture and the Environment*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 121-128.

- Kommalapati, R.R., Valsaraj, K.T., Constant, W.D. (2002). Soil-water partitioning and desorption hysteresis of volatile organic compounds from a Louisiana superfund site soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 73, 275-290.
- Kowalcyk, T. (1992). Auswirkungen verschiedener synthetischer Tenside auf die mikrobielle Aktivität von Böden. In: *Landschaftsentwicklung und Umweltforschung*. Schriftenreihe der TU Berlin, Nr. 87.
- LaGuardia, M.J., Hale, R.C., Harvey, E.P., Mainor, T.M. (2001). Alkylphenol ethoxylate degradation products in land-applied sewage sludge (biosolids). *Environmental Science and Technology*, 35, 4798-4804.
- Lalah, J.O., Schramm, K.W., Henkelmann, B., Lenoir, D., Becheti, A., Günther, K., Kettrup, A. (2003). The dissipation, distribution and fate of a branched ¹⁴C-nonylphenol isomer in lake water/sediment systems. *Environmental Pollution*, 122, 195-203.
- Lee, P.C., Lee, W. (1996). In vivo estrogenic action of nonylphenol in immature female rats. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(3): 341-348.
- Lee, W.-Y., Iannucci-Berger, W.A., Eitzer, B.D., White, J.C., Mattina, M.J.I. (2003). Plant uptake and translocation of air-borne chlordane and comparison with the soil-to-plant route. *Chemosphere*, 53, 111-121.
- Leisewitz, A., Schwarz, W. (1997). Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibuthylphthalat; Benzylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate). Frankfurt am Main, Ökorecherche - Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Umweltbundesamt Forschungsbericht 106 01 076.
- Lienert, D., Gebefuegi, I., Lörinci, G., Kowalcyk, T., Kreß, K. Eds. (1994). Einflüsse der Formulierungshilfsstoffe von Pflanzenbehandlungsmitteln auf Böden. *Texte 28 Berlin*, Umweltbundesamt Berlin. 110 S. (BUA UM10 0185/94-28).
- Marschner, B. (1999). Sorption von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) im Boden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162, 1-14.
- Mattina, M.J.I., Iannucci-Berger, W., Dykas, L. (2000). Chlordane uptake and its translocation in food crops. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 1909-1915.
- Maxin, C.R., Kögel-Knabner, I. (1995). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, June 1995, 46, 193-204.
- McCarthy, J.F., Zachara, J.M. (1989). Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science and Technology*, 23, 496-502.

- McCrary, J.K., McFarlane, C., Lindstrom, F.T. (1987). The transport and affinity of substituted benzenes in soybean stems. *Journal of Experimental Botany*, 38, 1875.
- McLeese, D.W., Zitko, V., Sergeant, D.B., Burrige, L., Metcalfe, C.D. (1981). Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. *Chemosphere*, 10 (7), 723-730.
- McNeal, T.P., Biles, J.E., Begley, T.H., Craun, J.C., Hopper, M.L., Sack, C.A. (2000). Determination of suspected endocrine disruptors in foods and food packaging. In: Keith, L.H., Jones-Lepp, T.L., Needham, L.L. (eds.): *Analysis of environmental endocrine disruptors*. ACS Symposium series 747, 33-52.
- Müller, S., Schlatter, C. (1998). Oestrogenic potency of nonylphenol in vivo – a case study to evaluate the relevance of human non-occupational exposure. *Pure and Applied Chemistry*, 70, 1847-1853.
- Nash, J.E. und Sutcliffe, J.V. (1970). River flow forecasting through conceptual models. I. A discussion of principles. *Journal of Hydrology*, 10, 282-290.
- OECD (1995). Guideline for the testing of chemicals 107: Partition coefficient (n-octanol/water). Shake flask method. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, Frankreich.
- OECD (1999). Guideline for the testing of chemicals, proposal for updating guideline 106. Adsorption – Desorption using a batch equilibrium method. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, Frankreich.
- Ockenden, W., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Sweetman, A.J., Jones, K.C. (2003). The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environmental Pollution*, 121, 75-80.
- Paterson, S., Mackay, D., Tam, D., Shiu, W.Y. (1990). Uptake of organic chemicals by plants: a review of processes, correlations and models. *Chemosphere*, Vol. 21, No. 3, 297-331.
- Pfeiffer, C., Emmerling, C., Schröder, D., Niemeyer, J. (1998). Antibiotika (Ivermectin, Monensin) und endokrine Umweltchemikalien (Nonylphenol, Ethinylöstradiol) im Boden. *UWSF Zeitung für Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 10(3): 147-153.
- Pignatello, J.J. (1998). Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*. 76-77, 445-467.
- Pignatello, J.J., Xing, B. (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, No. 1, 1-11.
- Purdum, C.E., Hardiman, P.A., Bye, V.J., Eno, N.C., Tyler, C.R., Sumpter, J.P. (1994). Estrogenic effects from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology*, 8, 275-285.

- Raber, B., Kögel-Knabner, I. (1997). Influence of origin and properties of dissolved organic matter on the partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Chemosphere*, 48, 443-455.
- Raber, B., Kögel-Knabner, I., Stein, C., Klem, D. (1998). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere*, Vol. 36, No.1, 79-97.
- Riederer, M., Badot, P.M., Garrec, J.P., Richard, B., Schreiber, L., Sümmchen, P., Uhlig, M., Wienhaus, O. (1995). The plant cuticle as an interface between leaves and air-borne pollutants. In: Sandermann, H., Bonnet-Masimbert, M (Hrsg). *EUROSILVA - Contribution to forest tree physiology*, 101-118 Anonymous ed. Editions INRA, Paris.
- Riederer, M., Schreiber, L., (2001). Protecting against water loss: analysis of the barrier properties of plant cuticles. *Journal of Experimental Botany*, 52, 2023-2032.
- Romano, R. (1991). Current studies on Nonylphenol - physical/chemical, biodegradation and aquatic effects, p. 233-239. In *Proceedings of the Seminar on Nonylphenol ethoxylates (NPE) and Nonylphenol (NP)*. Saltsjöbaden, Sweden, Feb. 6-8 1991, Ingvar Bingman, publ., Stockholm, ISBN 91-620-3907-5.
- Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G. (2003). Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environmental Science and Technology*. Vol. 37, 20, 4543-4553
- Ryan, J.A., Bell, R.M., Davidson, J.M., O'Connor, G.A. (1988). Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils. *Chemosphere*, Vol. 17, No. 12, 2299-2323.
- Sabljić, A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J. (1995). QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log K_{OC} vs. log K_{OW} correlations. *Chemosphere*, 31, 4489-4514.
- Samsøe-Petersen, L., Larsen, E.H., Larsen, P.B., Bruun, P. (2002). Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, 36, 3057-3063.
- Scharf, S., Sattelberger, R., Lorbeer, G. (1998). Potenziell hormonell aktive Substanzen in der aquatischen Umwelt, erste Untersuchungsergebnisse aus Österreich. *Wiener Mitteilungen*. 153, 45-58.
- Schellenberg, K., Leuenberger, C., Schwarzenbach, R.P. (1984). Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials *Environmental Science and Technology*, 18, 652-657.
- Schnaak W., Donau, R., Engelke, M., John, T., Kuchler, T., Plöger, U., Raab, M., Schimming, G., Süßenbach, D., Wronski, B., Zydeck, G. (1995). Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen

Schadstoffen im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der Ausbringung von Klärschlamm auf Böden sowie Ableitung von Empfehlungen für Normwerte. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93. Fraunhofer - Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie Schmallenberg und Bergholz - Rehbrücke und Landesumweltamt Brandenburg. Im Auftrag des Landesumweltamtes Brandenburg, 170 S.

- Schreiber, L., Schönherr, J. (1992). Uptake of organic chemicals in conifer needles: surface adsorption and permeability of cuticles *Environmental Science and Technology*, 26, 153-159
- Schreiber, L. (1995). A mechanistic approach towards surfactant/wax interactions: effects of octaethylenglycolmonododecylether on sorption and diffusion of organic chemicals in reconstituted cuticular wax of barley leaves. *Pesticide Science*, 45, 1-11.
- Schreiber, L., Riederer, M., Schorn, K. (1996): Mobilities of organic compounds in reconstituted wax of barley leaves: effects of monodisperse alcohol ethoxylates on diffusion of pentachlorophenol and tetracosanoic acid. *Pesticide Science*, 48, 117-124.
- Schreiber, L., Hartmann, K., Skrabs, M., Zeier, J. (1999). Apoplastic barriers in roots: chemical composition of endodermal and hypodermal cell walls. *Journal of Experimental Botany*, 50, 1267-1280.
- Schreiber, L. (2004). Persönliche Mitteilung.
- Schroll, R., Scheunert, I. (1992). A laboratory system to determine separately the uptake of organic chemicals from soil by plant roots and by leaves after vaporization. *Chemosphere*, Vol. 24, No. 1, 97-108
- Sekela, M., Brewer, R., Moyle, G., Tuominen, T. (1999). Occurrence of an environmental estrogen (4-nonylphenol) in sewage treatment plant effluent and the aquatic receiving environment. *Water Science and Technology*, 39, 217-220.
- Seth, R., Mackay, D., Muncke, J. (1999). Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environmental Science and Technology*, 33, 2390-2394.
- Singer, P.L. (1949): Occupational oligospermia. *Journal of the American Medical Association*, 140, 1249.
- Singh, N. (2002). Sorption behavior of triazole fungicides in indian soils and its correlation with soil properties. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2002, 50, 6434-6439.
- Soto, A.M., Justicia, H., Wray, J.M., Sonnenschein, C. (1991). p-Nonylphenol: an estrogenic xenobiotic released from "modified" polystyrene. *Environmental Health Perspectives*, 92: 167-173.

- Sparks, D.L. (1995). Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, USA, 267 S.
- Stephanou, E., Giger, W. (1982). Persistent organic chemicals in sewage effluents. II. Quantitative determinations of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates by glass capillary gas chromatography. Environmental Science and Technology, 16, 800-805.
- Sundaram, K.M.S. und Szeto, S. (1981). The dissipation of nonylphenol in stream and pond water under simulated field conditions. Journal of Environmental Science and Health, B16, 767-776.
- TGL 25418/04 (1975). Chemische Bodenuntersuchung: Bestimmung des Gehaltes an organischer Substanz. (für PS 2 und PS 3)
- Thiele, B., Günther, K., Schwuger, M.J. (1997). Alkylphenol ethoxylates: trace analysis and environmental behavior. Chemical Reviews, 97, 3247-3272.
- Thiele, S., Leinweber, P. (2001). Parameterization of Freundlich adsorption isotherms for heavy metals in soils from an area with intensive livestock production. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 164, 623-629.
- Topp, E., Scheunert, I., Attar, A., Korte, F. (1986). Factors affecting the uptake of ¹⁴C-labeled organic chemicals by plants from soil. Ecotoxicology and Environmental Safety, 11, 219-228.
- Trapp, S. (1995). Model for uptake of xenobiotics into plants. In: Trapp, S., McFarlane, J.C. (Hrsg.): Plant Contamination – Modeling and simulation of organic chemical processes. Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 254 S.
- Trocme, M., Tarradellas, J., Védy, J.-C. (1988). Biototoxicity and persistence of nonylphenol during incubation in a compost-sandstone mixture. Biology and Fertility of Soils, 5, 299-303
- Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada, H., Muraki, K., Tsuji, M. (2000). 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa. Chemosphere, 41, 757-762.
- Tyree, M.T., Peterson, C.A., Edgington, L.V. (1979). A simple theory regarding ambimobility of xenobiotics with special reference to the nematicide oxamyl. Plant Physiology, 63, 367.
- Van Rye, D.A, Dachs, J., Gigliotti, C.L., Brunciak, P.A., Nelson, E.D., Eisenreich, S.J. (2000). Atmospheric Seasonal Trends and Environmental Fate of Alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary. Environmental Science and Technology, 34, 2410-2417.
- VDLUFA (Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten) (1991). Methodenbuch Band 1: Die Untersuchung von Böden. VDLUFA-Verlag, Darmstadt.

- Vikelsøe, J., Thomsen, M., Johansen, E., Carlsen, L. (1999). Phthalates and nonylphenol in soils. NERI Technical Report No. 268, Ministry of Environment and Energy, National Environmental Research Institute, Roskilde, Denmark, 128 S.
- Vinken, R., Schmidt, B., Schäffer, A. (2002). Synthesis of tertiary ¹⁴C-labelled nonylphenol isomers. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 45, 1253-1263.
- Wang, M.-J., Jones, K.C. (1994). Behaviour and fate of chlorobenzenes (CBs) introduced into soil-plant systems by sewage sludge application: a review. *Chemosphere*, 28, 1325-1360.
- Wang, Q.; Yang, W.; Liu, W. (1999). Adsorption of acetanilide herbicides on soil and its correlation with soil properties. *Pesticide Science*, 55, 1103-1108.
- Wedding, R.T., Erickson, L.C. (1957). The role of pH in the permeability of *Chlorella* to 2,4-D. *Plant Physiology*, 32, 503
- Weltin, D., Bilitewski, B. (2001). Mobilität endokrin wirksamer Substanzen im Boden nach Klärschlammaufbringung. In: *Wasser & Boden, Zeitschrift für Wasser- und Abfallwirtschaft*, 53, 22-26.
- Wild, S.R., Jones, K.C. (1992). Polynuclear aromatic hydrocarbon uptake by carrots grown in sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality*, 21, 217-225
- Wilson, S.C., Meharg, A.A. (2003). Investigation of organic xenobiotic transfer, partitioning and processing in air-soil-plant systems using a microcosm apparatus. Part II: comparing the fate of chlorobenzenes in grass planted soils. *Chemosphere*, 53, 583-591.
- Wheeler, T.F., Heim, J.R., LaTorre, M.R., Janes, A.B. (1997). Mass spectral characterization of p-nonylphenol isomers using high-resolution capillary GC-MS. *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 35, January 1997, 19-30.
- Worall, F., Parker, A., Rae, J.E., Johnson, A.C. (1997). A study of the sorption kinetics of isoproturon on soil and subsoil: the role of dissolved organic matter. *Chemosphere*, Vol. 34, No. 1, 87-97.
- Yamamoto, H., Liljestrand, H.M., Shimizu, Y., Morita, M. (2003). Effects of physical-chemical characteristics on the sorption of selected endocrine disruptors by dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, 37, 2646-2657.
- Ye, Q., Puri, R.K., Kapila, S., Lower, W.R., Yanders, A.F. (1991). Studies on uptake of PCBs by *Hordeum vulgare* (barley) and *Lycopersicon esculentum* (tomato). *Chemosphere*, 23, 1397-1406.
- Zsolnay, A. (2003). Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113, 187-209.

Anhang A

Ergebnisse der Sorptionsversuche

Diss Key	Main Key*	Corg [Gew.-%]	pH-Wert	Tongehalt [Gew.-%]	Schluff [Gew.-%]	Sand [Gew.-%]	DOC [g kg ⁻¹]	KP [-]	KPDES** [-]	H** [%]	KOC
3	01024	1,30	4,70	20,43	51,20	28,40	53,38	86,81			6677,69
4	01027	1,90	4,70	19,00	62,20	18,80	142,30	128,90			6784,21
5	01028	2,00	4,60	21,32	62,70	16,00	106,48	139,03			6951,50
6	01029	1,70	4,70	21,04	61,50	17,50	36,18	95,51			5618,24
13	01038	2,00	4,80	16,86	47,10	36,10	51,76	142,34			7117,00
14	02002	0,50	4,80	21,90	42,60	35,50	15,40	27,16			5432,00
15	02003	0,50	4,80	19,40	45,40	35,30	13,68	21,37			4274,00
16	02013	2,10	4,90	17,40	43,40	39,20	106,36	223,78			10656,19
17	02018	0,30	4,70	22,10	50,10	27,90	9,86	19,34			6446,67
18	02021	0,90	4,80	16,50	52,30	31,10	30,40	52,38			5820,00
26	03047	1,77	5,98	11,44	83,66	4,91	67,86	126,62			7153,67
27	03051	2,21	6,44	16,12	76,14	7,75	82,92	171,76			7771,95
28	03055	1,40	6,04	11,26	58,54	30,19	80,26	151,42			10815,71
29	03115	1,05	6,56	10,55	18,64	70,82	79,92	40,72			3878,10
35	04001	1,84	6,70	10,10	75,30	14,60	72,21	165,84			9013,04
36	04002	0,54	7,30	16,40	75,10	8,50	65,91	15,46			2865,92
37	04003	0,64	7,20	24,20	68,80	7,00	102,79	11,76			1843,11
38	04004	0,53	6,50	27,50	67,50	5,00	25,74	16,13			3055,84
43	04022	1,62	6,10	13,10	78,60	8,40	103,97	108,04			6652,18
44	04023	0,86	6,40	23,70	70,60	5,60	66,19	26,96			3134,88
45	04024	0,49	6,80	23,80	70,40	5,80	66,17	13,57			2785,08
46	04025	0,15	6,80	36,20	28,70	35,10	59,20	14,53			9686,67
47	04029	1,39	6,60	8,10	68,20	23,70	130,77	131,81			9468,35
48	04030	0,36	7,00	14,90	66,30	18,80	89,41	13,94			3876,22
49	04031	0,10	7,00	6,30	23,70	70,00	54,32	4,68			4680,00
50	04032	0,09	6,70	10,40	9,40	80,30	40,43	5,24			5822,22
51	04033	1,91	6,50	6,60	70,90	22,60	98,85	151,54			7916,82
52	04034	0,25	6,60	13,80	55,60	30,60	55,11	16,66			6679,50

Diss Key	Main Key*	Corg	pH-Wert	Tongehalt	Schluff	Sand	DOC	KP	KPDES**	H**	KOC
		[Gew.-%]		[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[g kg ⁻¹]	[-]	[-]	[%]	
53	04035	0,23	6,50	4,60	13,80	81,60	48,88	5,39			2323,09
54	04036	0,05	6,50	4,90	4,40	90,80	31,33	7,22			14440,00
55	04044	1,22	5,80	15,20	78,10	6,60	121,09	89,83			7374,62
56	04045	0,37	6,70	29,60	66,70	3,70	80,43	12,79			3445,31
57	04046	0,22	6,80	25,40	68,50	6,10	75,36	8,37			3804,55
58	04047	0,19	6,40	29,50	67,10	3,50	69,65	26,00			13684,21
59	04048	1,10	6,40	17,10	56,30	26,60	79,17	101,12			9175,31
60	04049	0,29	6,60	22,80	51,20	26,00	144,49	10,77			3713,50
61	04050	0,15	6,10	27,90	30,10	41,90	65,77	10,80			7200,00
62	04051	0,24	4,30	31,50	26,20	42,30	62,95	12,99			5462,14
63	04052	2,17	6,40	13,30	47,60	39,00	102,58	194,11			8945,16
64	04053	0,54	6,50	18,80	76,00	5,20	57,97	20,30			3763,14
65	04054	0,30	6,70	27,40	65,30	7,30	60,05	12,30			4077,92
66	04055	0,22	6,30	29,40	46,10	24,50	55,24	11,24			5099,41
69	04060	2,92	6,90	5,60	84,90	9,50	112,10	183,14			6271,92
70	04061	0,67	7,50	9,00	87,90	3,20	88,28	18,80			2805,97
71	04062	0,81	7,70	17,40	80,50	2,20	81,35	9,62			1184,63
72	04063	0,28	7,70	3,20	93,30	3,60	67,87	8,24			2959,53
73	04064	0,28	7,50	4,50	92,10	3,40	59,16	7,20			2571,43
77	04068	1,97	6,70	5,10	78,80	16,10	74,47	158,41			8032,32
78	04069	0,51	7,30	5,70	79,70	14,60	70,07	23,16			4541,18
79	04070	0,54	7,20	6,00	87,60	6,50	57,30	18,87			3498,05
80	04071	0,18	7,20	2,20	38,60	59,10	39,62	16,11			8950,00
81	04072	2,20	6,50	14,80	75,20	10,10	107,91	191,21			8674,90
82	04073	0,48	7,40	20,00	74,40	5,60	74,93	36,74			7654,17
83	04074	0,31	7,80	16,20	74,10	9,70	58,68	22,67			7374,17
84	04075	0,18	7,60	17,00	23,70	59,40	57,64	14,76			8200,00
85	04076	1,91	6,80	8,50	76,70	14,90	102,43	197,32			10330,89
86	04077	0,42	6,90	21,20	69,50	9,30	75,28	22,94			5492,86
87	04078	0,45	6,80	14,00	40,10	45,90	74,75	19,25			4310,00
88	04079	0,23	6,60	8,50	13,60	77,90	53,23	15,70			6766,70

Diss Key	Main Key*	Corg	pH-Wert	Tongehalt	Schluff	Sand	DOC	KP	KPDES**	H**	KOC
		[Gew.-%]		[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[g kg ⁻¹]	[-]	[-]	[%]	
89	04080	0,06	6,30	13,10	29,50	57,50	69,84	6,13			10216,67
90	04081	1,28	7,10	12,40	71,60	16,00	102,06	123,79			9700,64
91	04082	0,31	7,20	25,80	66,20	8,00	71,08	13,85			4467,74
92	04083	0,14	6,90	21,40	29,70	48,90	47,42	18,28			13057,14
93	04084	0,34	6,00	23,40	37,10	39,60	57,53	40,89			12154,20
94	04085	1,51	6,80	8,80	86,90	4,30	116,36	97,20			6445,11
95	04086	0,47	6,90	22,60	73,80	3,50	63,59	15,13			3220,26
96	04087	0,27	6,70	29,40	67,60	3,00	54,76	11,44			4287,51
97	04088	0,29	5,40	29,00	67,70	3,40	54,24	16,71			5761,61
109	04101	1,51	5,90	8,30	56,40	35,30	107,74	113,44			7521,94
110	04102	0,45	6,40	12,40	65,90	21,70	74,39	28,14			6300,44
113	04107	1,51	7,20	16,60	32,10	51,30	65,14	115,10			7632,01
114	04108	0,95	7,40	16,50	35,20	48,30	52,41	30,88			3250,53
115	04109	1,17	7,50	12,80	46,10	41,20	55,14	14,75			1260,68
116	04110	1,80	6,40	11,00	74,60	14,40	100,17	172,41			9588,22
117	04111	0,32	6,70	18,40	72,20	9,40	54,02	16,38			5134,39
118	04112	0,16	6,80	20,60	57,00	22,50	53,23	13,96			8725,00
119	04113	0,10	4,80	24,00	33,90	42,20	45,20	30,73			30730,00
120	04114	0,10	4,60	25,00	39,50	35,50	41,40	28,99			28990,00
121	04115	1,91	6,10	10,70	72,70	16,50	95,07	154,51			8071,98
122	04116	0,49	6,60	13,30	70,80	15,90	59,71	28,63			5875,97
123	04117	0,27	6,90	23,30	62,80	13,80	58,67	12,25			4537,04
124	04118	0,25	7,10	13,00	18,70	68,30	45,43	12,75			5111,86
125	05002	1,46	7,50	56,90	37,10	6,00	31,85	93,32	258,56	63,91	6391,78
126	05004	2,53	7,30	30,50	65,80	3,70	48,33	151,07			5971,15
127	05005	2,23	7,40	32,20	64,00	3,80	30,06	87,31			3915,25
128	05009	2,01	7,40	32,40	58,70	8,90	51,89	150,16			7470,65
129	05010	0,70	7,60	27,10	57,40	15,50	23,02	40,05	87,47	54,22	5721,43
130	05012	0,20	7,70	23,30	66,50	10,20	12,06	29,83	72,38	58,79	14915,00
131	05014	3,42	7,50	32,30	66,70	1,00	25,28	184,61			5397,95
132	05017	3,27	7,50	27,80	68,40	3,80	49,69	219,42	282,71	22,39	6710,09

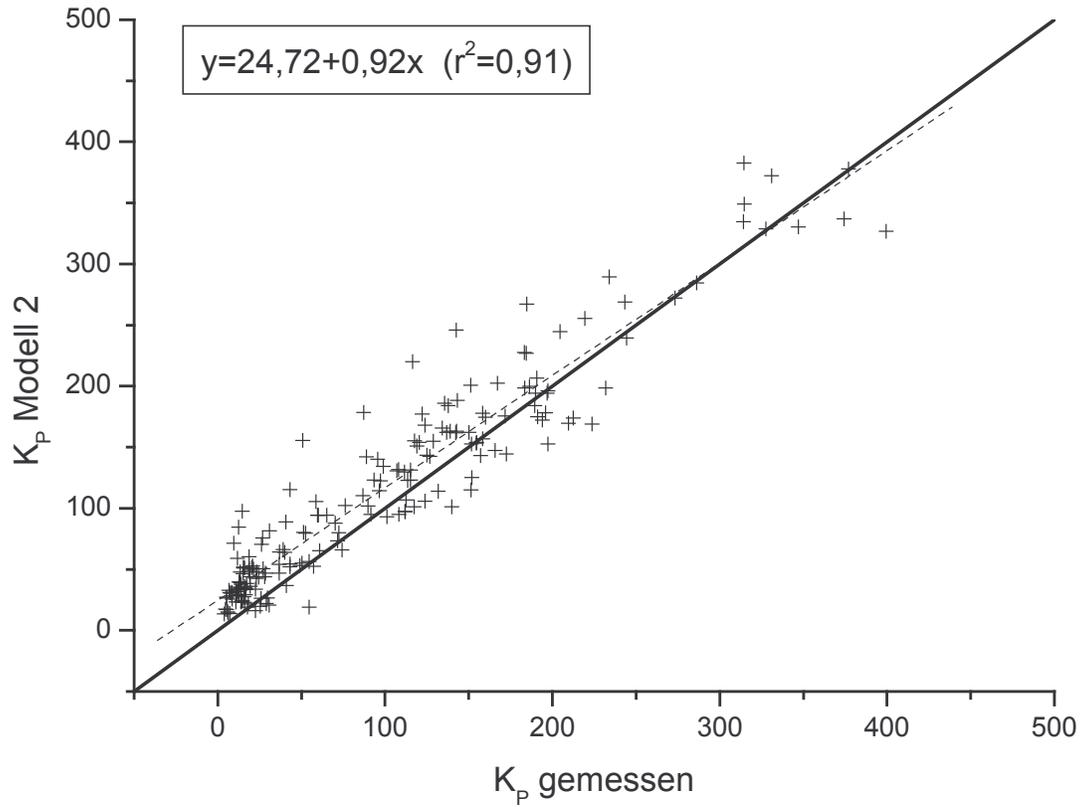
Diss Key	Main Key*	Corg	pH-Wert	Tongehalt	Schluff	Sand	DOC	KP	KPDES**	H**	KOC
		[Gew.-%]		[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[g kg ⁻¹]	[-]	[-]	[%]	
133	05018	2,55	7,60	34,80	62,30	2,90	36,57	167,28			6560,00
134	05020	0,10	7,70	24,40	73,60	2,00	16,71	54,67	183,25	70,17	54670,00
135	05021	1,60	6,90	30,50	68,00	1,50	27,58	115,18			7198,75
136	05022	1,38	7,00	32,60	65,50	1,90	8,85	43,08			3121,74
137	05023	0,70	7,30	29,90	66,90	3,20	23,51	36,97			5281,43
138	05027	2,85	7,60	57,50	39,60	2,90	57,51	184,33			6467,72
139	05031	3,10	7,30	62,70	31,80	5,50	37,22	142,41	301,10	52,70	4593,87
140	05033	2,76	7,40	55,30	34,10	10,60	23,12	116,42			4218,12
141	05035	0,05	7,60	31,90	40,80	27,30	9,31	22,55	53,77	58,06	45100,00
142	05036	2,50	7,20	45,80	45,80	8,40	42,33	186,40	244,66	23,81	7456,00
143	05040	1,77	7,30	22,90	74,80	2,30	36,69	125,10	171,44	27,03	7067,80
144	05041	1,93	7,40	25,00	73,10	1,90	22,06	50,90	103,43	50,79	2637,31
145	05043	0,10	7,70	24,50	71,40	4,10	9,33	17,79	32,61	45,44	17790,00
146	05044	0,30	7,70	22,30	73,00	4,70	7,50	16,74	29,25	42,77	5580,00
147	05045	2,60	7,10	39,20	58,20	2,60	44,71	190,67			7333,46
148	05048	0,10	7,60	30,70	61,80	7,50	12,27	25,43	49,62	48,75	25430,00
166	05098	2,30	7,00	35,60	57,10	7,30	56,19	137,84			5993,04
167	05099	1,20	7,10	37,20	59,20	3,60	17,45	76,22			6351,67
168	05100	1,10	7,10	34,90	60,60	4,50	19,82	59,71			5428,18
169	05101	1,10	7,10	32,60	64,00	3,40	14,23	60,15			5468,18
170	10002	1,67	6,60	19,50	68,90	11,30	65,65	136,30	291,16	53,19	8161,68
171	10003	1,03	6,55	17,30	72,20	10,30	50,50	70,28	171,49	59,02	6823,30
172	10004	1,29	6,38	11,70	76,70	11,60	68,63	112,59	216,78	48,06	8727,91
173	10005	1,60	6,53	12,90	75,60	11,50	54,90	111,71	220,07	49,24	6981,88
174	10006	1,12	6,65	15,00	74,10	10,90	32,08	65,22	145,47	55,16	5823,21
175	10007	1,13	6,38	13,30	74,80	12,00	60,17	108,31	202,46	46,50	9584,96
176	10008	1,16	6,58	15,80	71,80	12,40	60,60	112,18			9670,69
177	10009	1,13	6,65	13,20	74,40	12,40	50,71	91,41	195,53	53,25	8089,38
178	10010	2,34	6,73	26,10	57,00	17,00	86,30	135,46	216,77	37,51	5788,89
179	10011	2,22	6,70	26,20	57,00	16,90	62,49	122,10	293,85	58,45	5500,00
180	10012	1,60	6,43	23,90	59,20	17,00	47,86	107,09	254,34	57,89	6693,13

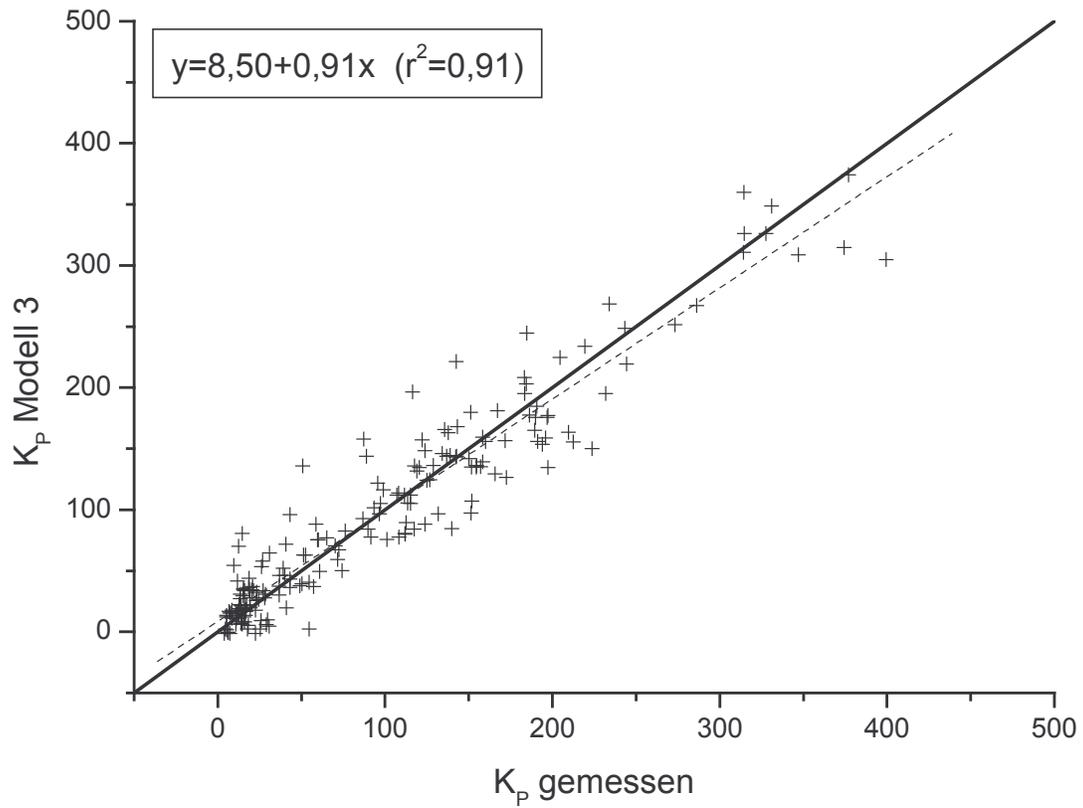
Diss Key	Main Key*	Corg	pH-Wert	Tongehalt	Schluff	Sand	DOC	KP	KPDES**	H**	KOC
		[Gew.-%]		[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[g kg ⁻¹]	[-]	[-]	[%]	
181	10013	2,37	6,48	24,20	58,40	17,50	60,55	143,15	267,51	46,49	6040,08
182	10014	2,07	6,58	23,80	58,10	18,20	60,01	134,18	291,39	53,95	6482,13
183	10015	1,91	6,65	24,20	57,90	17,90	47,25	120,50	266,07	54,71	6308,90
184	10016	1,87	6,25	22,50	59,10	18,50	50,37	119,08	306,43	61,14	6367,91
185	10017	1,93	6,40	23,00	57,50	19,60	54,49	117,67	293,12	59,86	6096,89
186	10018	2,10	6,40	22,90	57,90	19,30	49,72	123,73	305,97	59,56	5891,90
187	10019	1,17	5,83	4,40	29,20	66,50	60,38	111,96	187,38	40,25	9569,23
188	10021	0,58	6,05	5,00	31,50	63,60	20,96	49,04	98,69	50,31	8455,17
189	10022	0,75	5,95	4,70	32,40	63,10	37,85	74,34	149,92	50,41	9912,00
190	10023	0,74	5,65	4,70	30,20	65,10	34,52	60,89	133,99	54,56	8228,38
191	10024	0,62	5,85	5,10	31,40	63,60	30,45	54,75	114,89	52,35	8830,65
192	10025	0,57	5,95	5,10	33,20	61,80	36,33	57,16	94,41	39,45	10028,07
193	10026	0,56	5,63	5,40	32,30	62,30	31,01	43,13	86,55	50,17	7701,79
194	10027	0,60	5,50	5,20	33,20	61,70	32,10	50,39	99,18	49,19	8398,33

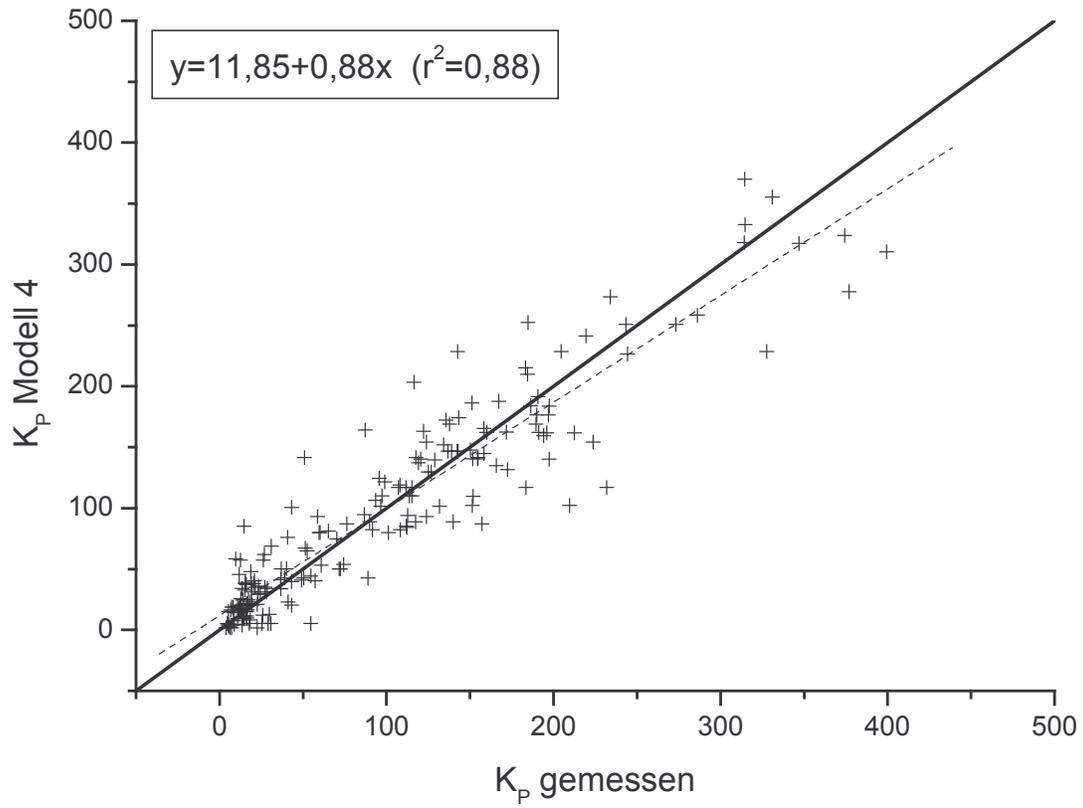
* Die Zahlen der Spalte Main Key entsprechen der Probennummerierung der Bodendatenbank, die im Anhang B auf dem Datenträger zur Schrift "Beiträge zur Parametrisierung und Validierung erweiterter Freundlich-Isothermen für die Beschreibung der Sorption von Cd, Zn, Ni und Cu im Boden" von Andreas Horn, 2003, zu finden ist.

** Die Werte für K_{P-Des} und H ist nur für 37 Böden ermittelt worden.

Anhang B

B1: Nach Modell 2 geschätzte K_p - sowie gemessene K_p -Werte

B2: Nach Modell 3 geschätzte K_p - sowie gemessene K_p -Werte

B3: Nach Modell 4 geschätzte K_p - sowie gemessene K_p -Werte

Anhang C

Ergebnisse der *k*-fold Validierung, 10 mal durchgeführt

	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5
1	0,85977269	0,85628989	0,82966723	0,80637378	0,81339432
2	0,92105647	0,91460352	0,89964449	0,85266784	0,85280597
3	0,92444562	0,91378384	0,93258591	0,91719493	0,91902084
4	0,87911167	0,87284679	0,86528311	0,74751258	0,7488444
5	0,92445285	0,92011968	0,91684176	0,87024057	0,8721729
6	0,91760407	0,91923789	0,90121607	0,86769981	0,86657875
7	0,88545265	0,94769444	0,94131812	0,90828796	0,90621185
8	0,96108174	0,95530413	0,92669061	0,86186117	0,86093493
9	0,90817268	0,90053467	0,87577547	0,91073115	0,91193785
10	0,92036985	0,91451821	0,89998346	0,89745865	0,89726656

Anhang D

Übersicht: Geschlossene Gefäßversuche zum Verbleib von NP nach der Applikation auf den Boden

12.03.03A

12.03.03B

19.03.03C

19.03.03D

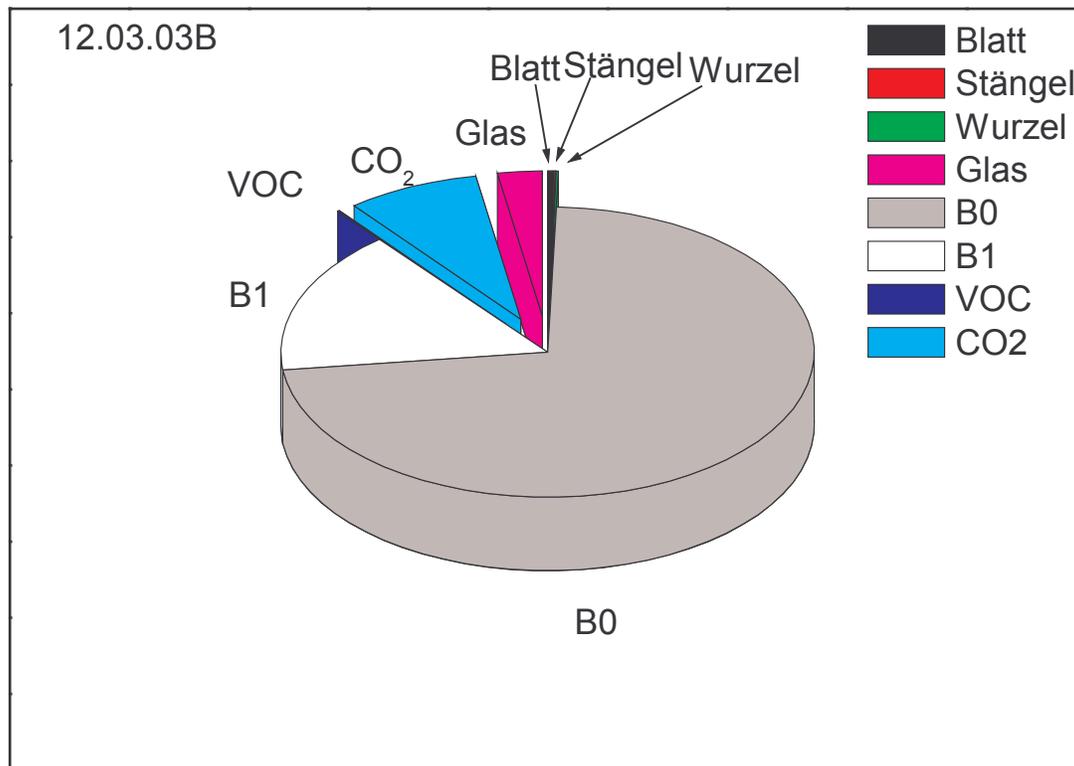
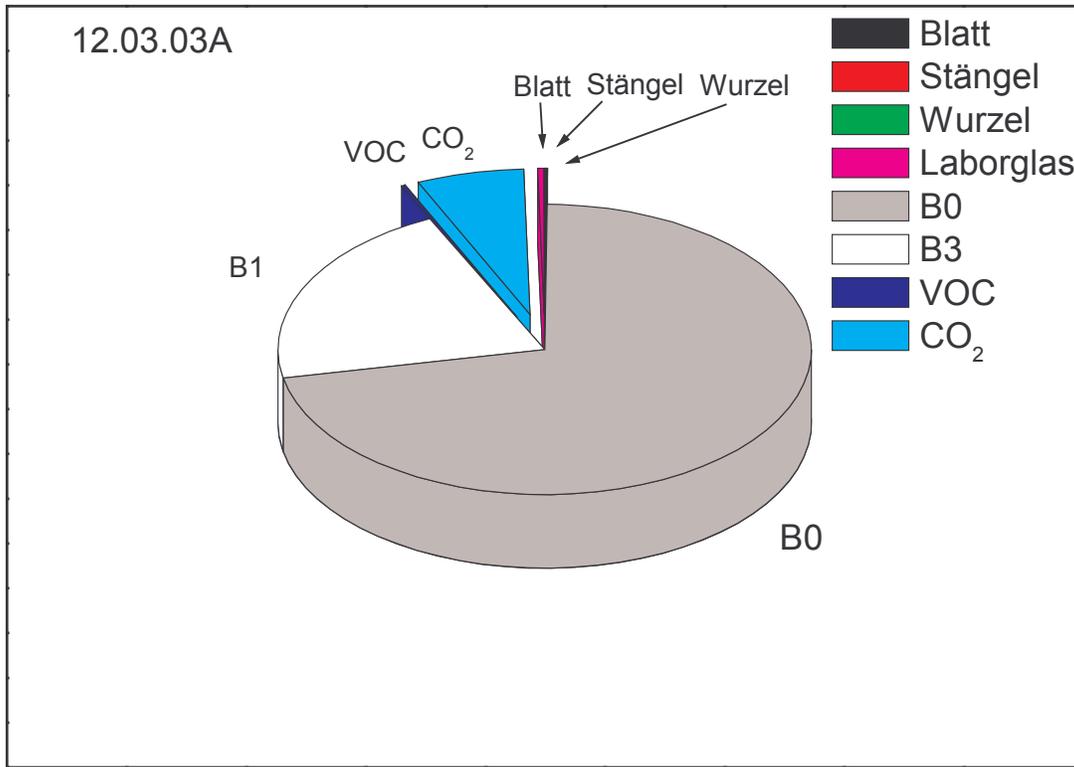
26.03.03A

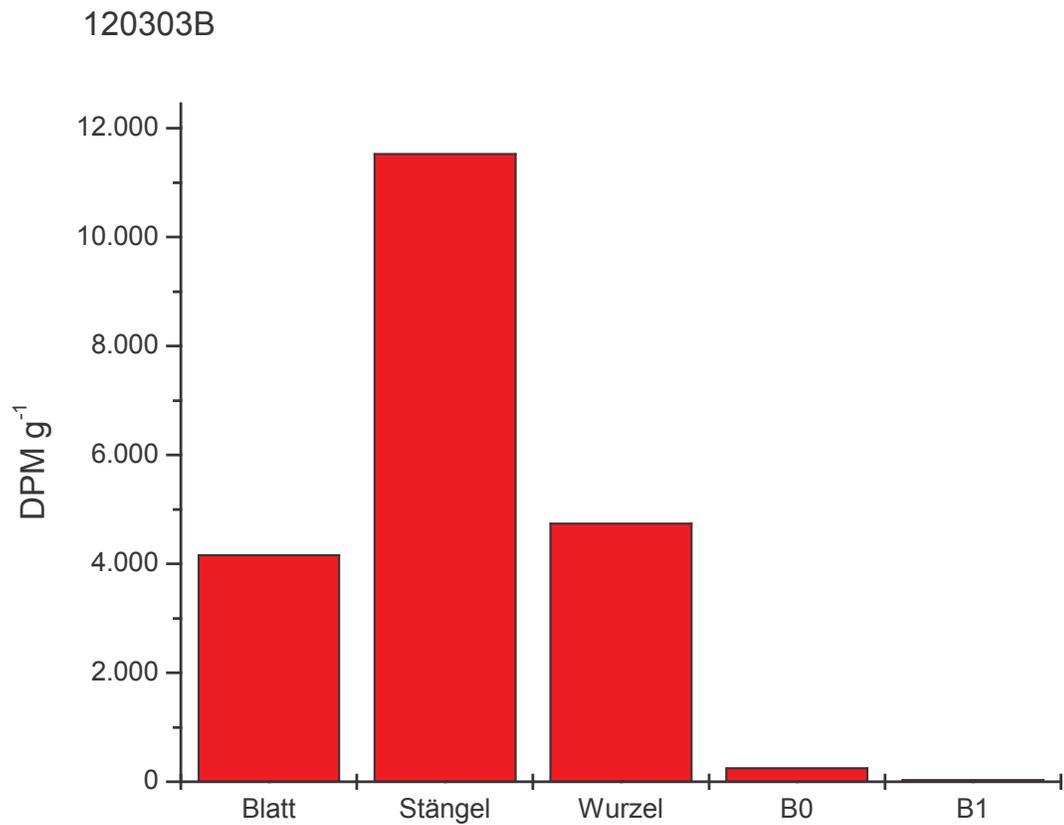
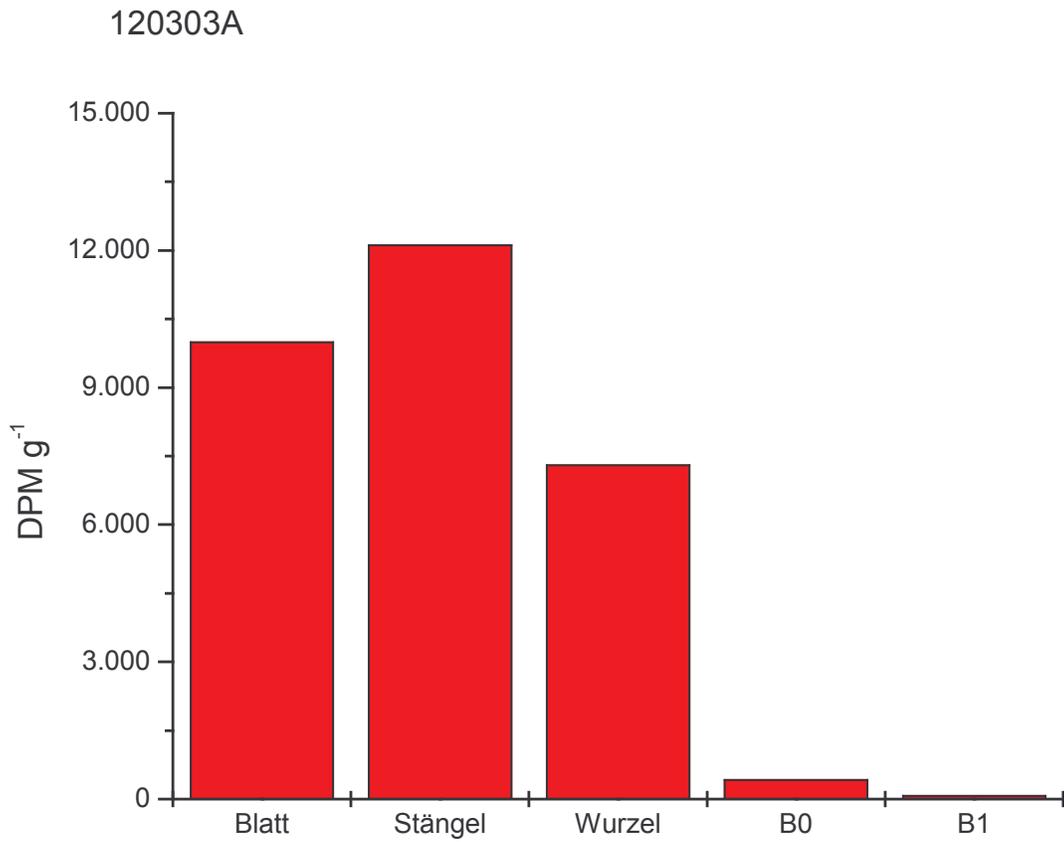
02.04.03C

02.04.03D

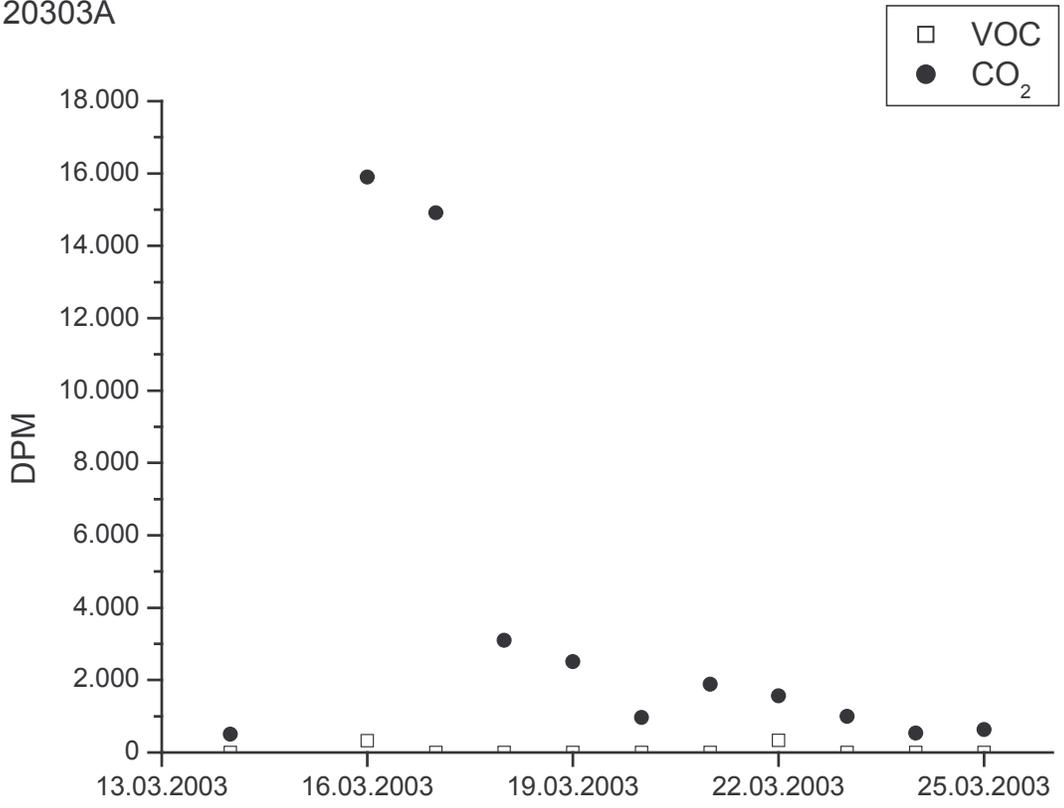
24.07.03A

24.07.03B

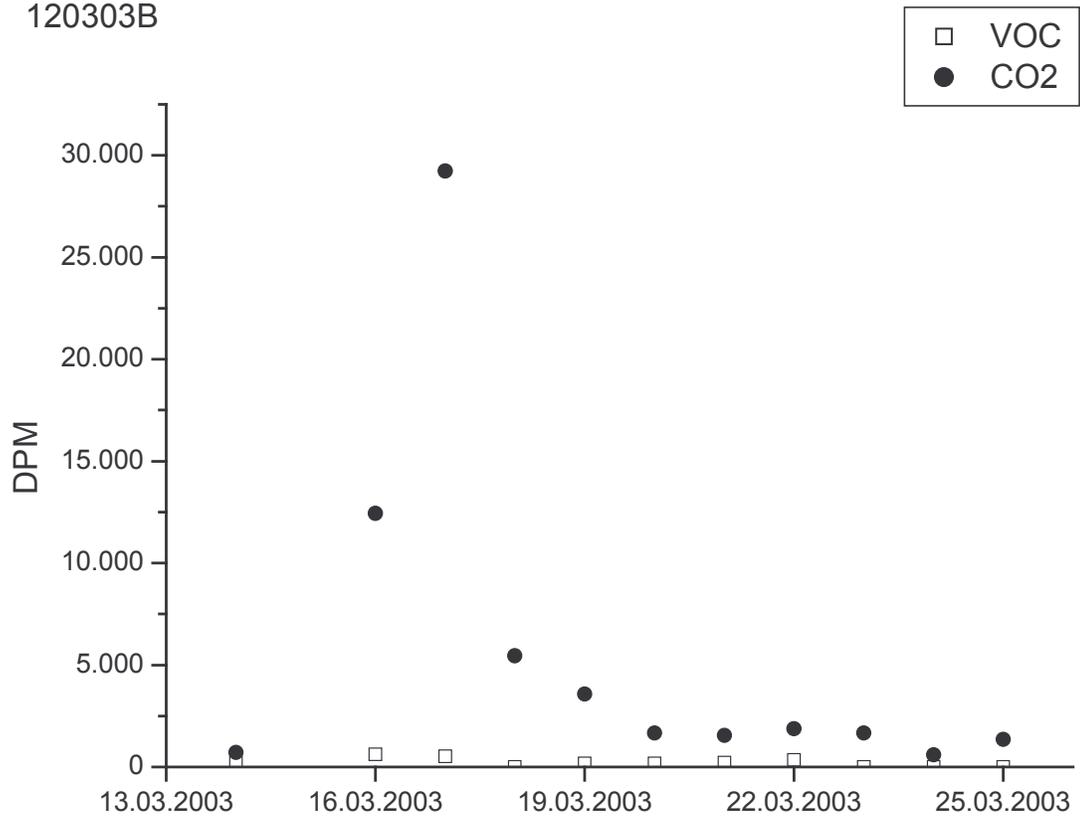


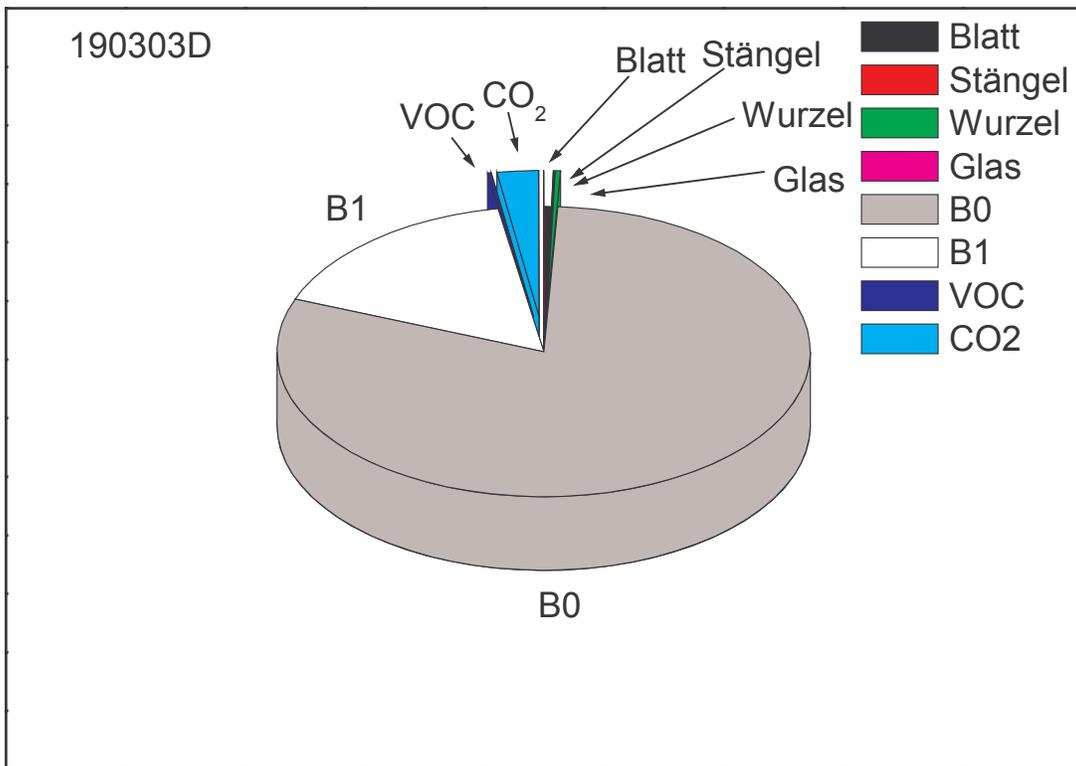
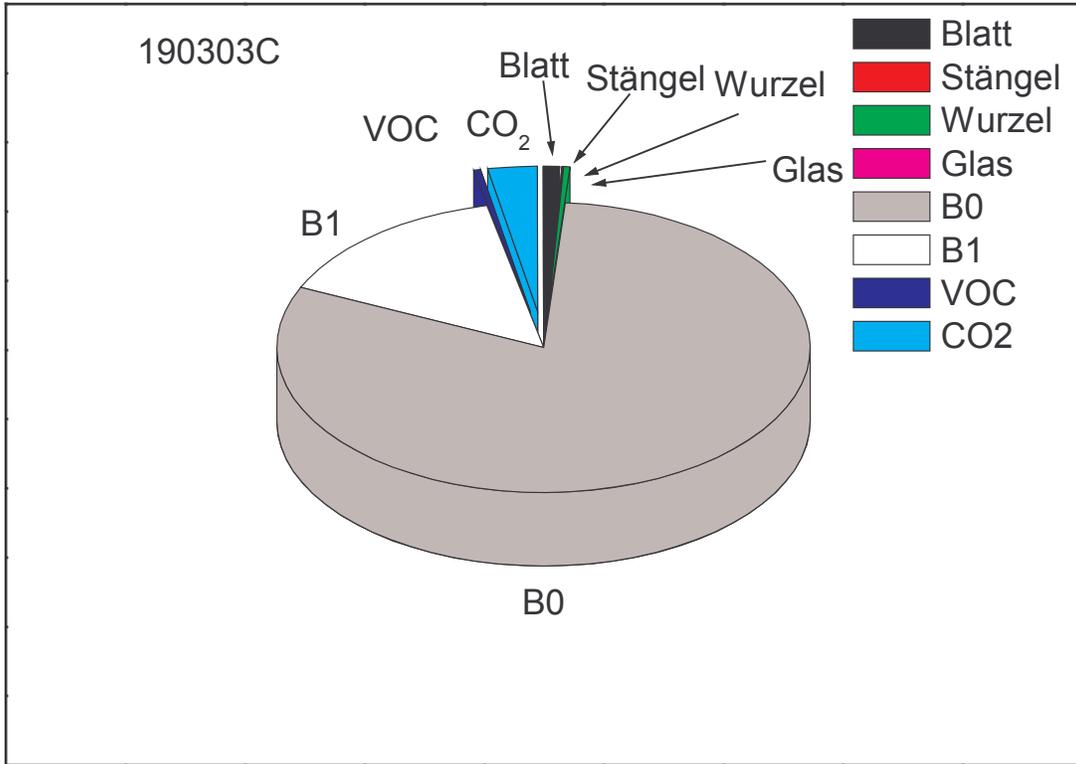


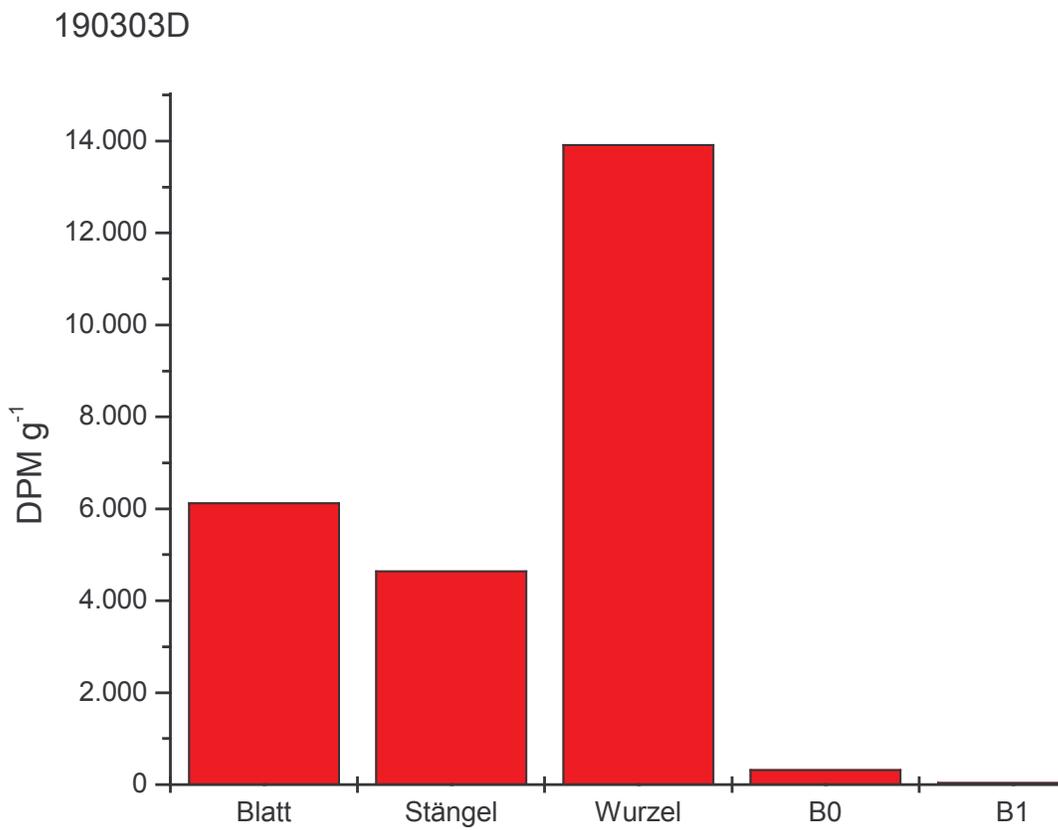
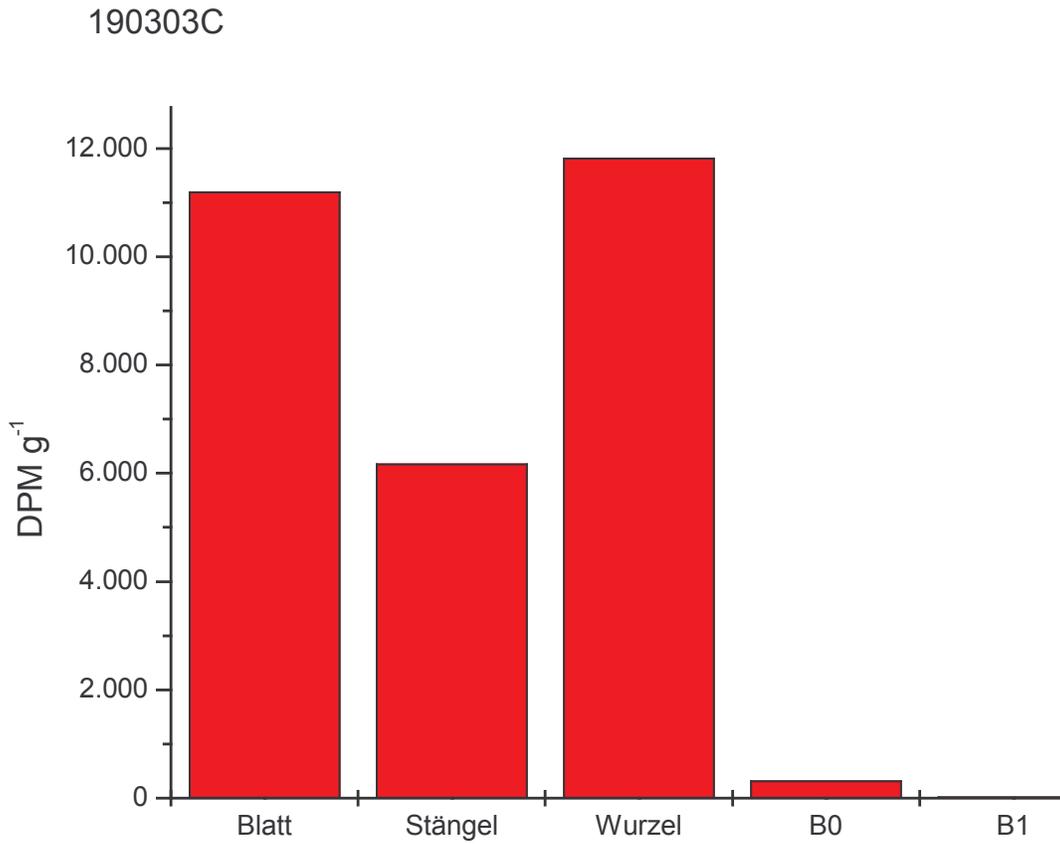
120303A



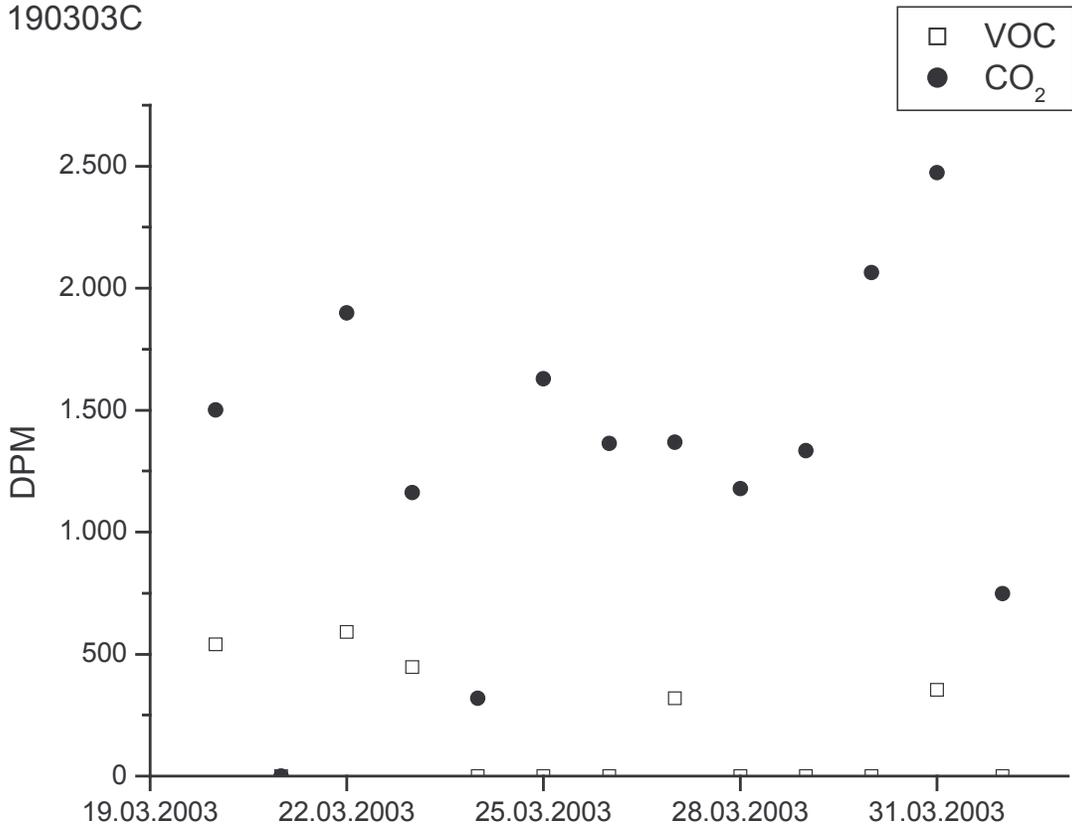
120303B



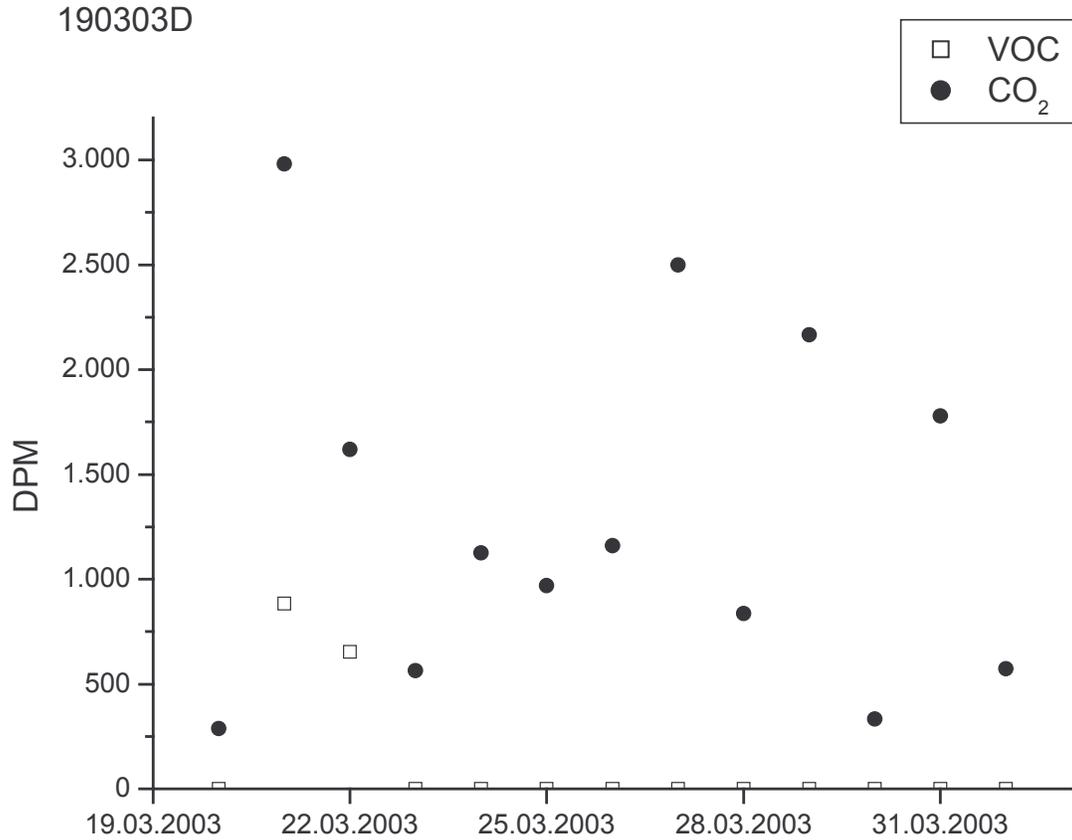


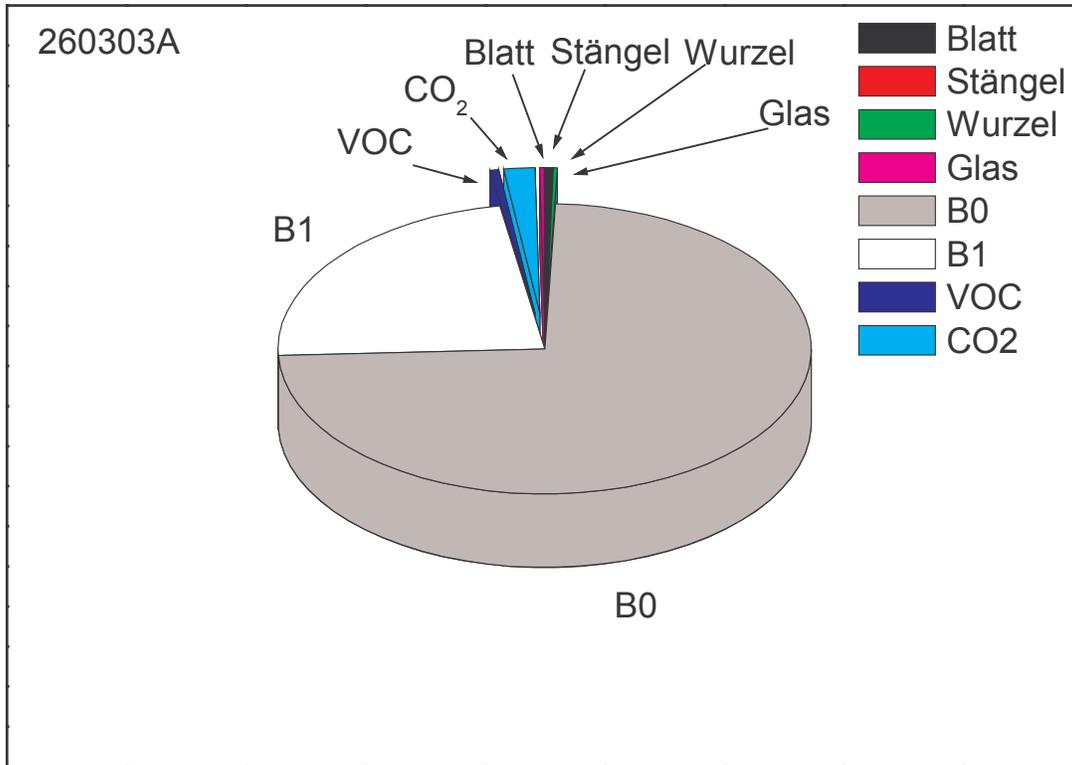


190303C

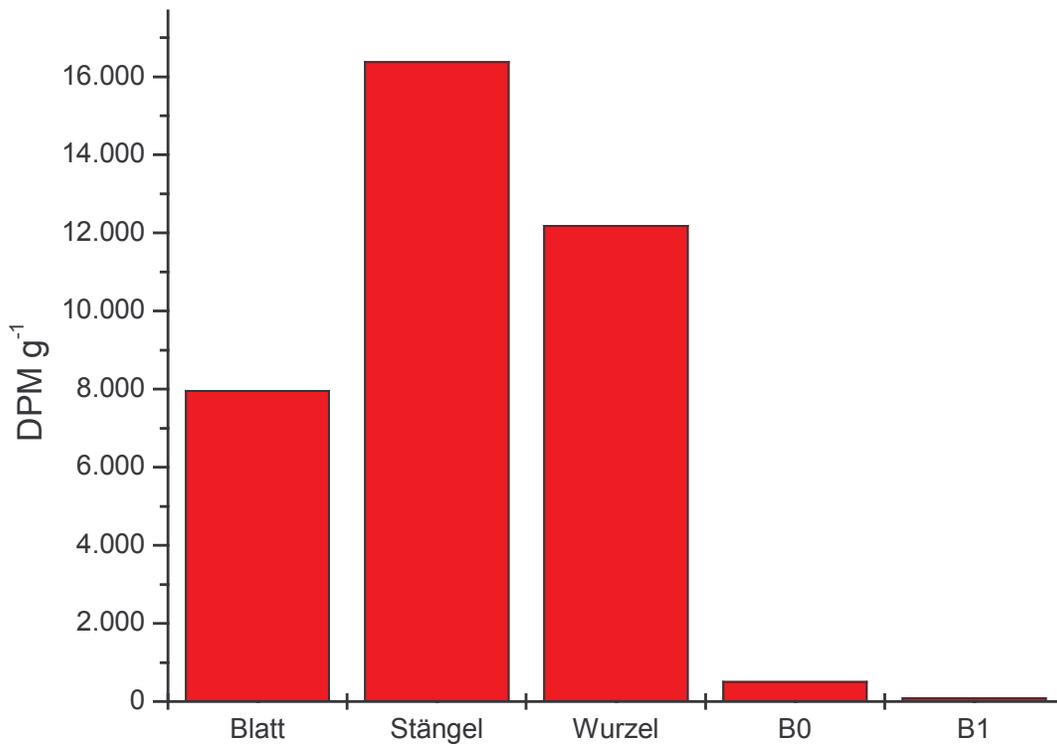


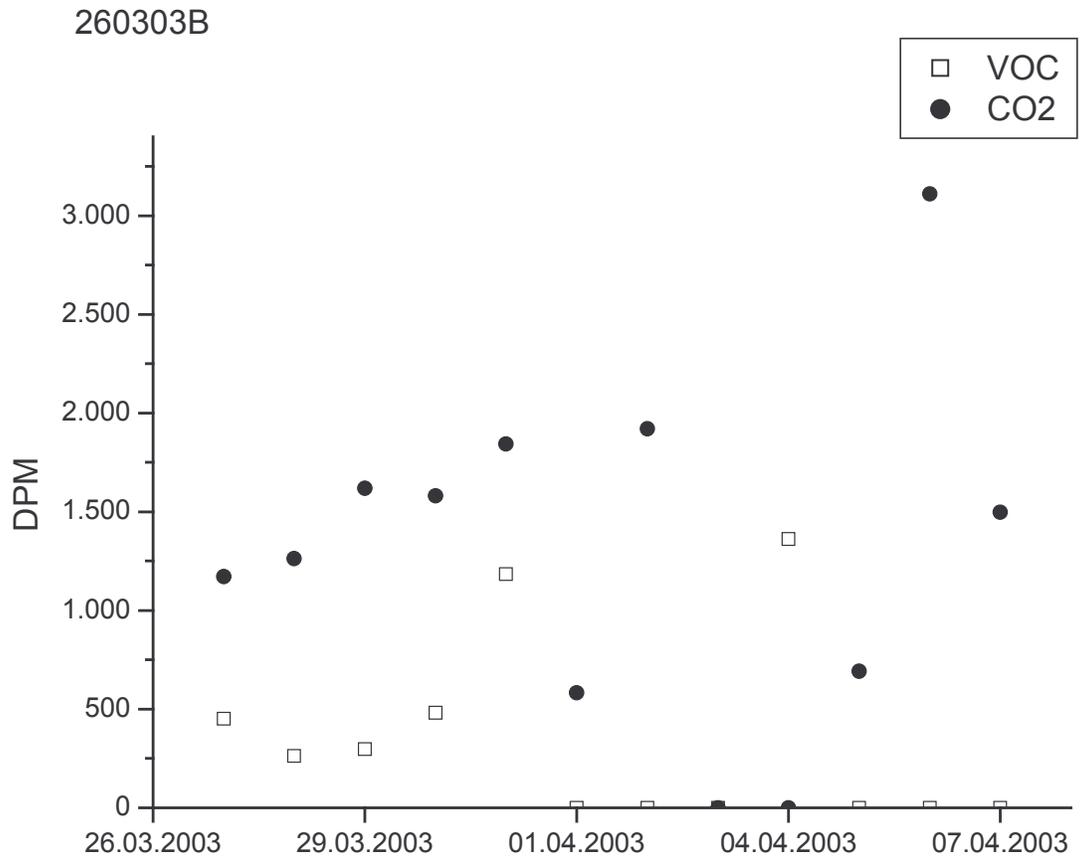
190303D

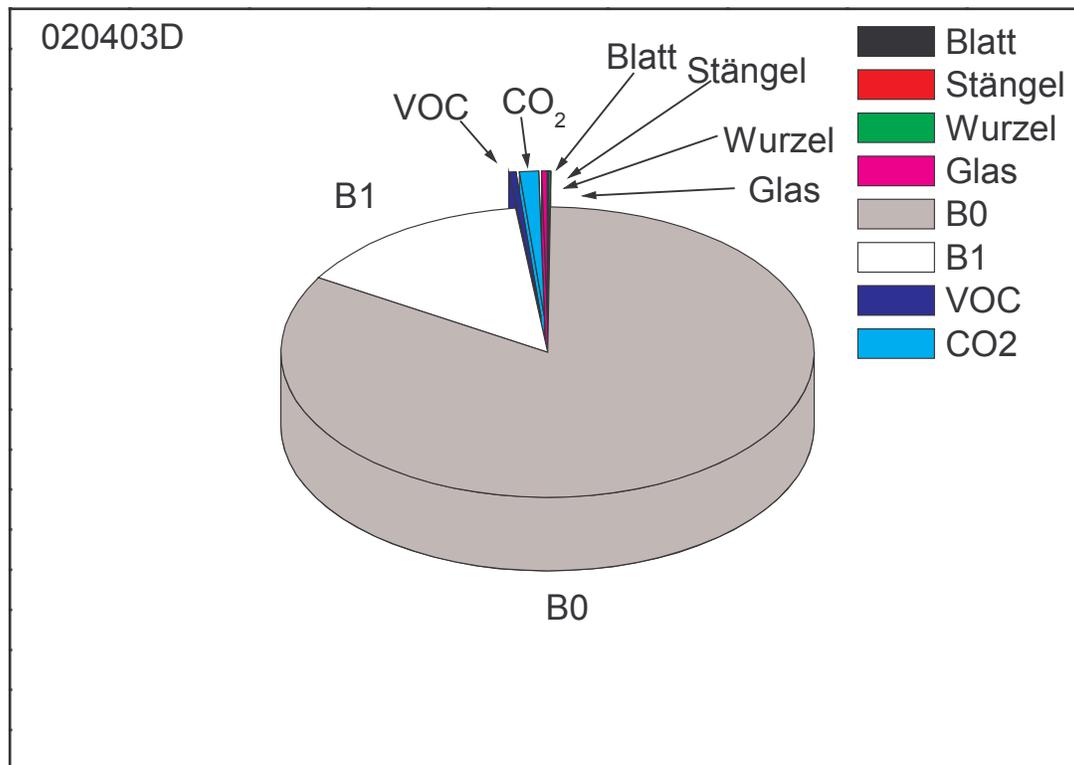
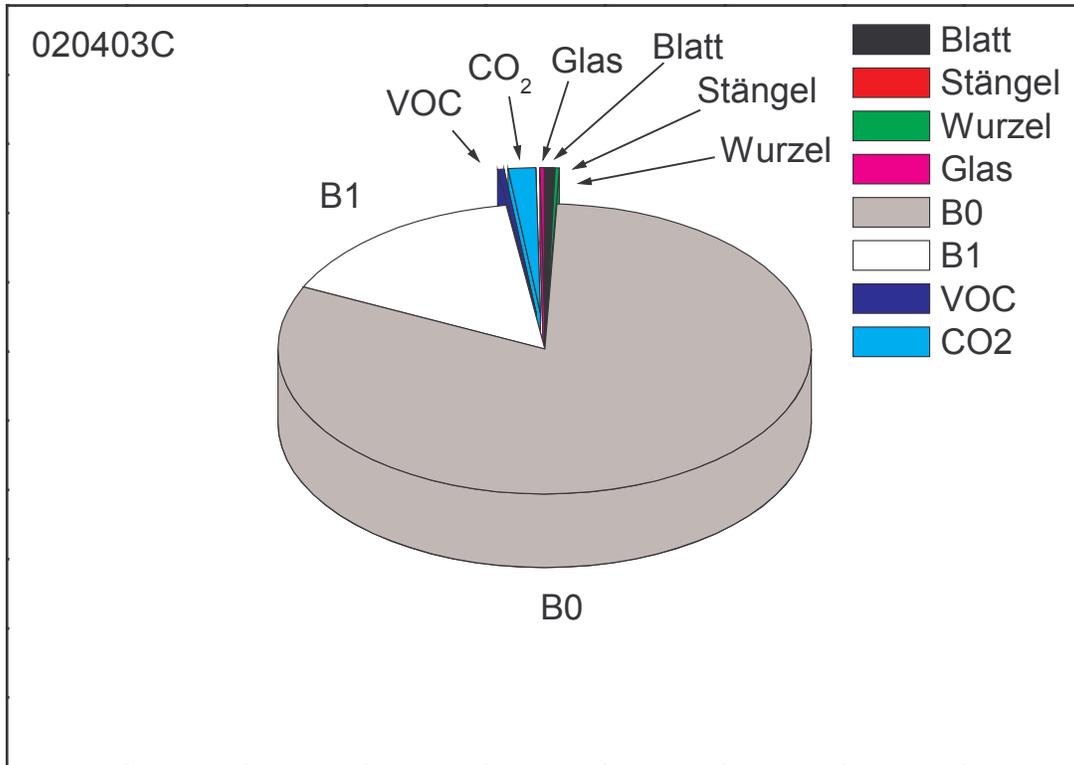


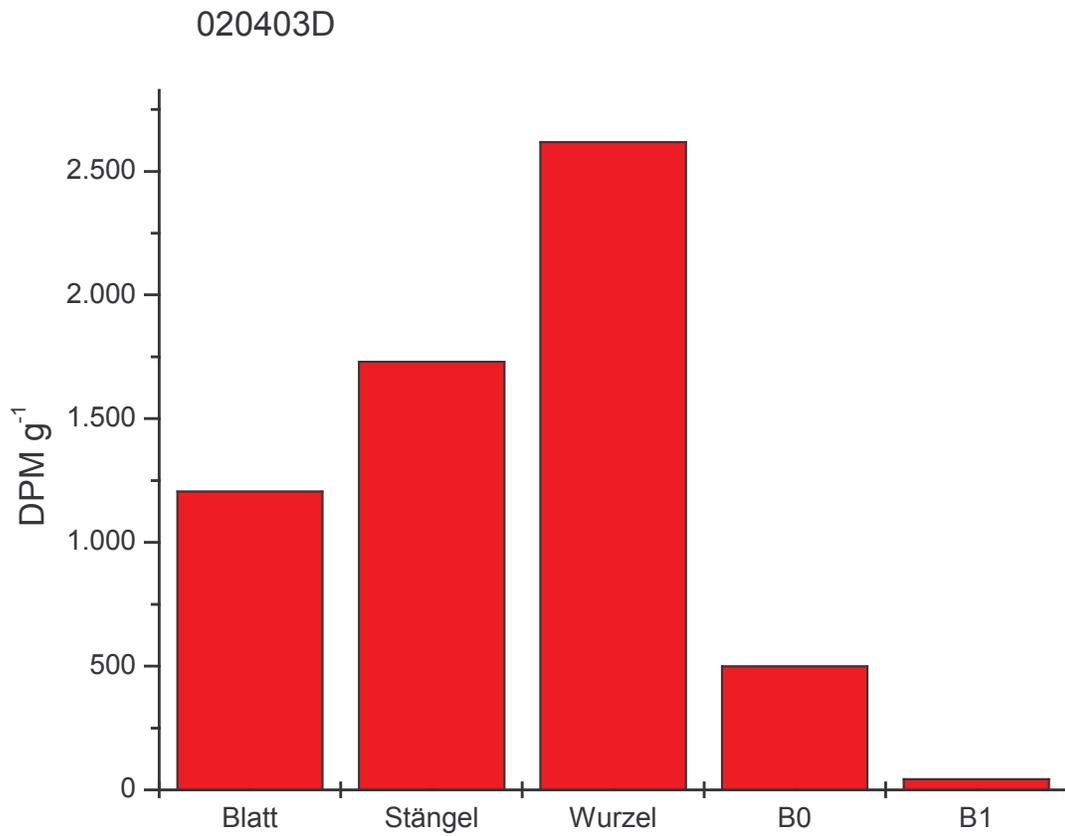
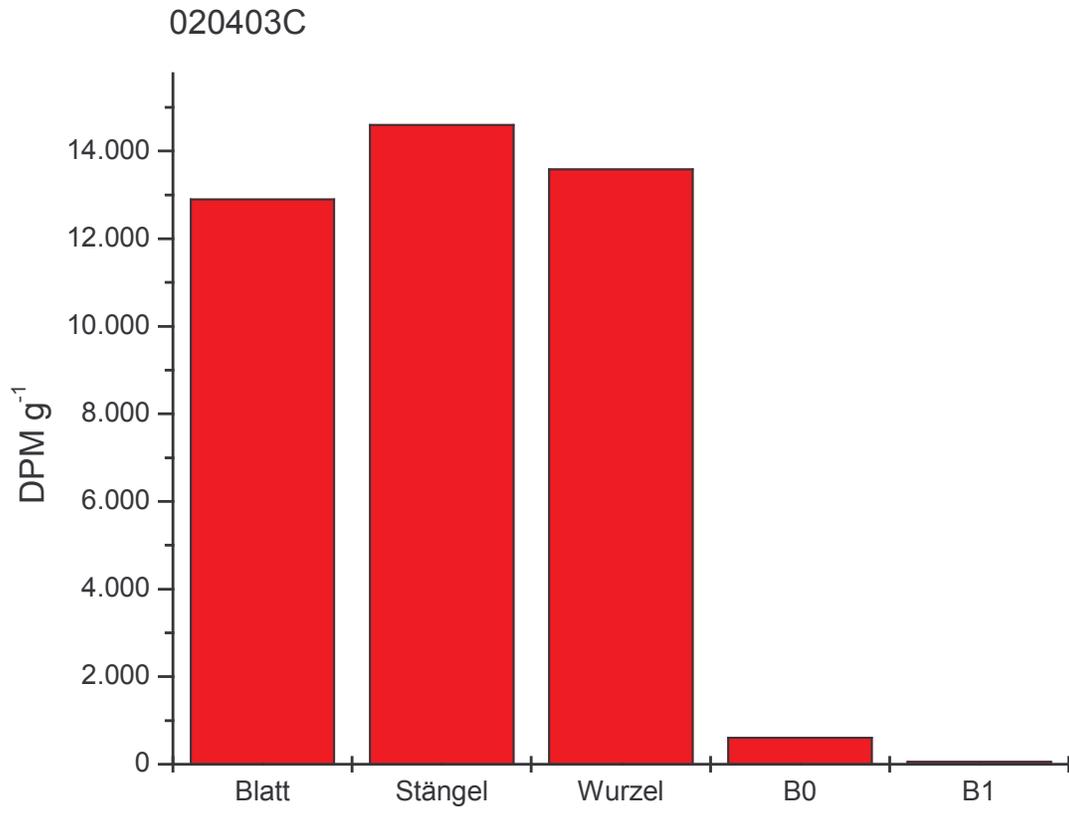


260303A

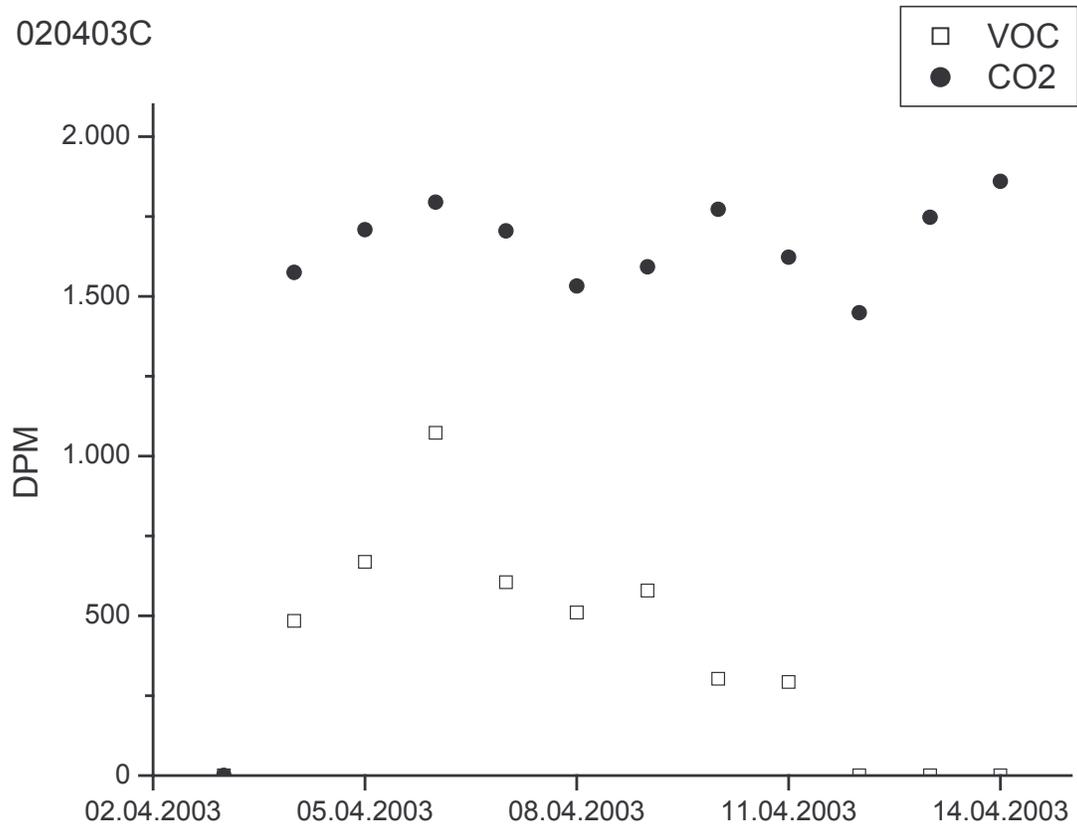




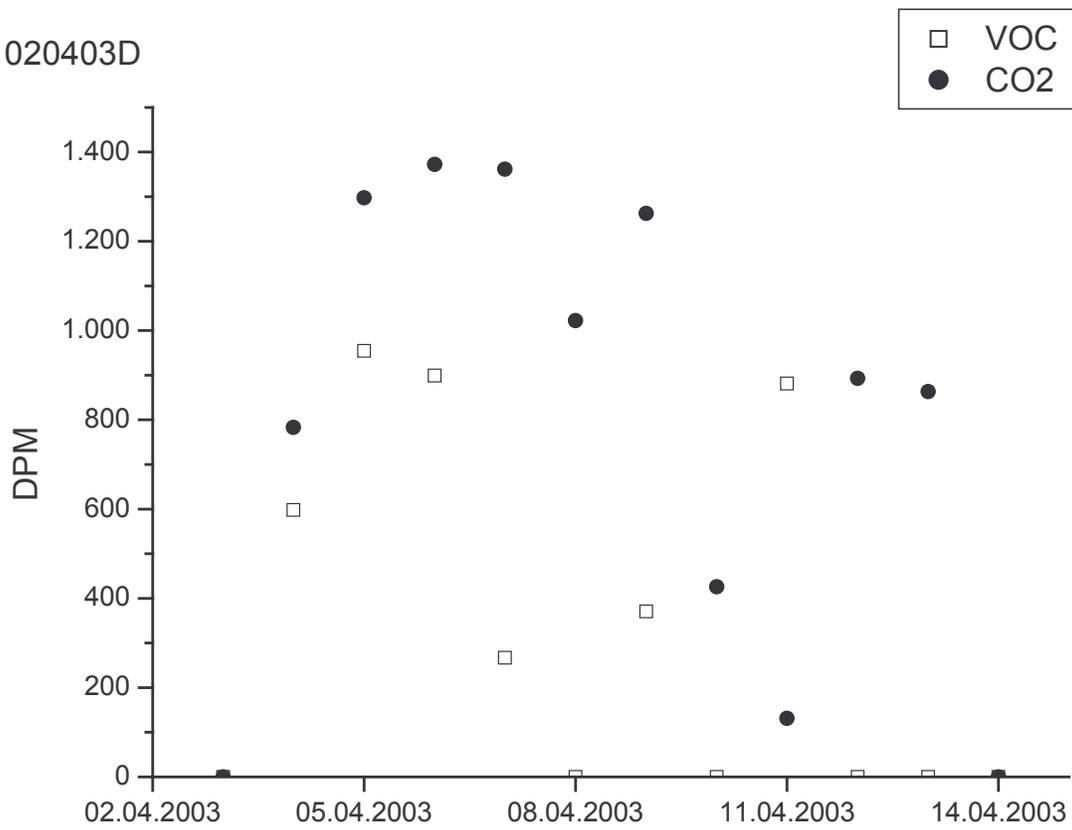


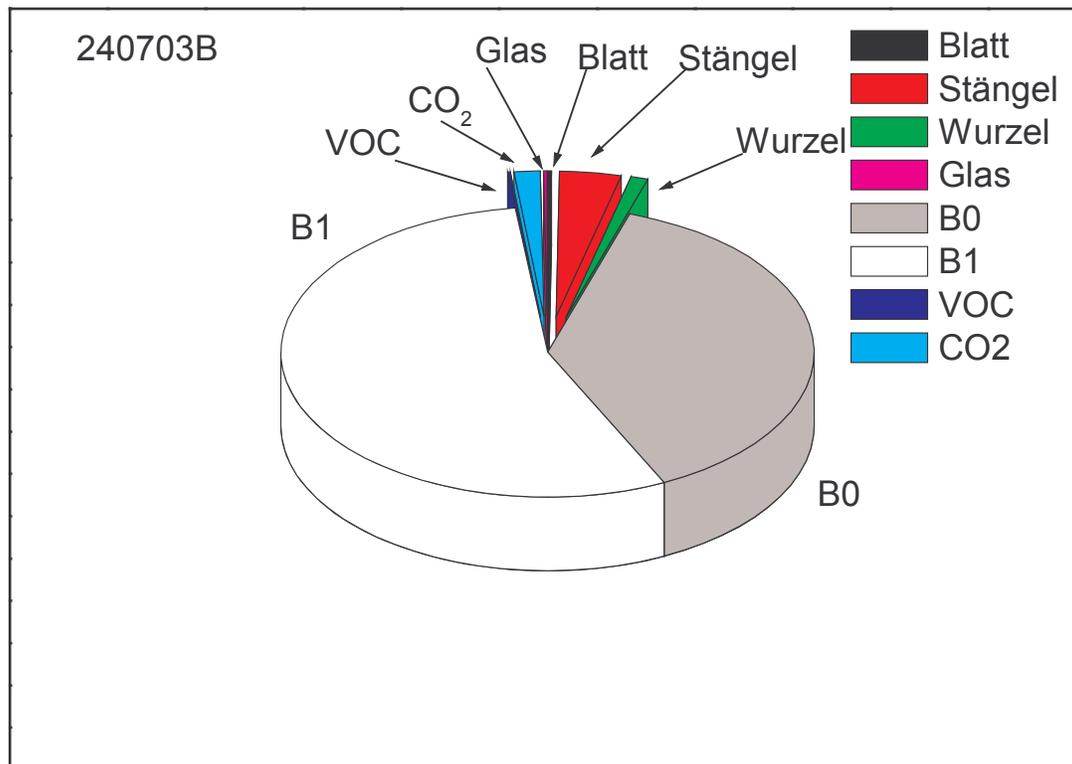
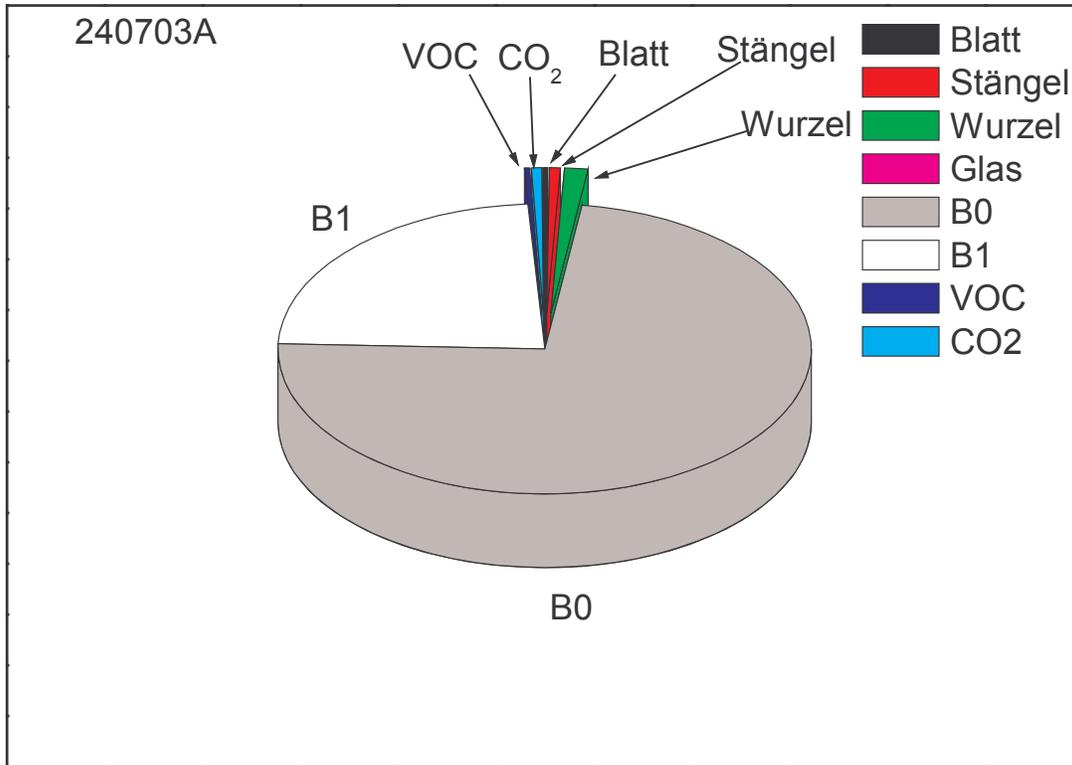


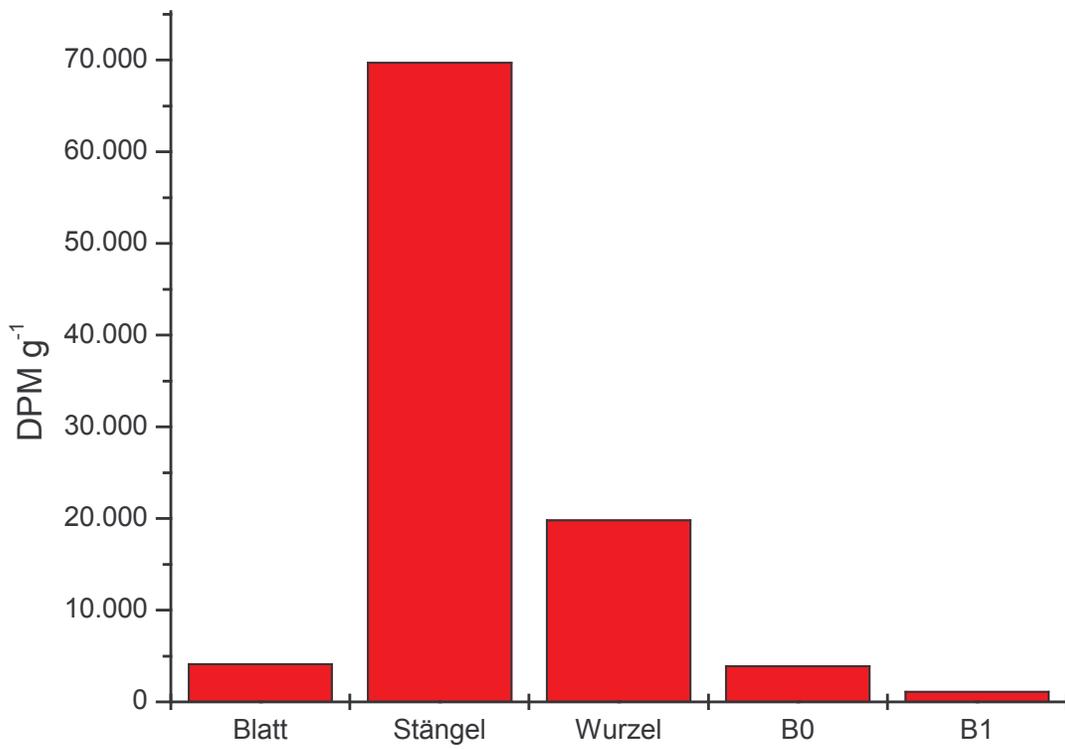
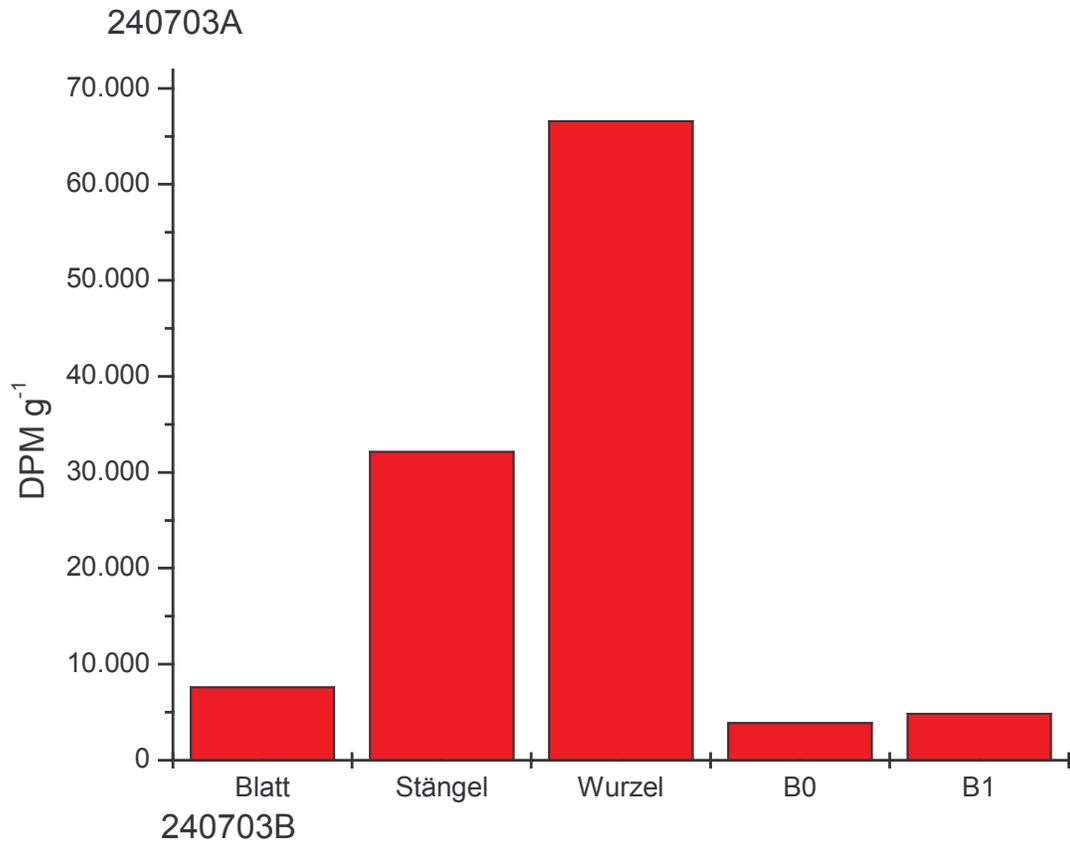
020403C

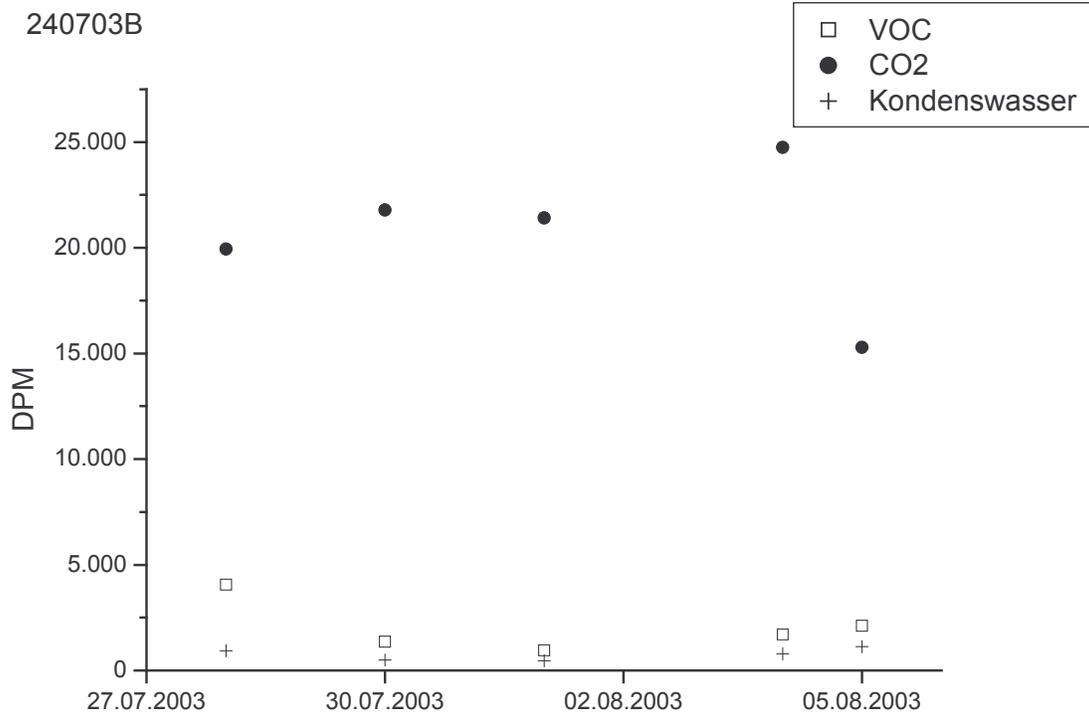
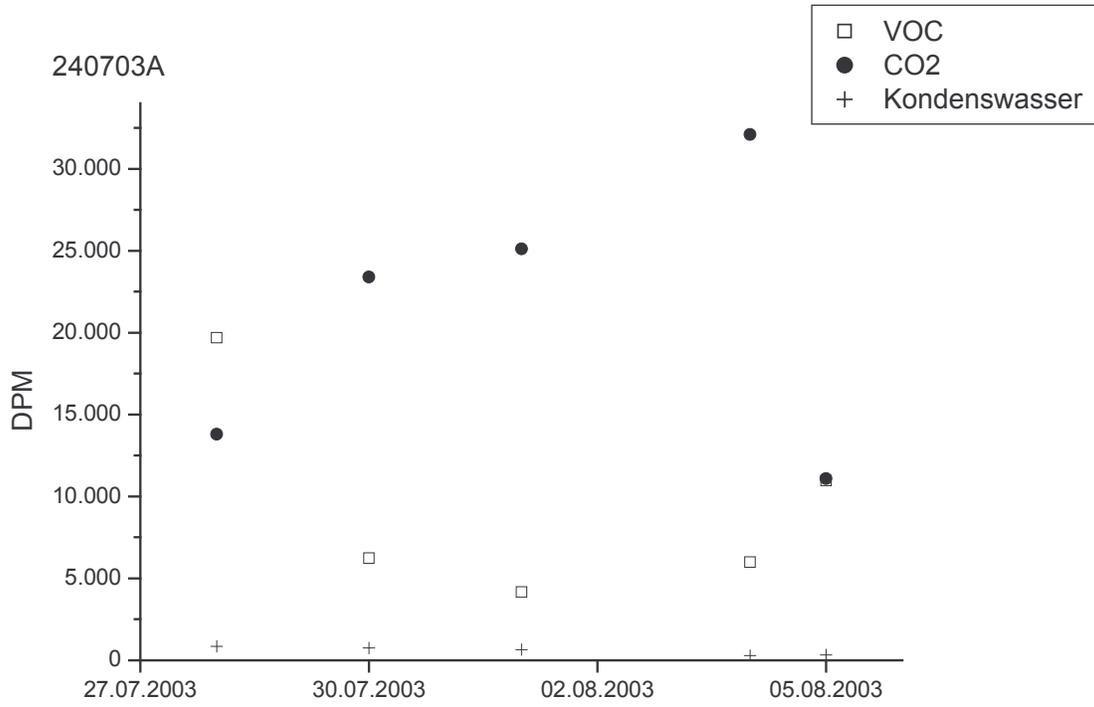


020403D









Übersicht: Verbleib von NP nach Bereitstellung als wässrige Lösung im geschlossenen Versuchssystem

24.04.03C

24.04.03D

02.05.03A

02.05.03B

07.05.03C

07.05.03D

16.05.03A

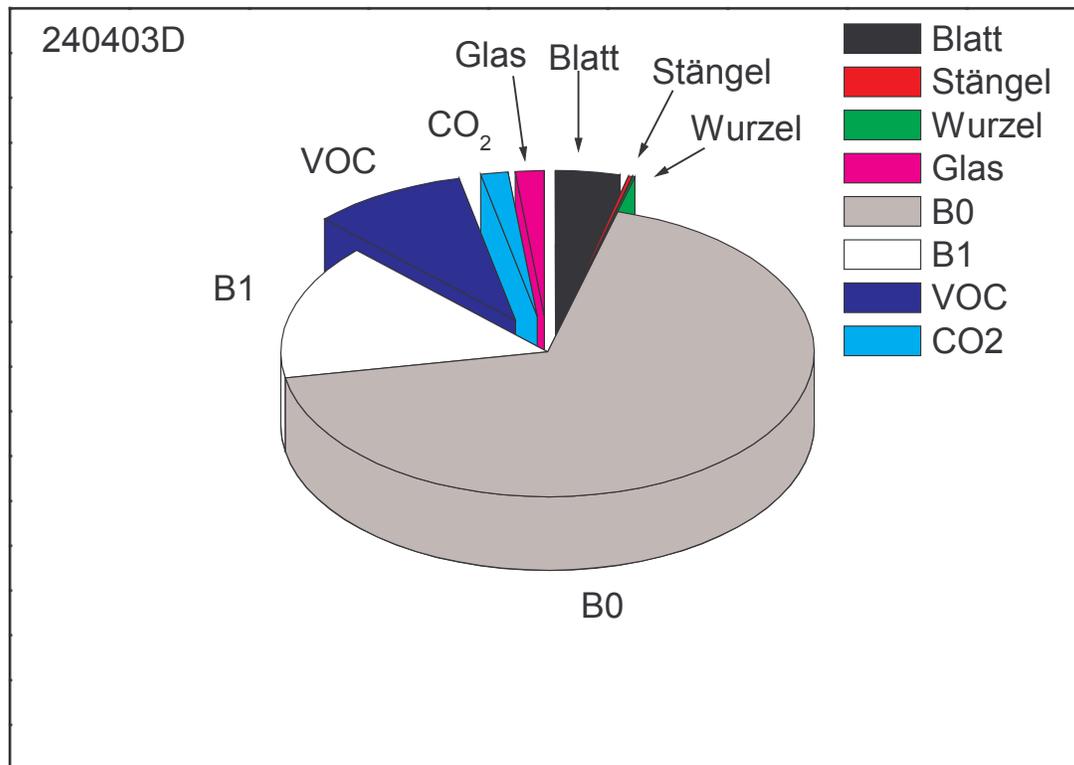
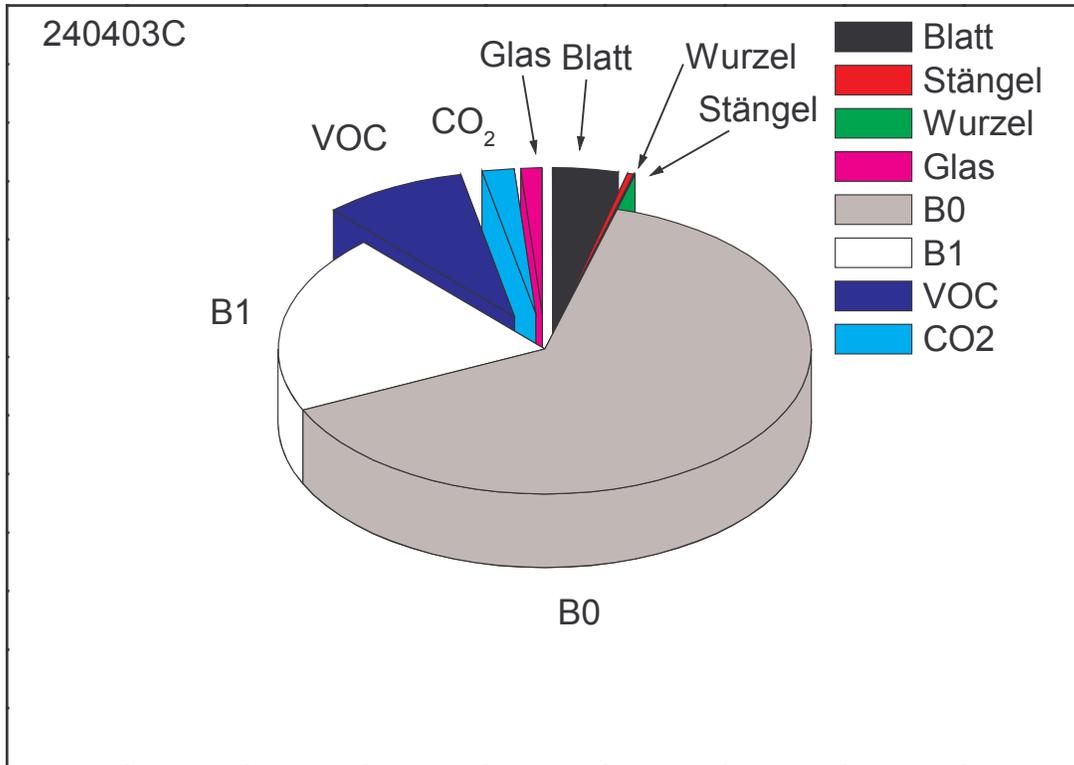
16.05.03B

21.05.03C

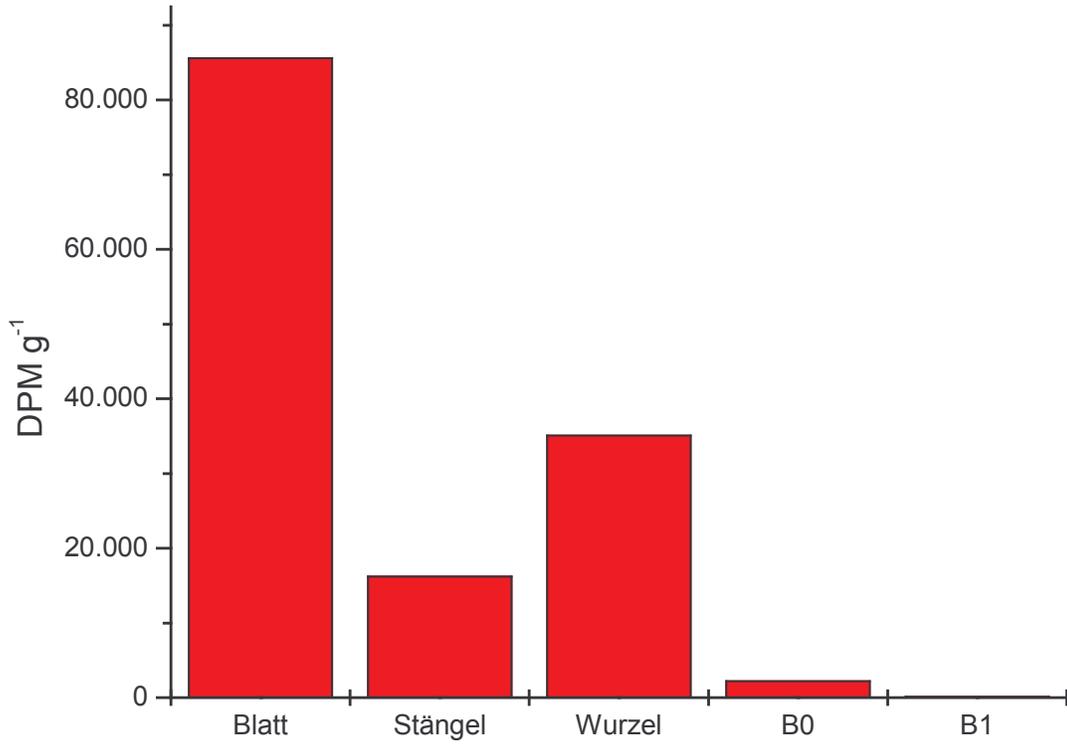
21.05.03D

09.07.03C

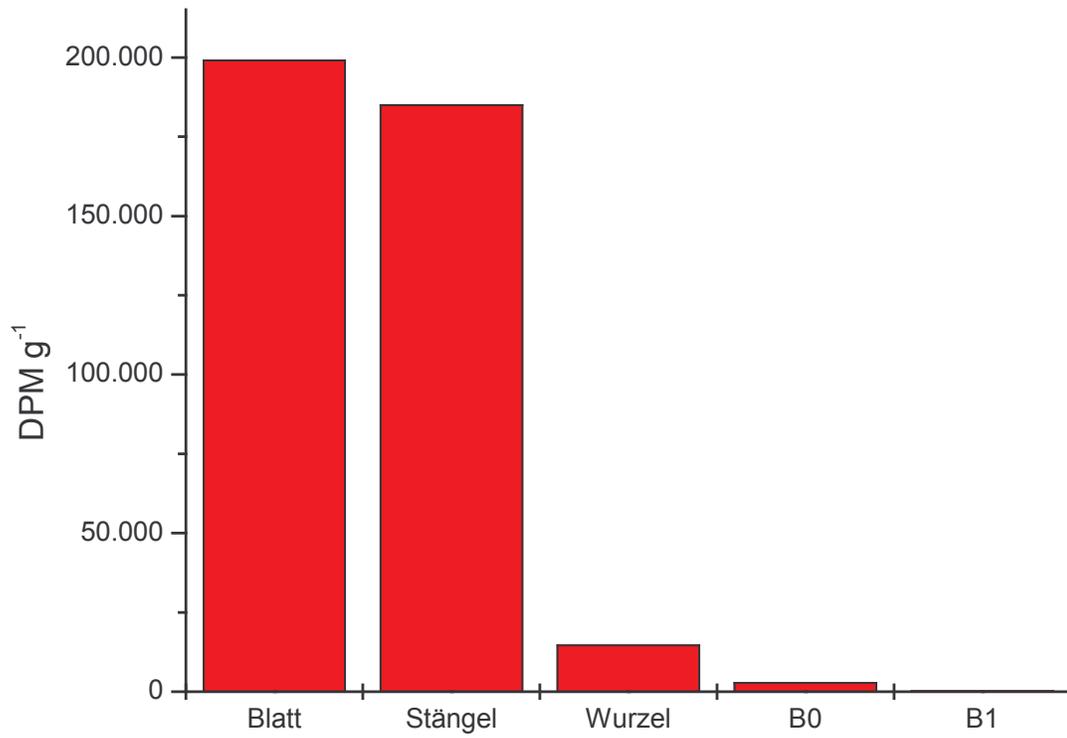
09.07.03D

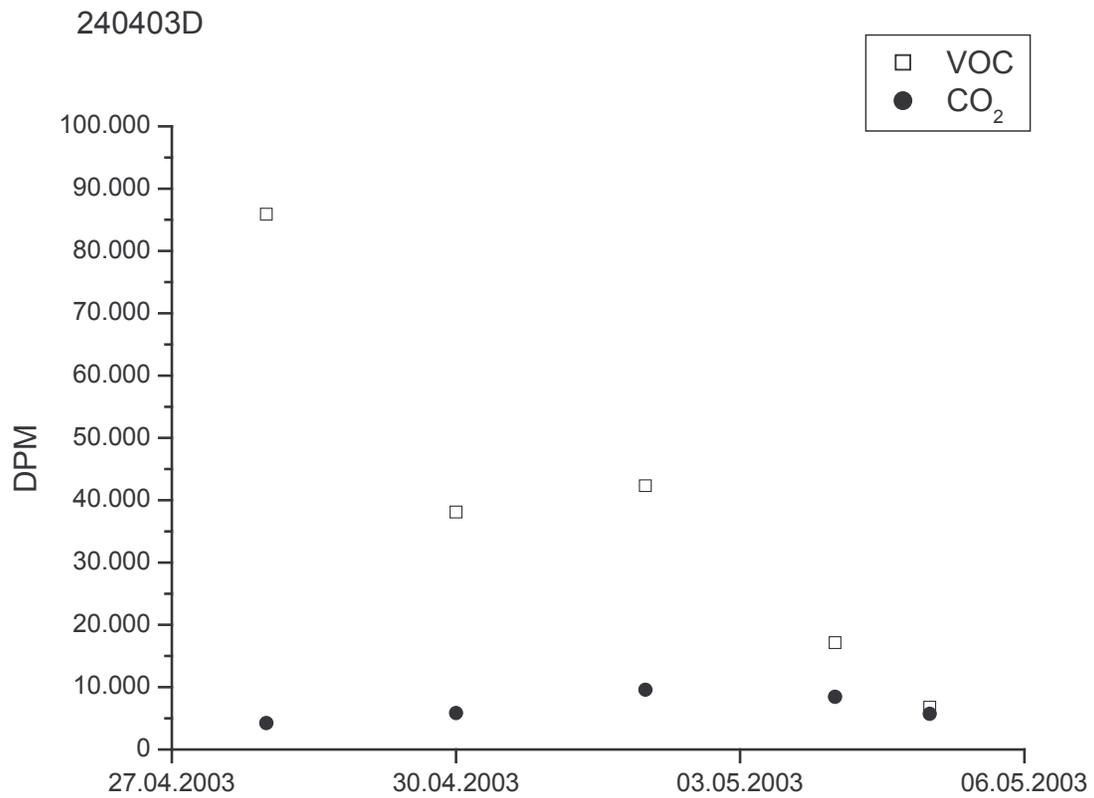
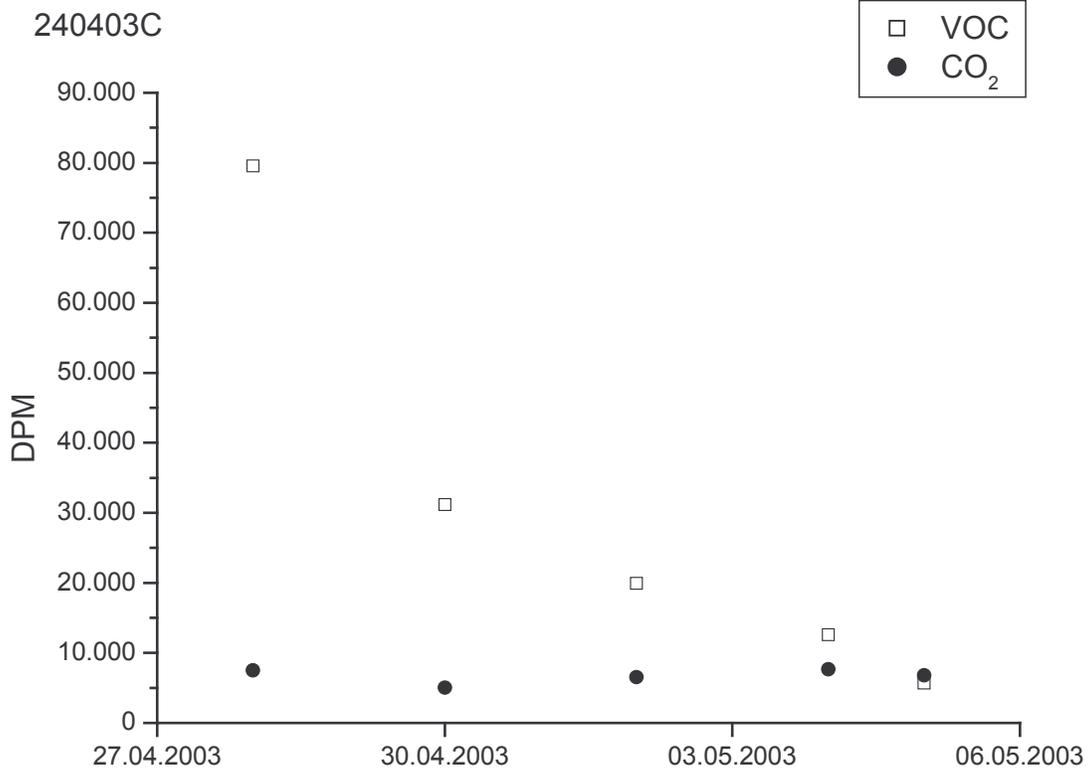


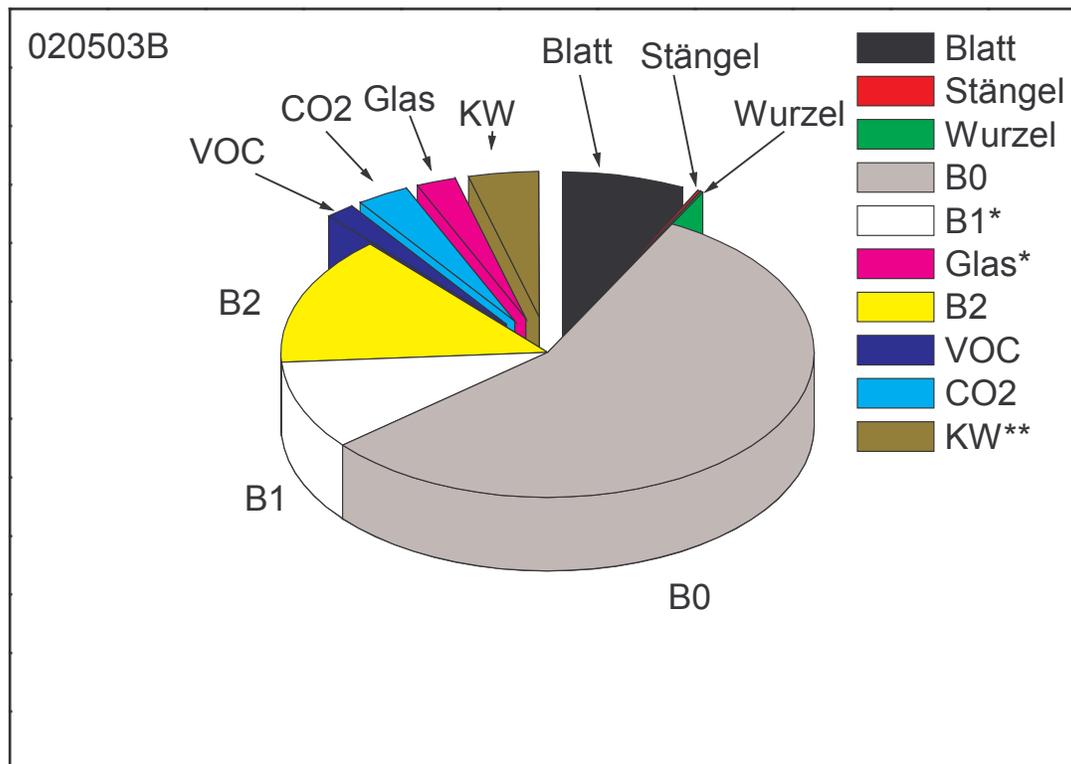
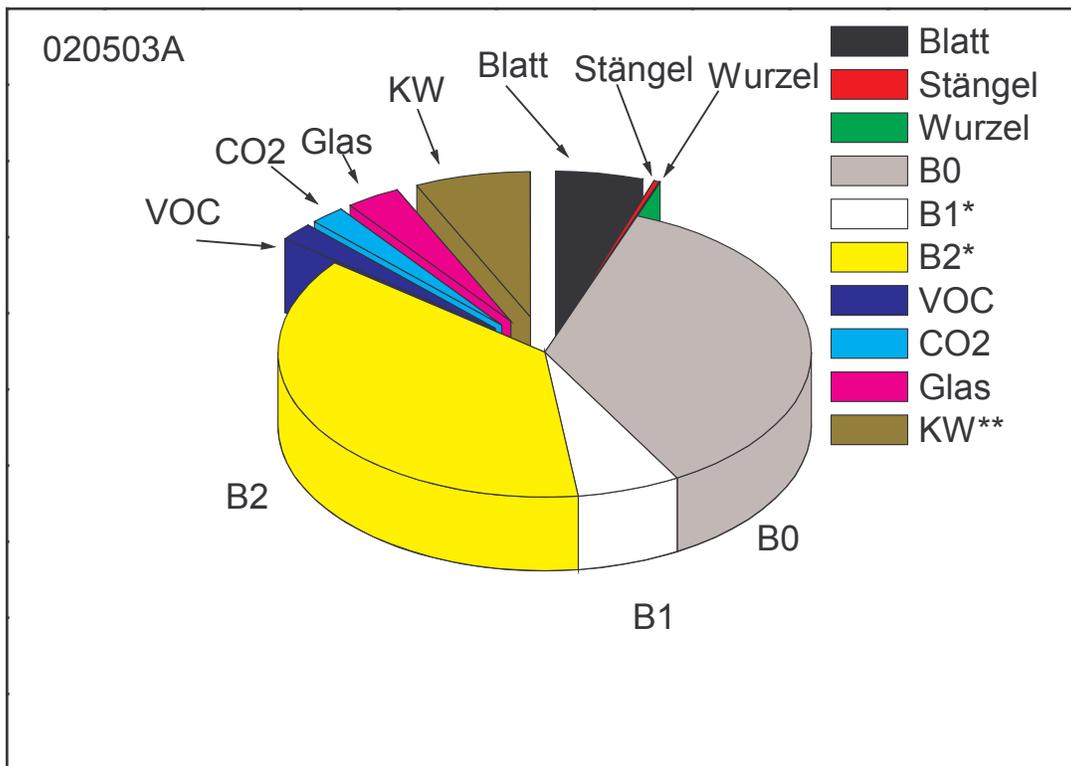
240403C



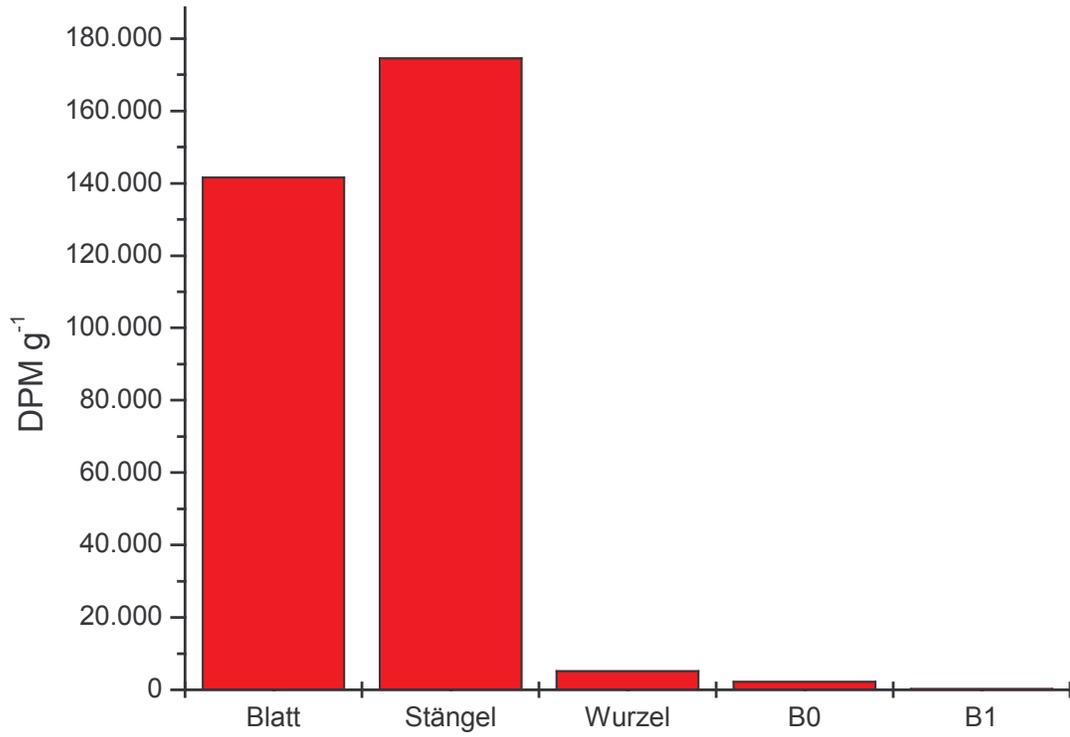
240403D



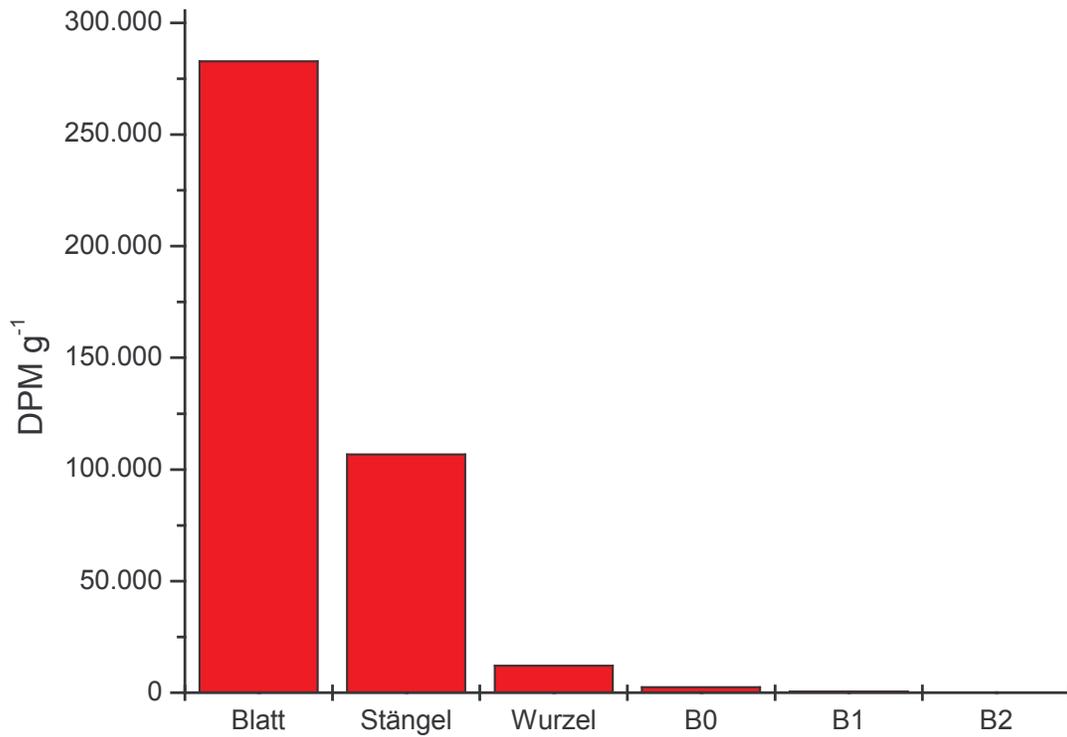


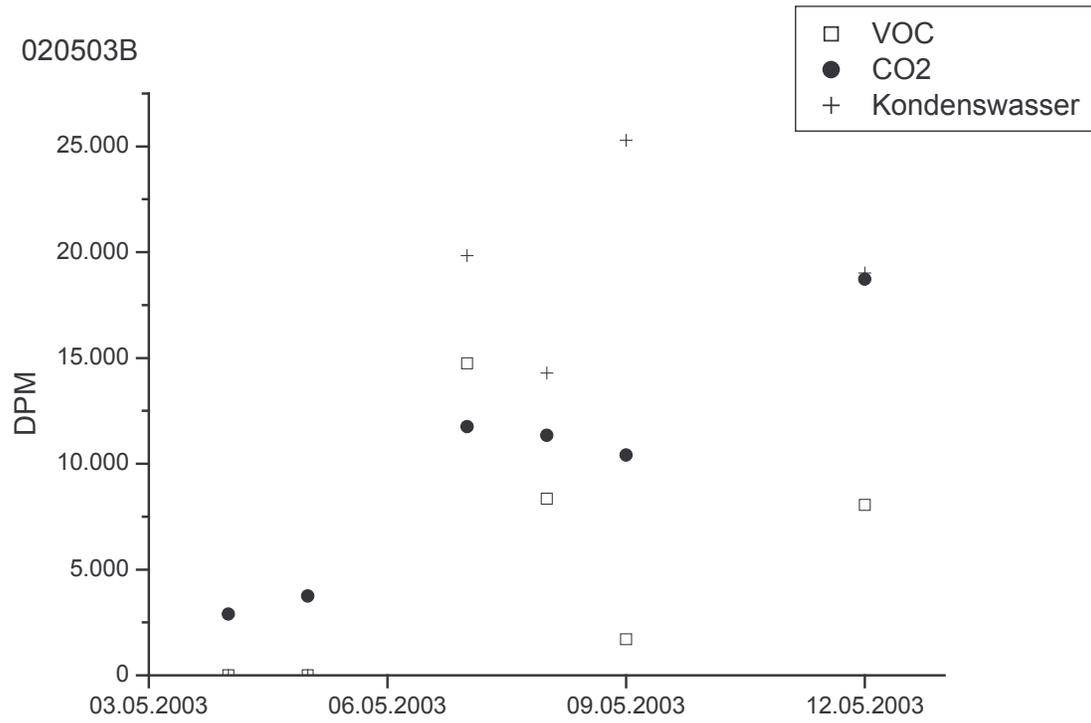
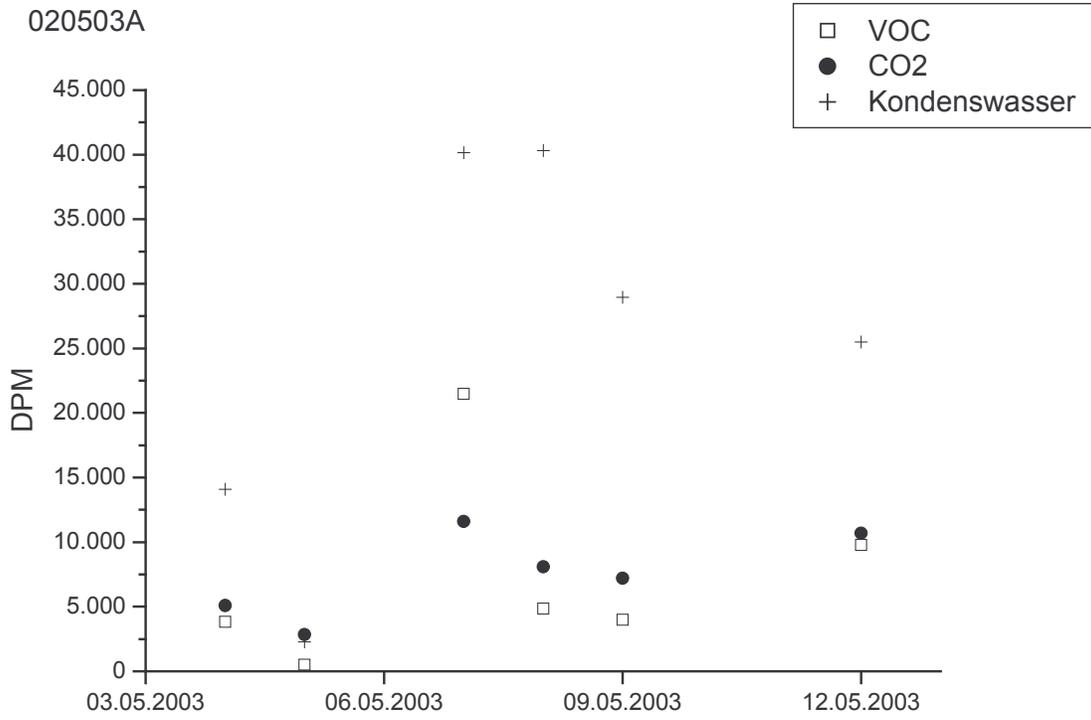


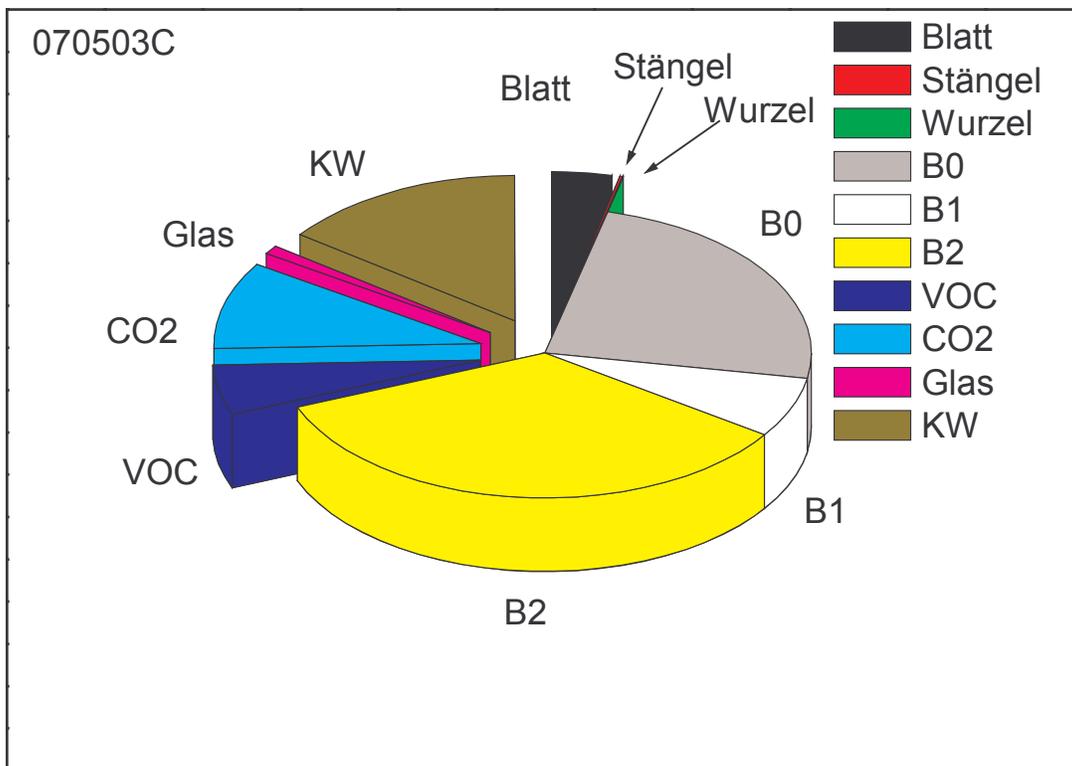
020503A



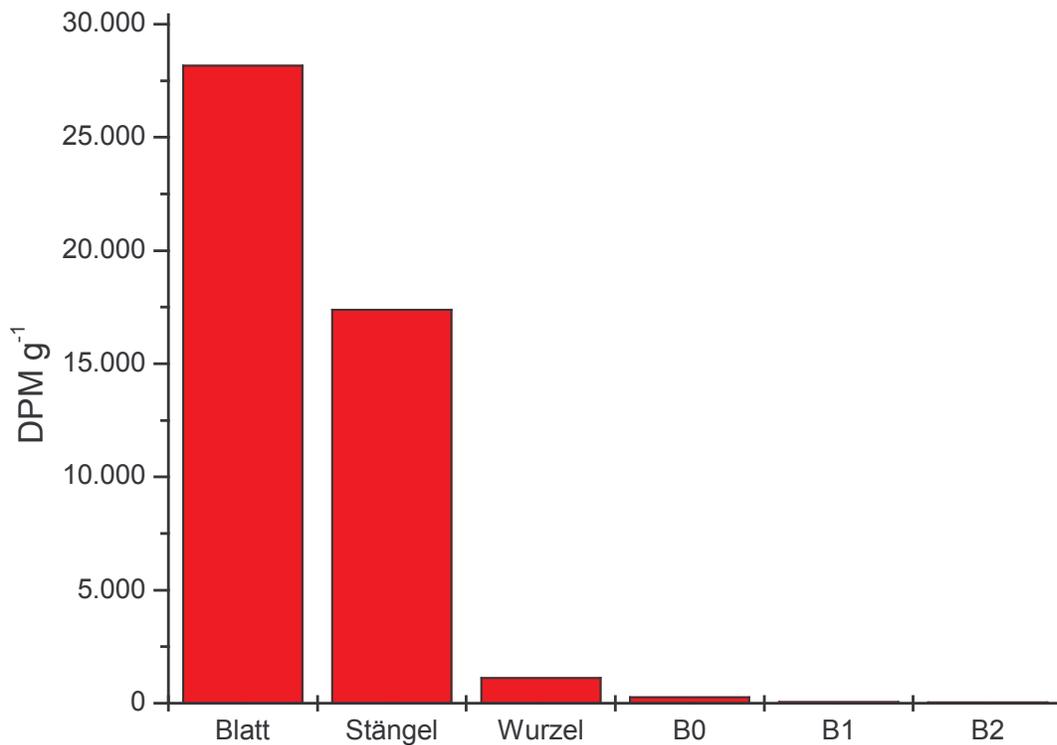
020503B

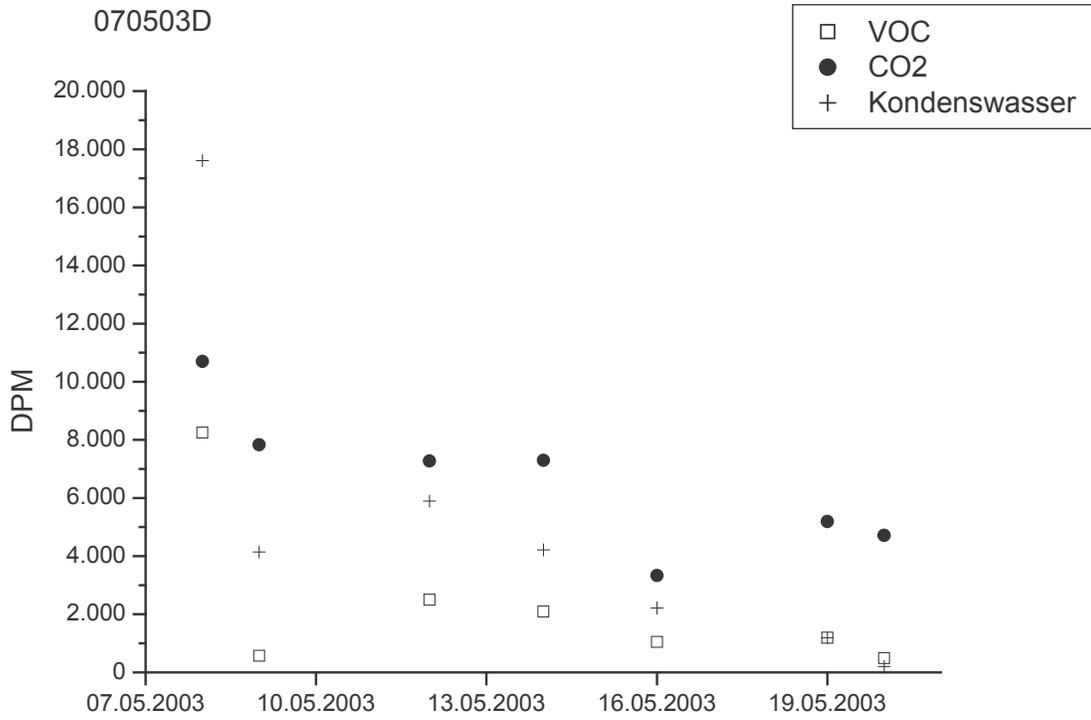


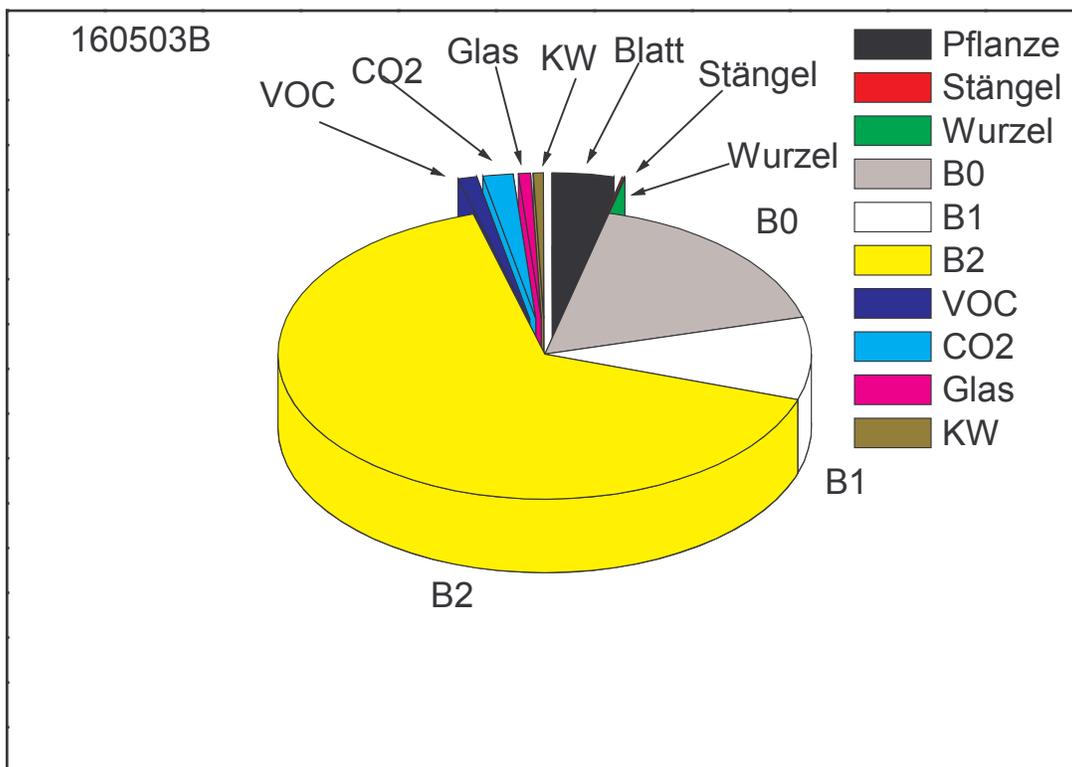
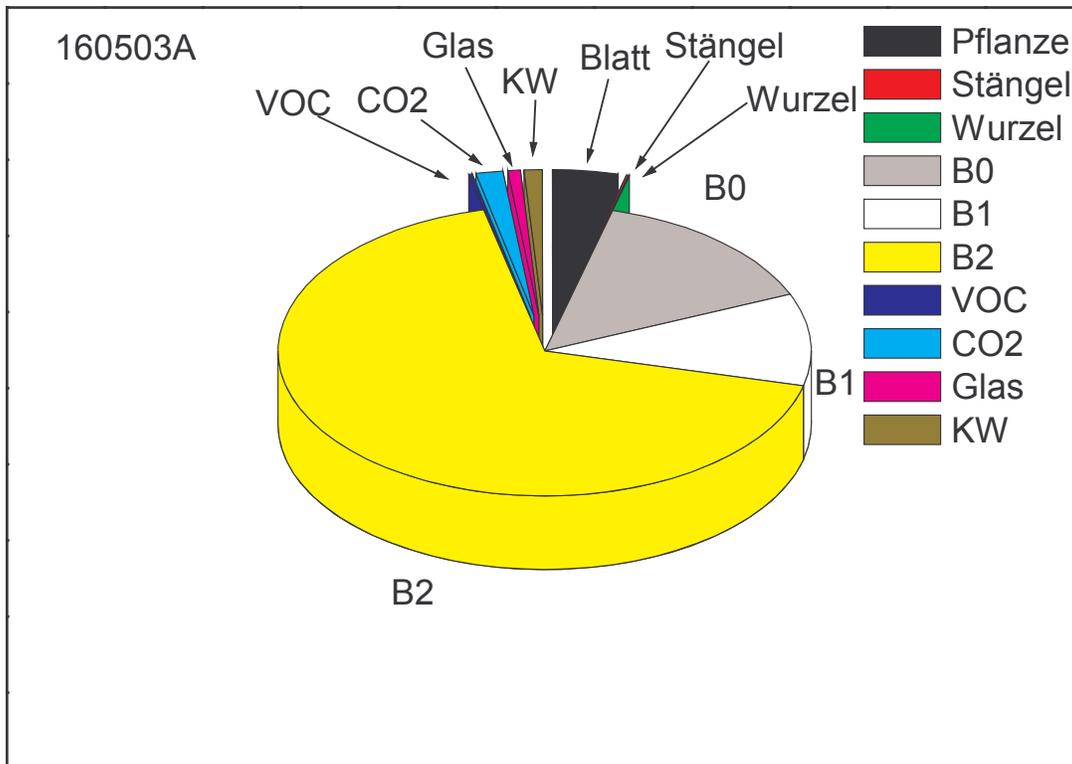




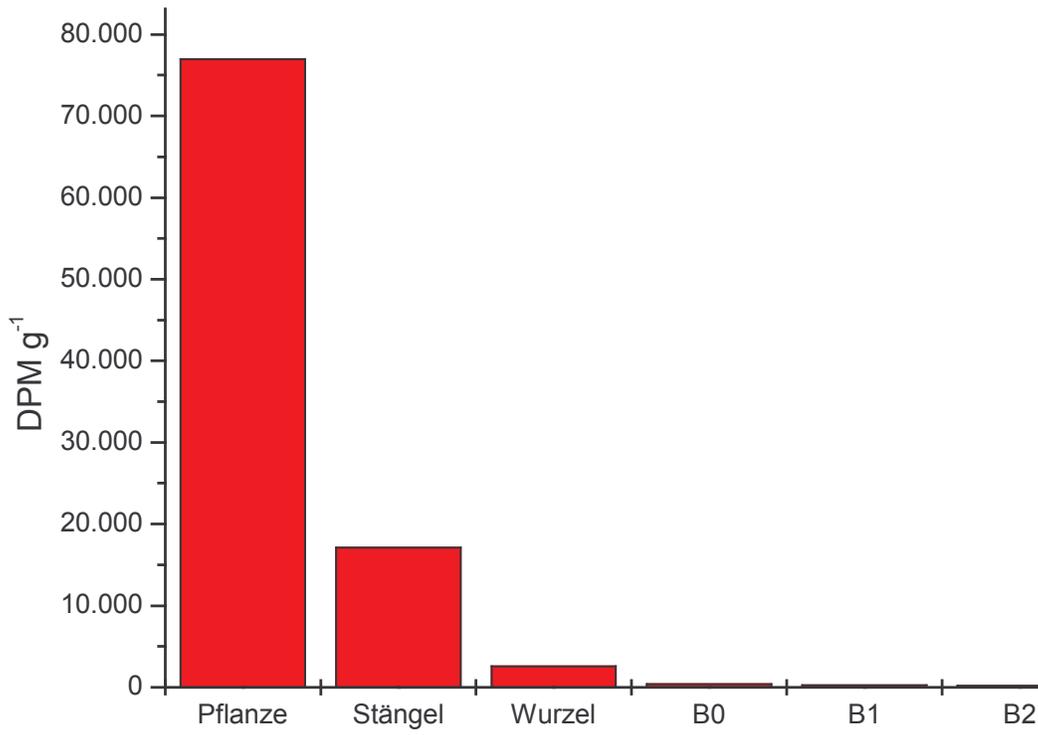
070503D



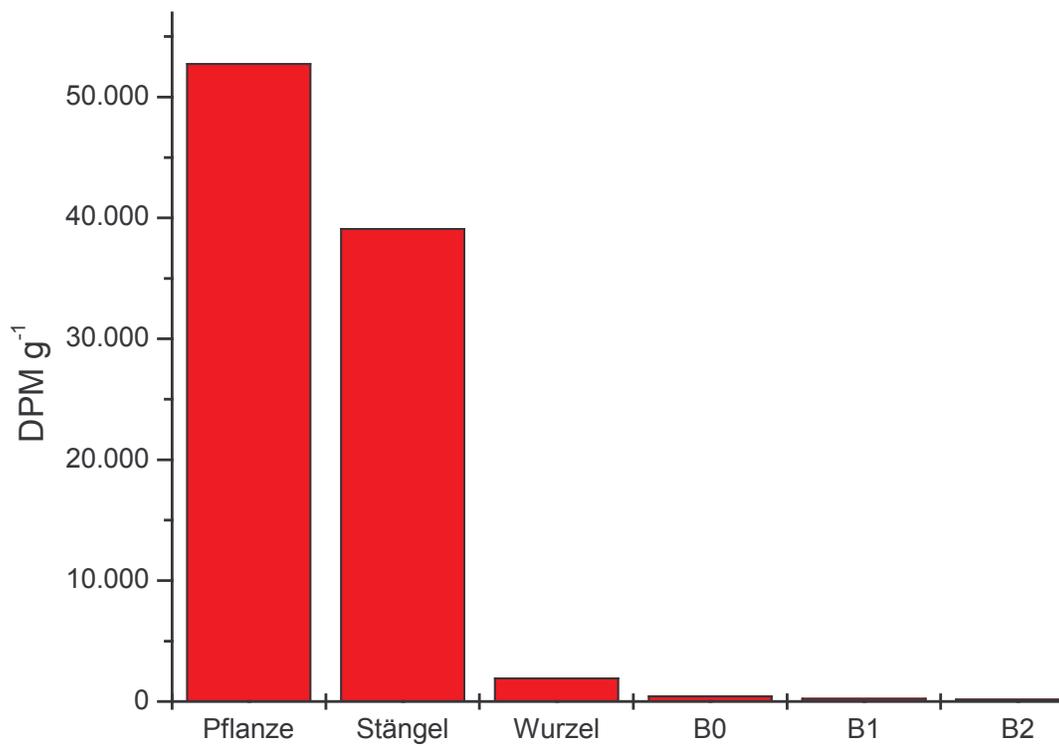


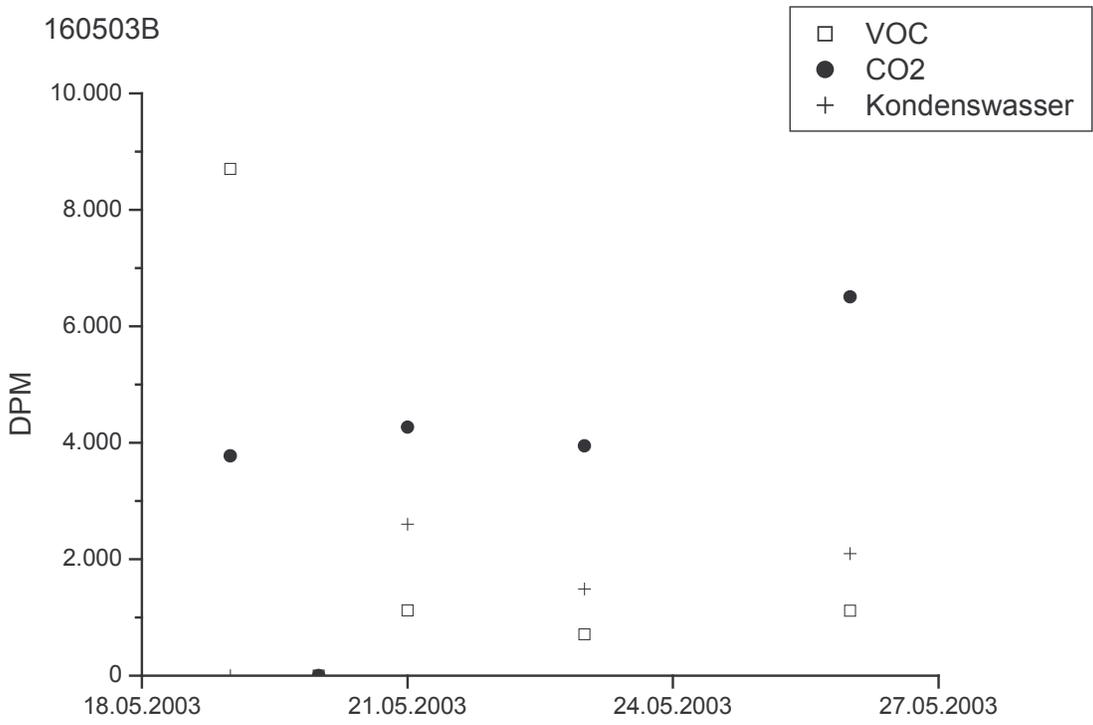
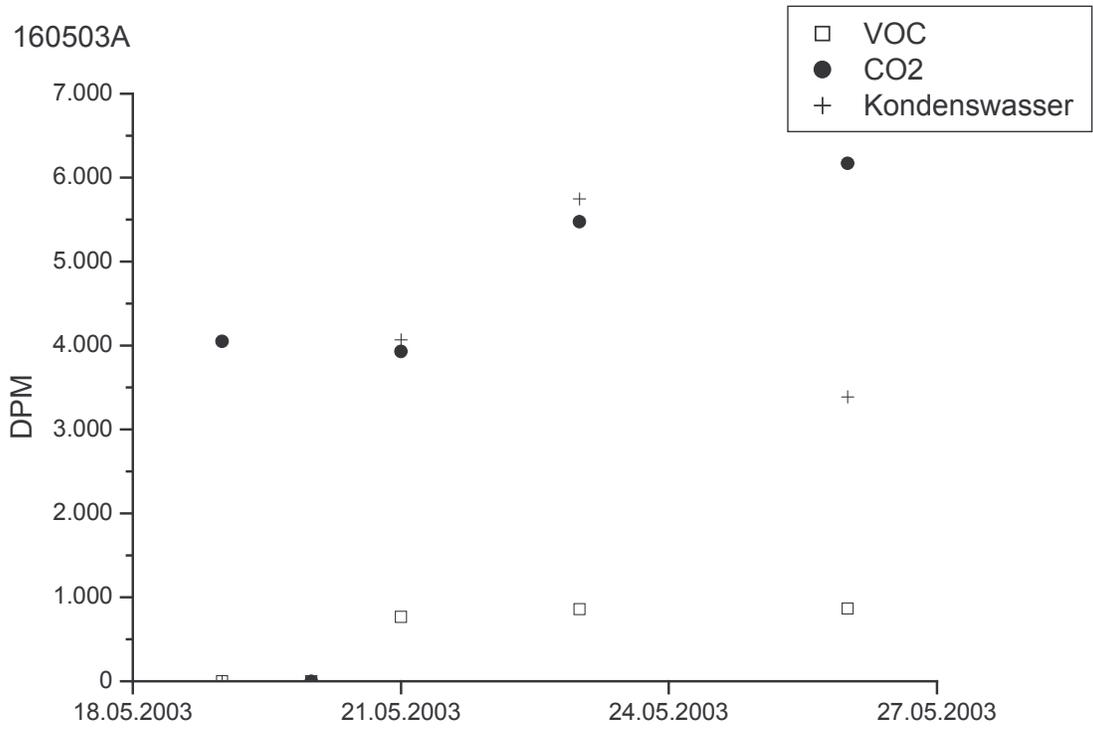


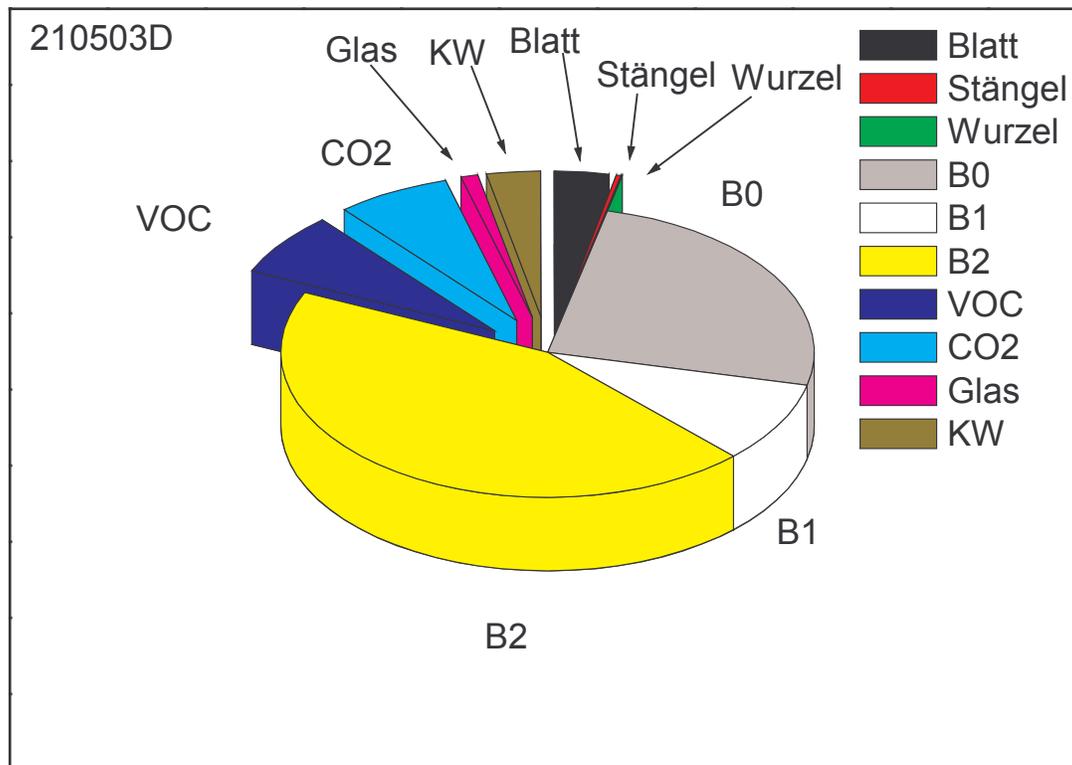
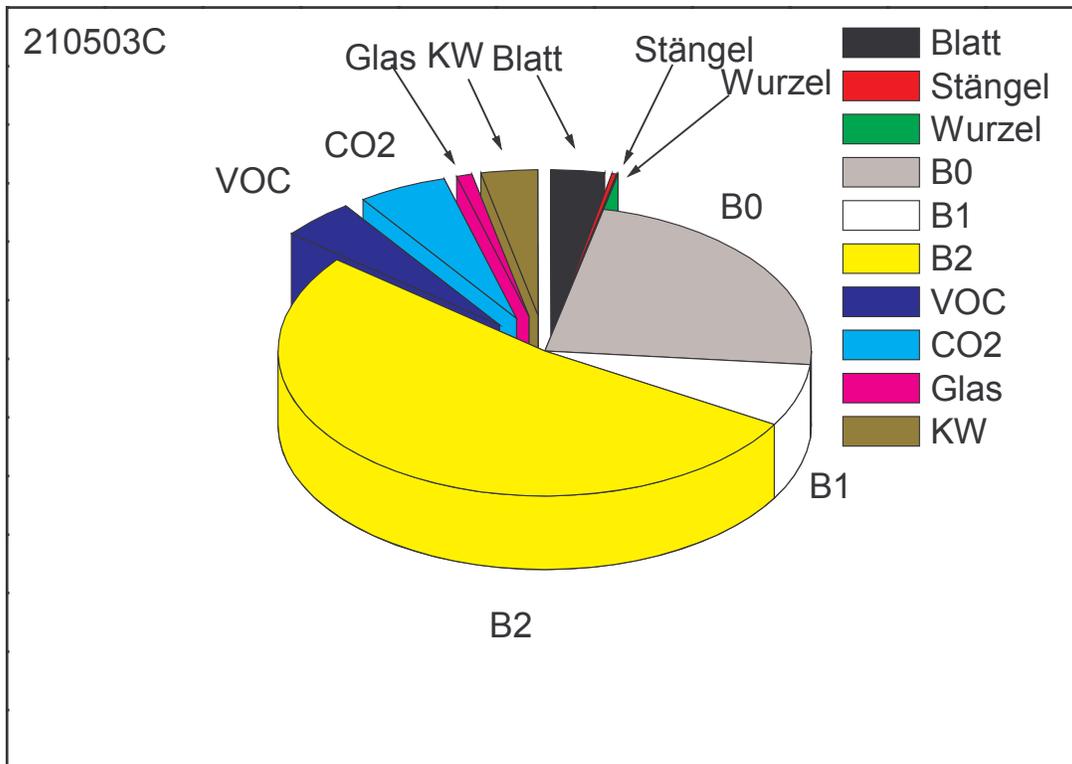
160503A



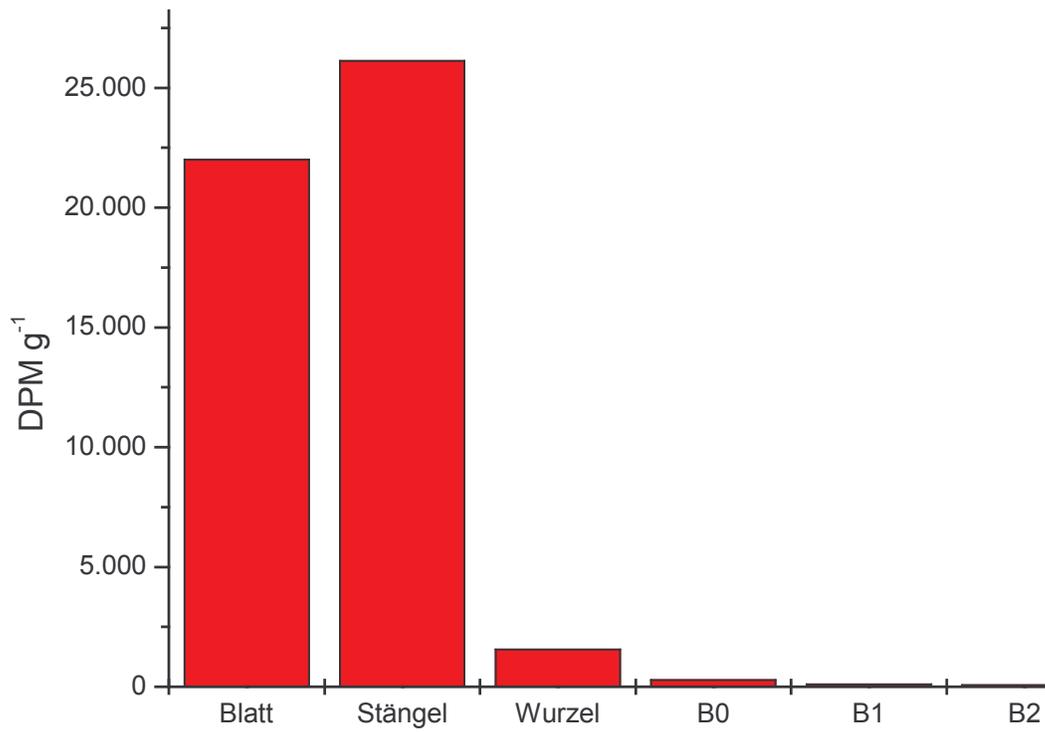
160503B



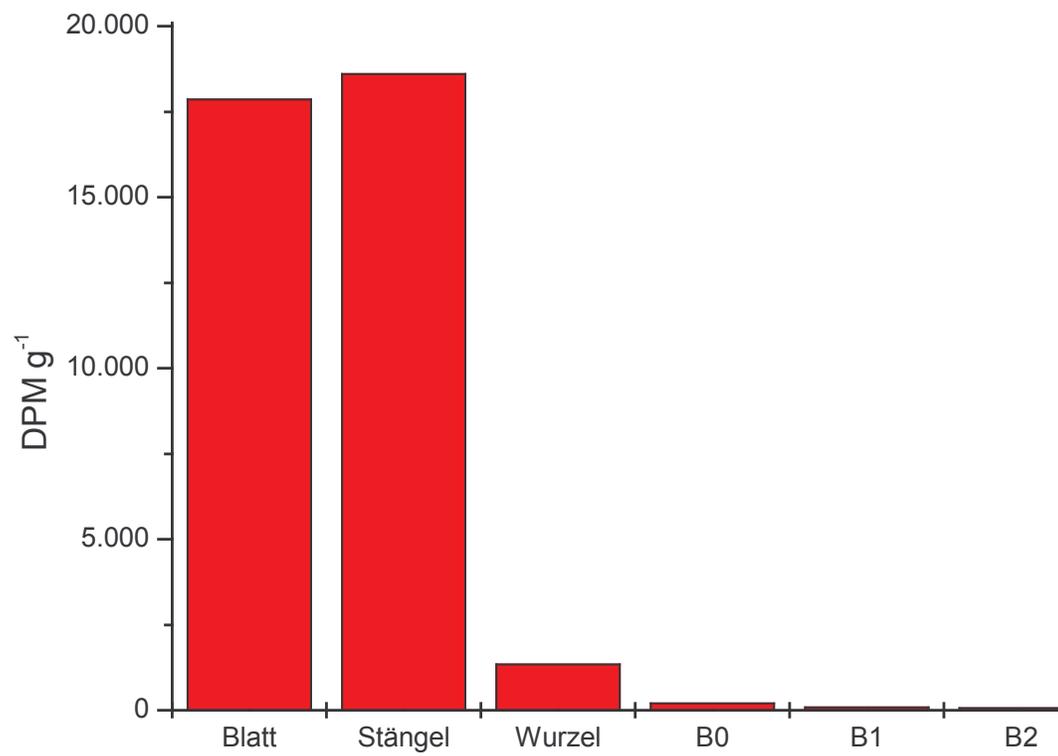


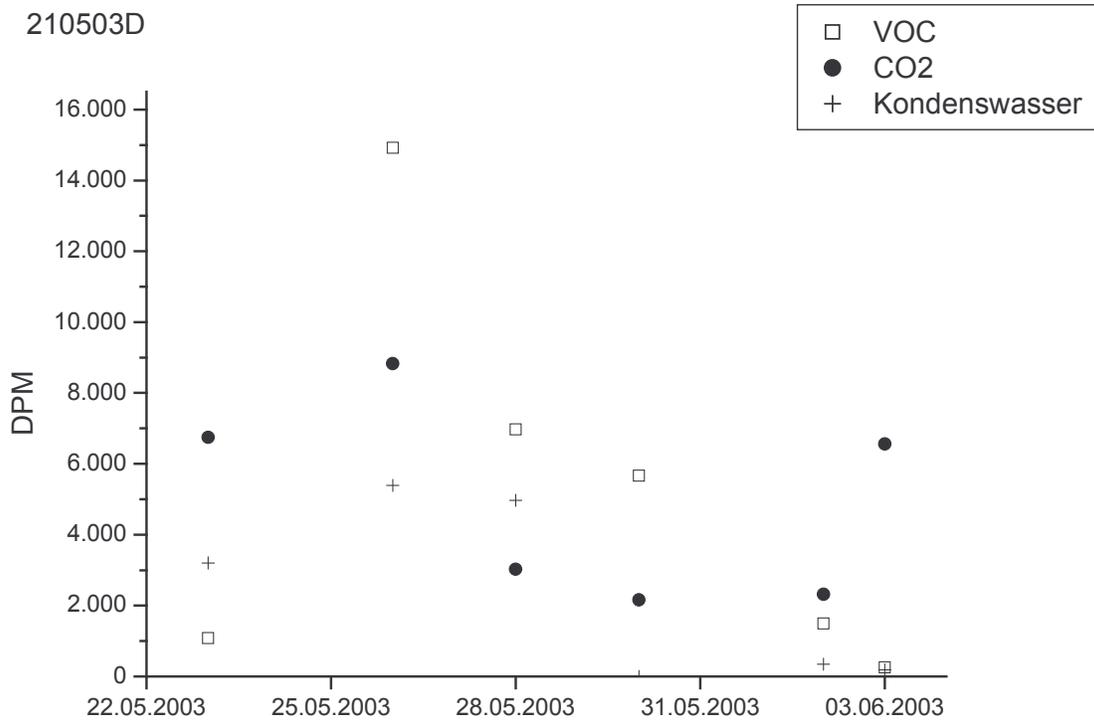
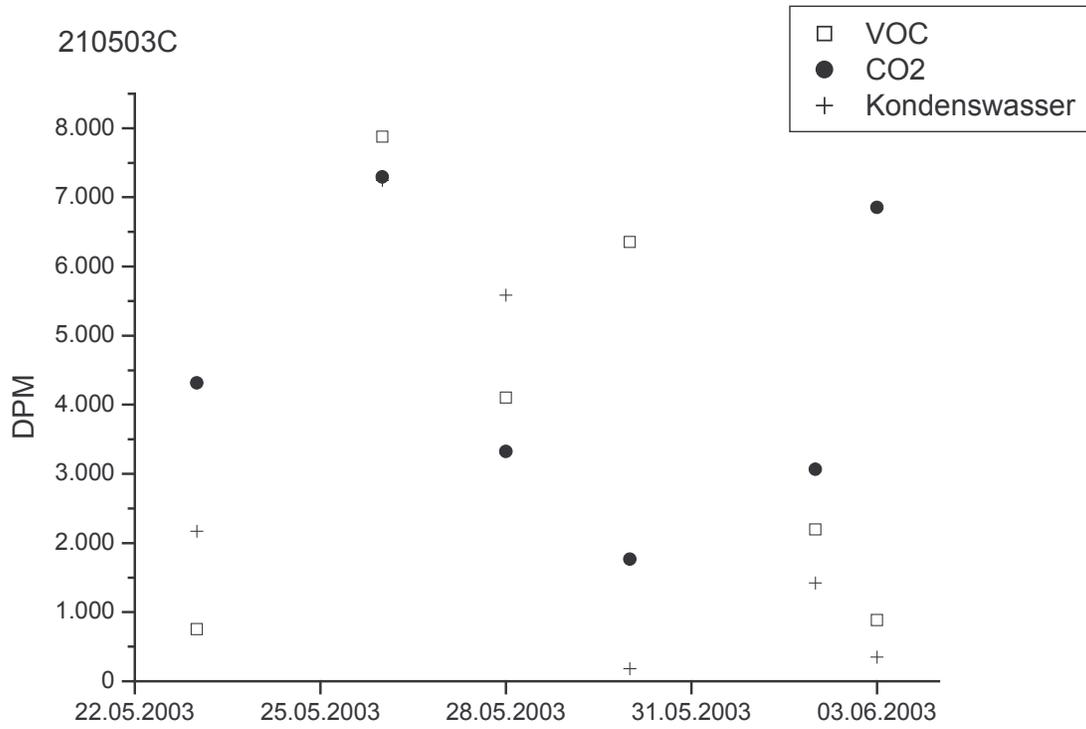


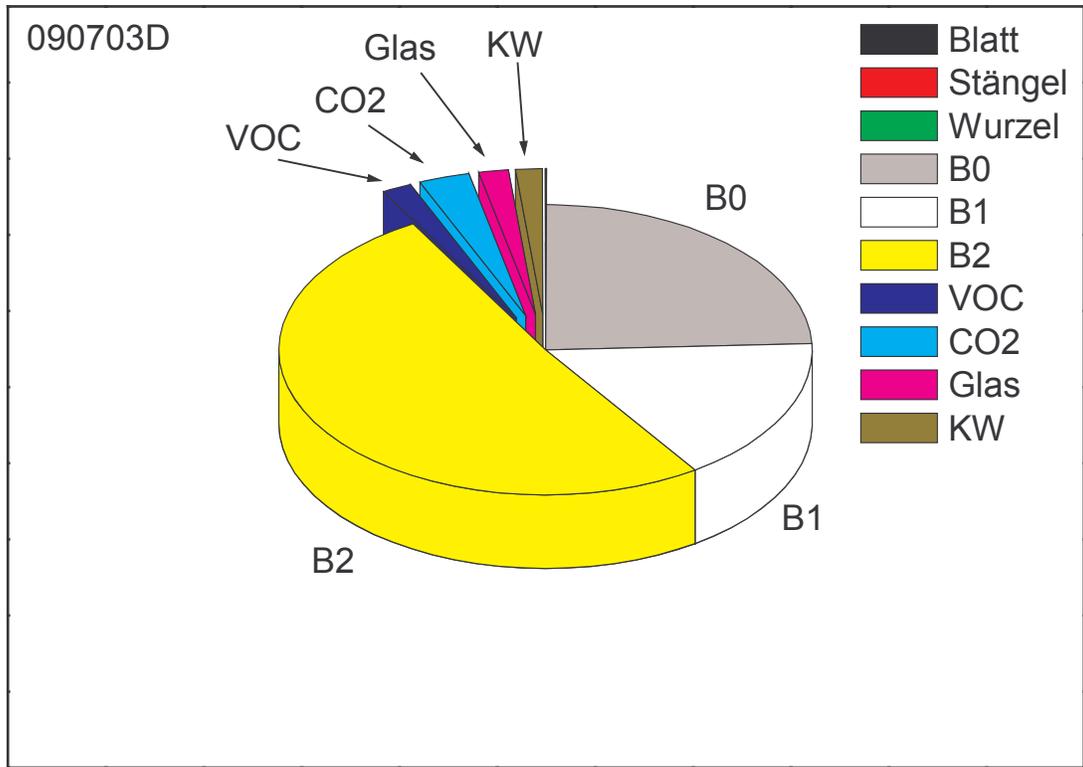
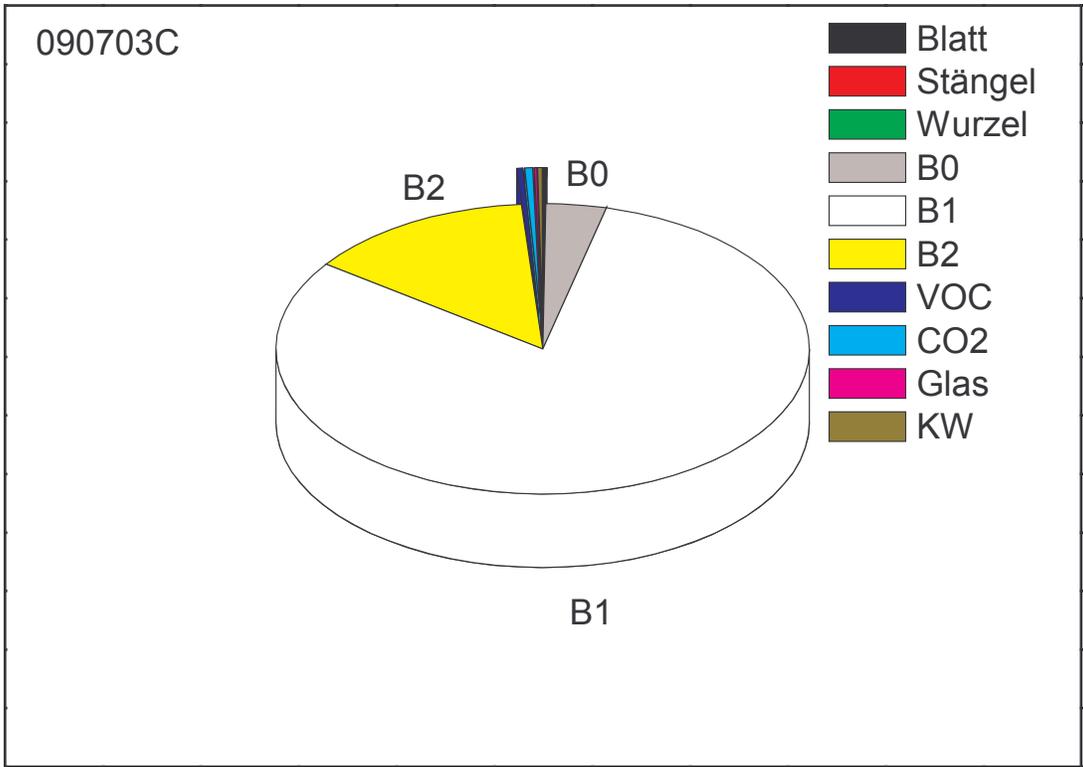
210503C

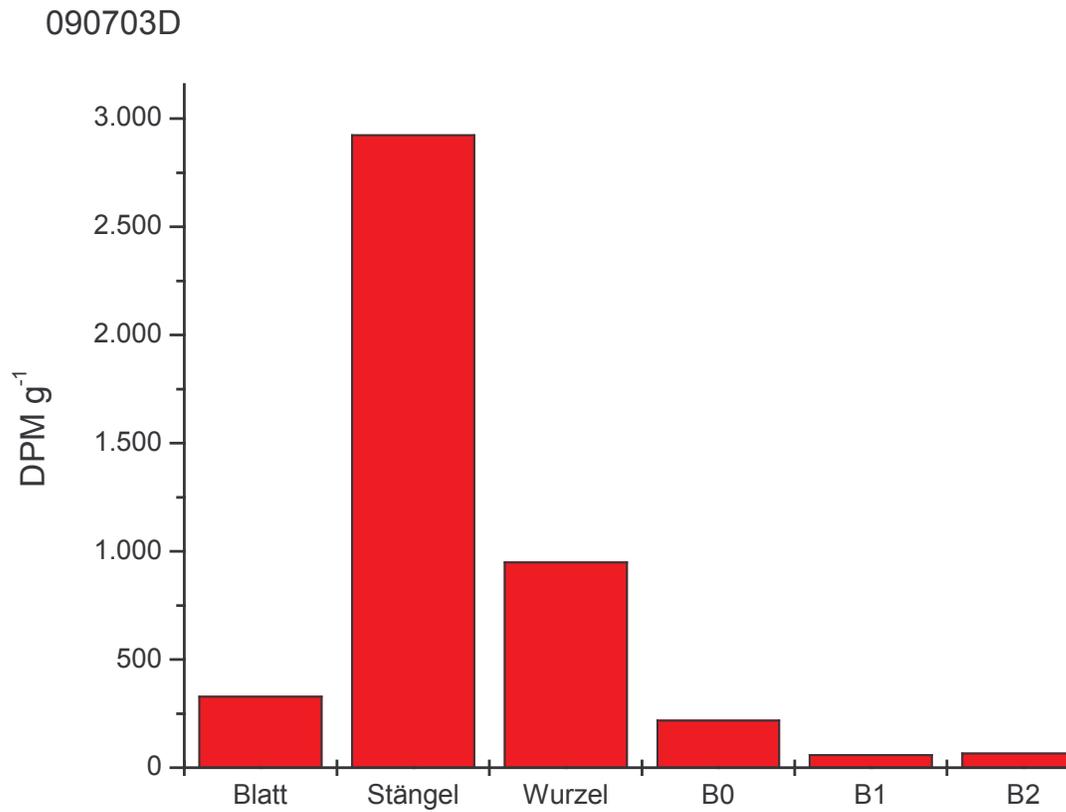
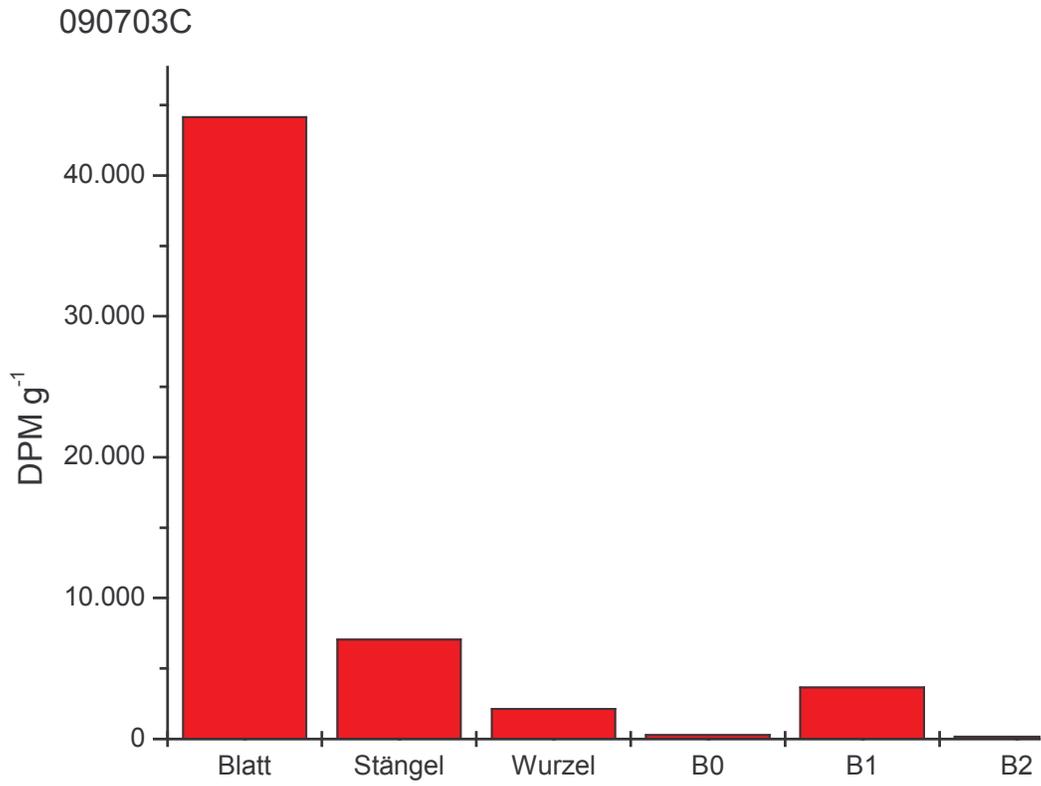


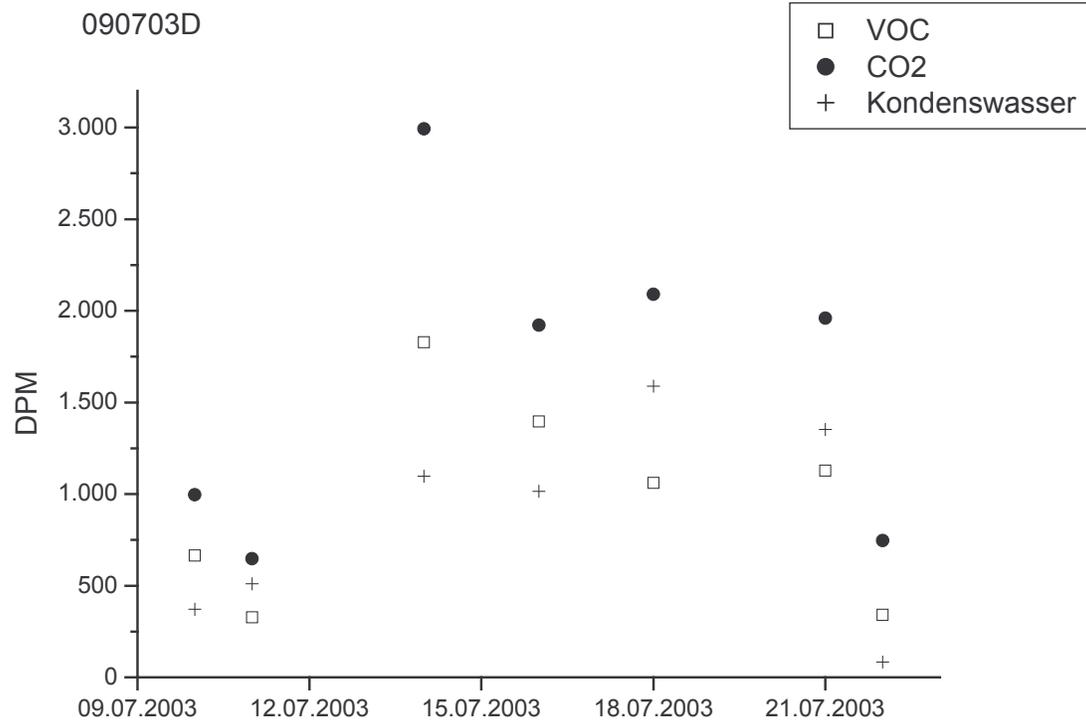
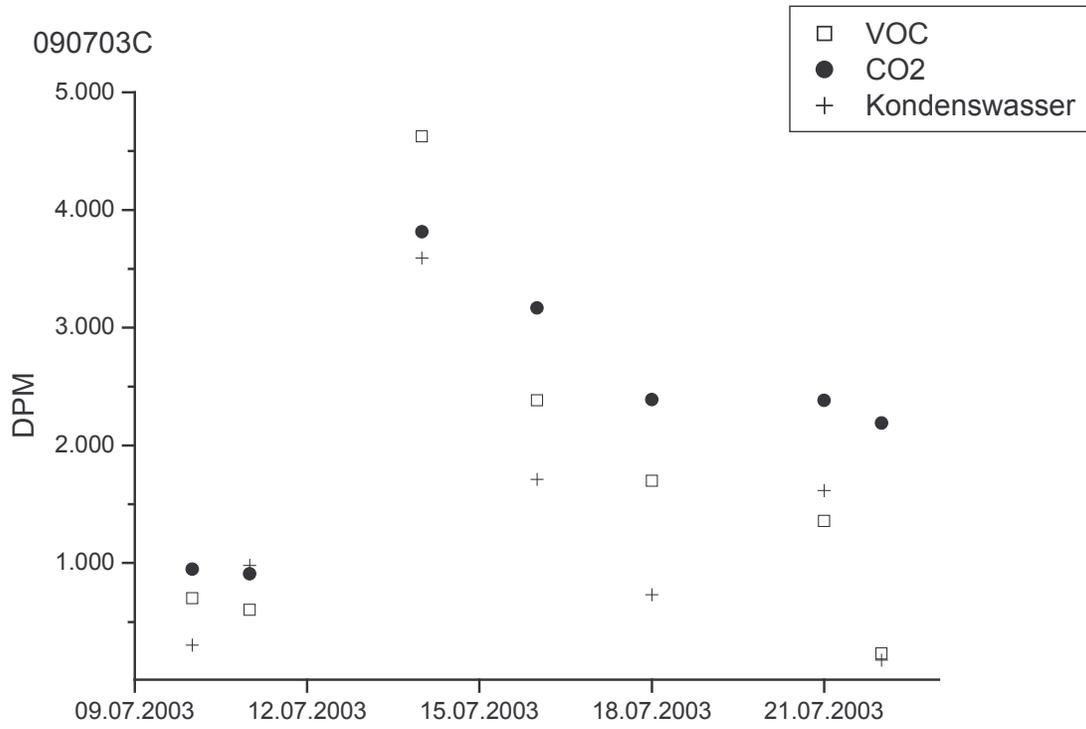
210503D











Danksagung

Zunächst möchte ich Prof. Stefan Gäth für die Überlassung des Themas und die langjährige erfolgreiche Zusammenarbeit danken. In vielen Jahren habe ich im Institut ein freundschaftliches und konstruktives Arbeitsklima vorgefunden, so dass mir auch in schwierigen Situationen das Weiterkommen ermöglicht wurde.

Professor Hans Hummel danke ich für die Übernahme des Coreferates. Viele interessante und konstruktive Gespräche verbinden mich mit Herrn Hummel von der Zeit der Diplomarbeit bis zur Finalisierung meiner Dissertationsschrift.

Den Mitarbeitern des Instituts für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement möchte ich für den guten Teamgeist danken.

Dr. Andreas Horn und Dr. Sander Huisman gebührt besonderer Dank für die Unterstützung bei der Erstellung der multilinenaren Regressionsrechnung.

Dank haben die vielen Leute verdient, die mich bei der Gestaltung der Experimente im Strahlencentrum unterstützt haben: Dr. Alke Gabriel, Dr. Ulla Veith-Köhler, Dr. Edgar Peiter, Sandra Schneider, Dr. Bernd Holtmann, Dr. Martin Hardt, PD Dr. Hans-Werner Koyro.

Für alle Tipps und Tricks bei Fragen bezüglich der Radioanalytik danke ich herzlich Herrn Gerd Weigand vom Strahlencentrum Gießen.

Dr. Hans Wilhelm Müller von der Klinik für Nuklearmedizin verdient besonderen Dank für die Bereitstellung seiner HPLC und die intensive und gute Zusammenarbeit bei der Synthese von NP in Gießen.

In der langen und arbeitsintensiven Laborphase hat sich Frau Sabine Rauch durch unermüdlichen Arbeitseifer und Einsatz hervorgetan. Ohne die Unterstützung von Frau Rauch wäre die Laborarbeit nicht zu bewältigen gewesen. Unorthodoxe Aufgaben und die Nachlässigkeiten des Autors bündelte Sabine Rauch stets aus, vielen herzlichen Dank!

Neben Prof. Hummel und Prof. Gäth zähle ich PD Dr. Rolf-Alexander Düring zu den Weggefährten, die mich auf meiner Odyssee von Studium über Diplom und Erlangung des Dokortitels begleiteten. In unzähligen Gesprächen, gemeinsamen Laborsitzungen und der Unterstützung in jeder Phase der Arbeit – von der Antragsstellung über die Laborphase und der Fertigstellung der Schrift – konnte ich viel Inspiration von Rolf Düring und Hilfestellung bei der Verwirklichung meiner Ideen erfahren.

Zuletzt sei der Dank an meine Frau Sara Jeanne Krahe ausgesprochen, die mich in den letzten Jahren in jeder Lebenslage unterstützt hat.

Die letzten Zeilen verdienen meine Eltern Erika und Jürgen Krahe, die mir nie die Unterstützung und den Glauben an mich und meine Ideen versagt haben und mir in jeder Lebensphase zu Seite standen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Projekt GA538/4-1/2, das Deutsche Ministerium für Landwirtschaft, Ernährung und Forsten, Projekt 96HS050, und die Justus-Liebig Universität Gießen unterstützt.