0) Einführung

-) Was verstehen wir unter Organika ?
-) Mit welchen Stoffgruppen haben wir es zu tun, wie können wir sie gliedern?
-) Wie kommen diese Verbindungen in den Boden?
-) Welche Bedeutung haben diese Stoffe aus der Sicht des Bodenschutzes?

1) Mobilität

In welchen Formen und durch welche Prozesse können organische Schadstoffe im Boden transportiert werden?

Was sind Verteilungskoeffizienten?

Wie ist Mobilität im Hinblick auf den Bodenschutz zu bewerten?

2) Persistenz und mikrobieller Abbau

Was verstehen wir unter „Persistenz“ eines organischen Schadstoffes?

Welche Abbauprozesse finden im Boden statt?

Welche Bodeneigenschaften wirken auf die Abbaugeschwindigkeit?

Können wir diese Bodeneigenschaften im forstlichen Management fördern?

3) Stoffgruppen

Kurze Übersicht über einige Stoffgruppen
- Pestizide
- Mineralöle
- LCKW
- PAK
- Dioxine und Furane
- TNT

0) Einführung

Was verstehen wir unter Organika ?

→ Die Chemie des Kohlenstoffs erlaubt:

a) stabile C-C-Bindungen vom Ethan bis zu riesigen Makromolekülen

b) kombinierbare Ligandenvielfalt (H, funktionale Gruppen, andere Ketten...)
→ nahezu beliebige Kombinierbarkeit aus ganz wenigen Grundelementen (C, H, O , N und Halogene)
und damit nahezu unbegrenzte Kombinationsmöglichkeiten:

über 60000 Chemikalien mit jährlich steigender Tendenz (1000-1500/a) werden produziert, $10*10^6$ bekannte Verbindungen sind registriert.

In Deutschland versucht man mit dem Chemikaliengesetz von 1982 für neu in den Verkehr gebrachte Substanzen eine ökotoxikologische Bewertung durchzuführen. Eine Verwendung von Stoffen, die **toxisch**, **persistent**,**mobil** oder **bioakkumulierend** sind ist nur unter Auflagen möglich. Von allen neu produzierten Chemikalien werden auch wichtige chemisch-physikalische sowie Toxizitätsparameter erhoben.

Dennoch werden immer noch über 4600 Altstoffe mit Mengen über 10t/a, über 1000 "Altstoffe", in Mengen über 1000t/a verwendet! Von diesen verwendeteten Mengen gelangen oft nicht unerhebliche Anteile in die Umwelt.

Mit welchen Stoffgruppen haben wir es zu tun, wie können wir sie gliedern?

Gliederungskritierien:

a) chemische Systematik:
Alkane, Alkene, Aromaten... z.B. Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, Dioxine und Furane
b) Eigenschaften: VOC (leichtflüchtige organische Verbindungen),
c) Verwendungszweck: Pestizide
d) Herstellung/Herkunft: Mineralöle
e) „Natürlichkeit“: **Xenobiotika**, dem Leben fremd: wichtig bei der Beurteilung biologischen Abbaubarkeit

→ im „technischen Bodenschutz“ wird tatsächlich gegliedert nach (Pestizide, Mineralöle, PAK, Dioxine und Furane, LCKW)

Wie kommen diese Verbindungen in den Boden?

1) Ursache
a) Unfälle: Hydraulikölverlust bei Holzerntemaschine, Tankwagenunfall
b) absichtlich: Pestizide
c) Deposition aus der Luft: PAK, LCKW, Dioxine und Furane
-) gasförmig, gelöst, partikulär bzw. sorbiert (nasse und trockene Deposition)
d) begleitend: mit Klärschlämmen, Müllkomposten, Gülle "organische Recyclingderivate"
e) Betriebsverluste: Motorsägenschmierung, Reifenabrieb

2.) Ausdehnung

punktueller Belastung (m²-Skala)

Unfälle
Umfüllen
Leckagen (z.B. Abwasserkanäle)

flächige Belastung: (ha-Skala)

(alte) Produktionsanlagen
Lee-Situationen von Emittenten
evtl. landwirtschaftliche Sonderflächen
Halden

diffuse Belastung: (weiträumig) ! **Ubiquisten**

ca. 25kg/ha/a organische Schadstoffe /Fremdstoffe (Freiland)

Welche Bedeutung haben diese Stoffe aus der Sicht des Bodenschutzes?

a) Schutz des Bodens, bzw. der Bodenfunktionen

z.B. Mineralöle: Schädigung von Mikroorganismen, Artverschiebung bei metabolischem Abbau (s.u.): Die Abbauleistungen für Zellulose gehen nach einer Ölkontamination stark zurück.
Pflanzenwachstum: hydrophobe Imprägnierung der Bodenkörper, stört den Kontakt zwischen Wurzeln und der Lösungsphase→ Wachstumsdepressionen

z.B. Biozide: Regenwürmer werden durch Phosphorsäureester und andere Insektizide bereits bei normaler Dosierung geschädigt. → bei dichten Spritzfolgen im Obstbau kann dadurch der Lagerungszustand und damit **Lufthaushalt** der Böden erheblich gestört werden.

Grundsätzlich wirken Biozide biozid und verändern auch das Bodenleben.

b) Schutz des Ökosystems:

Auch in den Fällen, in denen die pedogene Funktionen nicht unmittelbar verändert werden.
Fremdstoffe gelangen in die Nahrungskette:
Pflanzenaufnahme (über die Wurzeln, Gasphase, Feststoffe)
Abspülung von Bodenmaterial, Grund- und Oberflächenwasser,
Verzehr von Bodenorganismen durch Wildschweine, Vögel
→ Anreicherung in Canivoren: insbesondere lipophile Schadstoffe (z.B. Mißbildungen bei Fischen, Eierschalenstärke bei **Greifvögeln** aufgrund der Anreicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, Herabsetzung der Fruchtbarkeit)
Die Kontamination des Bodens verändert über Anreicherungseffekte zu erheblichen Veränderungen im Ökosystem, ohne daß es am Boden zu dramatischen Veränderungen kommt!

c) Schutz der Menschen:

Der Mensch steht am Ende der Nahrungskette, ist besonders langlebig und reagiert vergleichsweise empfindlich gegen Fortpflanzungstörungen und Vergiftungen

Wirkung kontaminierter Böden auf den Menschen:

a) **Verzehr belasteter Tiere**
b) **Milchpfad**: Kuh spielt zentrale Rolle bei lipophilen Schadstoffen, da das Futter von großen Flächen stammt, in der Emulsion Milch aber hervorragend gelöst werden. Problem Muttermilch
c) **Verzehr von Pflanzen**, die Schadstoffe aufgenommen haben
d) Nutzung von **Wasser**, in das Schadstoffe freigesetzt wurden
e) **Inhalation belasteter Stäube** (<5µm werden über die Lungenbläschen resorbiert, >5µm gelangen nach Inhalation in den Magen) ! Belastung auf Bolzplätzen: erhöhtes umgesetztes Luftvolumen
f) **dermale Aufnahme** (über die Haut)
g) **Verzehr von Boden**: Feinststaub am Salat etc...

Kinder
unabsichtliche Bodenaufnahme (beim Daumenlutschen, Fingernagelkauen, hingefallene Lebensmittel)
absichtliche Bodenaufnahme: Testen des Geschmacks insbesondere Kindern (Maximum bei 2 Jahren), „Geophagie“ bei Erwachsenen ist in einigen Kulturen verbreitet!

Bis zum 6. Lebensjahr wird mit 0.5g Boden /Tag gerechnet (kumulative Schadwirkung durch Aufnahme von 900g Boden), zur Bewertung akuter Toxizität mit 30g/Boden.

→ Grenzwertermittlung (Handbücher etc.)

1) Mobilität

In welchen Formen und durch welche Prozesse können organische Schadstoffe im Boden transportiert werden?

a) **unveränderte** Form: **Versickern** von Flüssigkeiten,
→ typisch bei Unfällen z.B. mit Tankwagen mit großen Mengen an Flüssigkeit
weniger bedeutsam: Einschlämmen von Körnern

b) **gelöste** Form: **Mit dem Bodenwasserstrom**
→ wichtig, eigentlich trivialer Zusammenhang:

Rechenbeispiel: der Sickerstrom beträgt 0.1cm/h, pro m² → 1l/h/m²
Die gelöste Konzentration des Schadstoffes betrage a) 1**mg/l**, b) 10mg/l. Wieviel Schadstoff wird verlagert
→ wenn der Transport an eine mobile Phase gekoppelt ist, ist die Transportrate proportional der Konzentration!!

Diffusion im Bodenwasser: Auch in immobilem Wasser im Porenraum bewegen sich gelöste Bestandteile. Bei Konzentrationsunterschieden findet ein Nettotransport statt. Diffusion ist unabhängig vom Porendurchmesser. → dichte Tonlagen, Bt-Horizonte werden auch bei

völlig stagnierendem Wasser nach und nach durchdrungen (instationäre Diffusion: sinkt mit dem Quadrat der Schichtdicke)

c) Transport in **sorbierter** Form mit Kolloiden (gelöste organische Substanz DOC, Lessivierung → auch hier gilt : transportierte Schadstoffmenge ergibt sich als Produkt aus sorbierter Menge (Einheit z.B. **µg/g**) und der Transportrate des Adsorbens (letztere ist i.d.R. wieder an den Wasserstrom gekoppelt)

Transportrate (mg/h/m²) = Adsorptionsrate (mg/g) * Konzentration des Adsorbens (mg/l) * Flußrate (l/m²/h)

d) Transport in der **Gasphase:**

in der Gasphase hauptsächlich durch Diffusion

→ sehr schnelle Ausbreitung im Bodenprofil, Anreicherung der bodennahen Luftschicht

→ antreibender Gradient sind Konzentrationsunterschiede, damit Transport natürlich abhängig vom Übergang des Schadstoffes in die Gasphase

(Massenfluß, = Wind) im Boden untergeordnet, evtl. bei Sanierungsmaßnahmen zu diskutieren)

→ Transporte von Stoffen im Boden werden wesentlich durch die Verteilung auf die Zustandsformen kontrolliert, also ob der Stoff eher in der mobilen Phase (Wasser oder Luft) oder den weniger mobilen Phasen (sorbiert oder unverändert) vorliegt.

Wodurch wird die Verteilung eines Schadstoffes auf die Zustandsformen bestimmt?
→ Gleichgewichtsreaktionen:

1.) Flüchtigkeit: Verteilung zwischen flüssiger bzw. fester Form und Gasphase:

Dampfdruck [hPa]
korrekter: Sättigungsdampfdruck,
(bei welchem Partialdruck der Moleküle in der Gasphase stehen Austritt aus der festen oder flüssigen Phase und Wiedereintritt im Gleichgewicht?)
Sättigungsdampfdruck ist temperaturabhängig

Hoher Sättigungsdampfdruck ist gleichbedeutend mit hoher Flüchtigkeit und geringer Neigung der verdampften oder sublimierten Moleküle, sich wieder von der weniger flüchtigen Phase einfangen zu lassen.
z.B. hoher Dampfdruck: Benzin, sog. leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoff (chem. Reinigung), niedriger Dampfdruck: Dioxine, Teer
→ der tatsächliche Dampfdruck wird in offenen Systemen i.d.R. unter dem Sättigungsdampfdruck liegen, da sich die Gasphase durch Diffusion und Luftströme verdünnt.
→ Der Dampfdruck allein gibt zunächst nur Auskunft, ob ein auf der Bodenoberfläche (oder auf Pflanzenoberflächen) befindlicher Schadstoff schnell in die Atmosphäre verschwindet, bzw. im Boden in die Gasphase übertritt

2.) **Löslichkeit [mg/l]** ist die Kapazität des Wassers für den Schadstoff: (z.B. bei voll mischbaren Flüssigkeiten 1/1, sonst geringer, oft als mg/l: gering ist < 0.1mg/l)

3.) Verteilung zwischen gasförmiger und in verdünnter Lösung befindlicher Phase :

Henry-Konstante = K_{AW} (Verteilung **A**ir-**W**ater)

$$K_{AW} = K_H = \frac{P_i}{N_i / V} \quad [\frac{hPa \cdot m^3}{mol}]$$

Darin ist P_i der Partialdruck des betrachteten Gases i in hPa, n_i die Molekülzahl in mol und V das Flüssigvolumen in m^3. Die Henrykonstante gibt das Verhältnis zwischen Partialdruck des gasförmigen Bestandteils und der gelösten Konzentration an. Da der Partialdruck bei gegebener Konzentration stark temperaturabhängig ist, kann alternativ auch das Verhältnis der Konzentrationen berechnet werden:
Ein hoher Wert für K_H bedeutet eine **Bevorzugung der Gasphase**, ein kleiner Wert eine Verschiebung des Gleichgewichts zur gelösten Phase.
Die Henry Konstante ist abhängig von Eigenschaften des Wassers,
(z.B. verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung gelöster Phase bei sinkender Temperatur)

4.) Verteilung zwischen gelöstem und adsorbiertem Zustand K_{SW} (**S**olid—**W**ater)
Adsorption: Bindung von **Fremdatomen/molekülen an der Phasengrenze**, Anreicherung an der Grenzschicht. → keine scharfe Abgrenzung zu anderen Bindungsformen!

-) **Adsorbens:** im Boden i.d.R. die Festphase
-) Adsorptiv: adsorbierbare Moleküle in der Flüssigphase
-) Adsorpt: adsorbierte Moleküle am Absorbens

Adsorptionsmodelle sind entstanden bei der Betrachtung Wasserstoff/Metalloberflächen

Adsorptionskräfte: van der Waals, H-Brücken, Ionenbeziehungen.hydrophobe Bindung. → in diesem Falle empfiehlt sich Black-Box-Vorgehensweise

Adsorption ist eine Gleichgewichtsreaktion:
einfachster Fall: Je höher die Konzentration in der Lösung, desto stärker werden die Bindungsplätze belegt, bei Proportionalität:

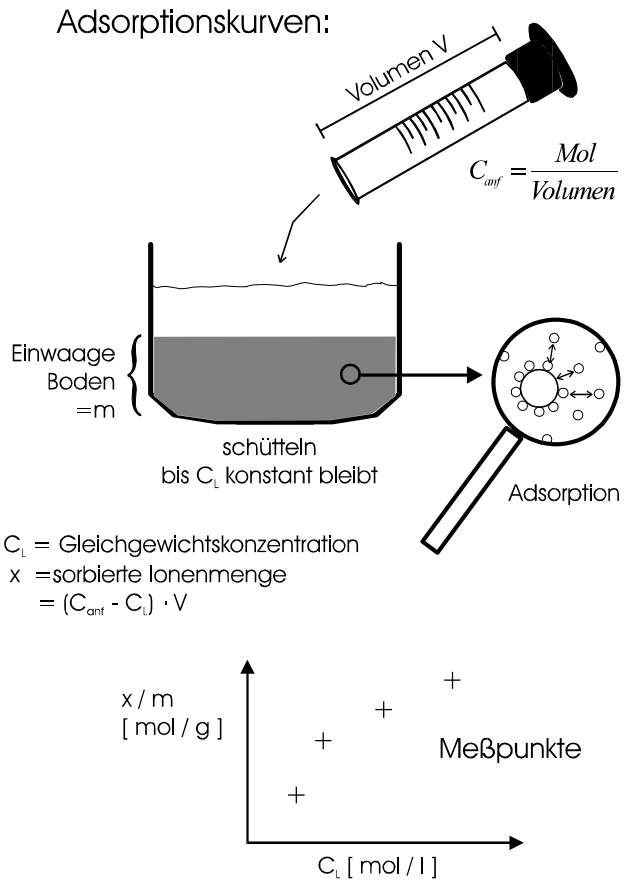
→ linearer Verteilungskoeffizient:
„Konzentration“ am Adsorbens/ Konzentration in der Lösung

$$K_{SW} = \frac{x_S}{m_S} / \frac{x_W}{V_W} \quad [\frac{\mu g}{kg} / \frac{\mu g}{l} = l \cdot kg^{-1}]$$

→ die Einheit der Verteilungskoeffizienten schwankt stark mit den Bezugsgrößen der Konzentrationen

empirische Ermittlung: Boden/Wasser-Aufschlämmung, Beobachtung der Konzentrationsveränderung.:

Adsorptionskurven:



Freundlich Isotherme: Verhältnis zwischen Adsorpt und Adsorbens (mol/g) in Abhängigkeit von der Konzentration des Adsorptivs in der Lösung als Wurzelfunktion:

$$\frac{x}{m} = K_{Fr} \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

in doppelt.-logarithmischer Darstellung ergibt sich ein linearer Zusammenhang:

$$\lg(\frac{x}{m}) = \lg K_{Fr} + \frac{1}{n} \cdot \lg C$$

n: je näher n an 1, desto weniger ist die Isotherme gekrümmt, bei n=1, linear
K: die Menge Adsorpt, die bei einer Konzentrationseinheit von einer Gewichtseinheit des Adsorbens gebunden wird.

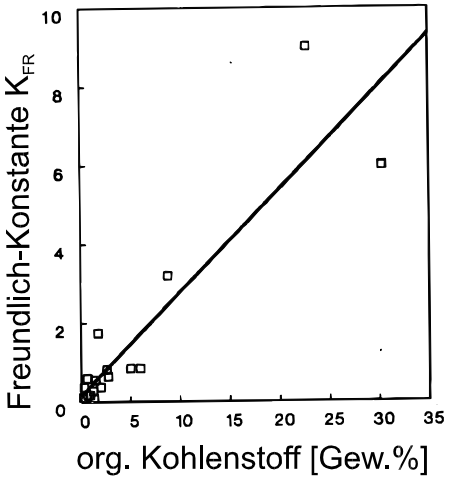
→ mit zunehmender Konzentration des Adsorptivs nimmt die Zahl der durch das Adsorpt belegten Bindungsplätze zu
→ die relative Adsorption nimmt jedoch ab mit der Konzentration des Adsorptivs, die „besten“ = stärksten Bindungsplätze werden zunächst belegt,
(die Leistungsfähigkeit des Adsorbens läßt mit zunehmender Sättigung nach.)

Problematik des Freundlich-Modells:
a) die Zahl der Bindungsplätze erscheint unbegrenzt, obwohl dies natürlich unrealistisch ist

b) bei geringen Konzentrationen des Adsorptivs verläuft die Isotherme vielfach linear, die Abnahme der relativen Adsorptionsstärke ergibt sich erst bei höheren Konzentrationen

→ dennoch ist bei „mittleren Konzentrationen“ die Freundlich Gleichung eine gute Annäherung
(Alternativen z.B. Langmuir-Modell: linearer Anstieg am Anfang, am Ende Plateau))

! Zum Rechnen werden oft lineare Koeffizienten verwendet!



aus: Ziechmann u. Müller-Wegener, Bodenchemie

K_{Fr} in Abhängigkeit vom Humusgehalt: (1,3 Dichlorpropen)

→ viele organische Schadstoffe werden ganz überwiegend von der organischen Substanz gebunden (unpolare Stoffe)
Verteilungskoeffizient **K_{OC} :** bezieht nur die organische Substanz ein.
→ bei 5% organischer Substanz ist K_{OC} 20fach größer als K_{SW}

5) **K_{OW} (Oktanol-Wasser) Verteilungskoeffizient** der die Hydrophilie/Hydrophobie angibt: Wenn das Gleichgewicht stark in Richtung des Oktanol verschoben ist, besteht wird der Stoff i.d.R. kaum in gelöster Form verlagert, bleibt im Humus (wenn nicht leicht flüchtig)
→ K_{OW} ist wichtiges Beurteilungskriterium für die Anreicherungsgefahr in der Nahrungskette!

Zusammenfassend: die Mobilität im Ökosystem wird wesentlich durch Verteilungskoeffizienten beschrieben. Sie charakterisieren -) mobile Phasen -) ± stationäre Phasen
→ Modellbildung,
Wie sind die Verteilungseigenschaften im Hinblick auf den Bodenschutz zu bewerten?

-) Nahezu Unlösliche und nicht-flüchtige Stoffe sind eher harmlos: (z.B. Plastikgranulat)
-) CO: als Gas sehr flüchtig , unter Normalbedingungen Gleichgewichte extrem zugunsten der Gasphase verschoben, als Schadstoff im Wald unbedeutend!
-) Methanol, Aceton: eine hohe Löslichkeit bei geringem K_{SW}-Wert : Hohe Mobilität in der gelösten Phase→ Grundwasserkontamination, wenn nicht wegen des hohen Dampfdruckes vorher verflüchtigt
-) Permithrin (Insektizid) : Niedriger Dampfdruck, sehr hoher K_{OC}-Wert: Wird vollständig im humosen Oberboden zurückgehalten.

-) Dto. gilt für Dioxine→ es ist besser einen extrem toxischen Stoff im Humus zu immobilisieren als eine unkontrollierte Abfuhr ins Grundwasser, dort aber Anreicherung in der Nahrungskette
-) Benzol weniger gebunden, stärkerer Übergang in die gelöste Phase: dringt schneller ins Grundwasser ein als Chlor-substituierte Benzole (mit zunehmender Substitutition steigt die Adsorption und nimmt die Wasserlöslichkeit ab)
-) Synergismen: Stark unpolare Verbindungen werden stark an die organische Substanz gebunden und kaum mit dem Sickerwasser verlagert. Bei einer Zweitkontamination z.B. mit Mineralöl: Mobilisierung und Verlagerung!
→ Da im humosen Oberboden die biologische Aktivität am höchsten ist, ist dort mit dem schnellsten mikrobiellen Abbau zu rechnen. Daher ist es günstiger, wenn Schadstoffe durch hohe K_{OC}-Werte dort immobilisiert werden.

→ In den einschlägigen Büchern finden sich Tabellen und Beschreibungen der Mobilität zu den einzelnen Schadstoffen.
→ Es handelt sich um sehr einfache, empirische Modelle,
(probleme: Gleichgewichtseinstellung, Heterogenität,)

2) Persistenz und mikrobieller Abbau

Was verstehen wir unter „Persistenz“ eines organischen Schadstoffes?
→ Dauerhaftigkeit

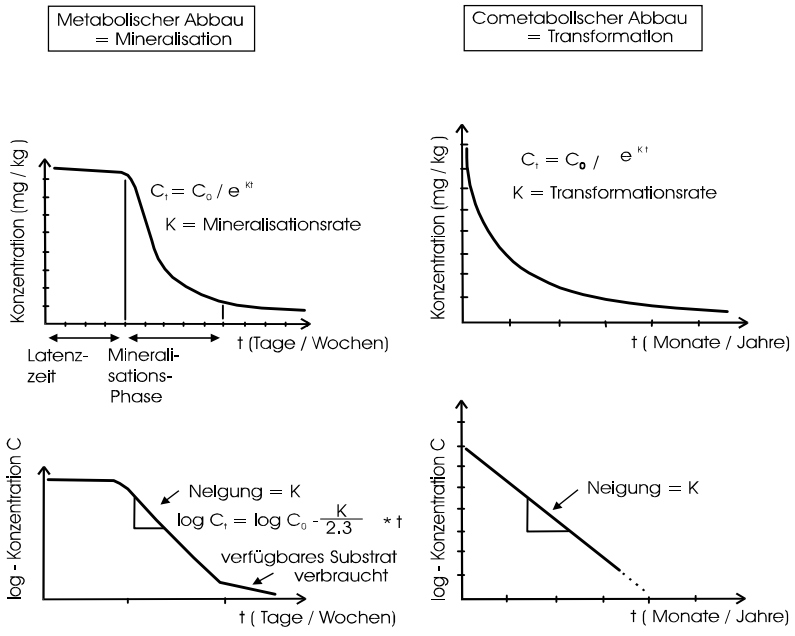
Schwermetalle in der Umwelt haben eine absolute Persistenz, sie sind nicht vernichtbar. (Man kann sie umverteilen, immobilisieren, verdünnen etc.)
Organische Stoffe besitzten keine absolute Persistenz, sie unterliegen Abbauprozessen, an dessen Ende CO_2 , H_2O und andere einfache Verbindungen stehen.
Der Begriff der Persistenz kann operationalisiert werden als die Zeit, bis ein Schadstoff weitgehend verschwunden ist (> 90%) ,
alternativ: Halbwertszeit, also die erforderliche Zeit um 50% des Schadstoffes abzubauen.

→ für toxikologische Überlegungen ist entscheidend, daß der Schadstoff eben weg ist, daher die Bevorzugung der Persistenz.
→ eindeutiger festzulegen ist die Halbwertszeit!

In Böden sehr unterschiedliche Persistenzen:
z.B. DDT bleibt bis zu 15 Jahren wirksam
Dioxine: wahrscheinlich noch länger
Phosphorsäurester (z.B. E605) (bei sehr hoher Akuttoxizität) nur wenige Wochen

Welche Abbauprozesse finden im Boden statt?

a) photochemischer Abbau: sehr leistungsfähig, aber im Boden ist es dunkel
→ wichtig auf Blattoberflächen
b) chemischer Abbau: Reaktionen ohne Beteiligung von Mikroorganismen, z.B. Hydrolyse



nach: Ottow (1991)

c) **mikrobieller Abbau**: dominiert im allgemeinen im Boden.

-) **metabolischer Abbau**:

Der C-Anteil des Schadstoffes dient den Organismen als Nahrungsquelle (**chemo-organo-heterotroph**, wie wir auch)

Ergebnis: Mineralisierung (CO_2.....)

Typisch: 1.Phase: **Latenzzeit**: Anpassung der Mikroorganismen (Synthese der Enzyme), bzw. die Spezialisten vermehren sich.

Wird der Schadstoff wiederholt angewandt, verkürzt sich die Latenzzeit.

2.Phase: Anhand der Steigung der e-Funktion (linear) kann die Abbaurate quantifiziert werden.

Warum e-Funktion? Reaktion 1. Ordnung, wichtigster Reaktionstyp in der Chemie: Der Abbau ist proportional zum Vorrat, in einem Zeitraum wird ein bestimmter Prozentsatz abgebaut.

3.Phase: Wird ein bestimmter Vorrat unterschritten, verlangsamt sich der metabolische Abbau, wenn die das Substrat nicht mehr konzentriert genug vorliegt, um Spezialisten zu ernähren (Brotkrümel)

Temperatur, Wassergehalt, pH-Wert.....

Wenn der Abbau ohne Latenzzeit einsetzt: (chemischer, photochemischer) oder:

-) cometabolischer Abbau: Fremdstoff dient nicht als Nahrung, sondern wird durch Enzyme angegriffen, die bei Umsätzen anderer Substrate entstehen. Das setzt natürlich das Vorhandensein solcher Substrate vorraus.

xenobiotische Verbindungen

Typisch: folgt der e-Funktion

Oft nur Teilveränderungen: „dead end“ **Metabolite**, die nicht weniger problematisch sein müssen!

z.B.:

Vinylchlorid bei LCKW, Atrazin: nach 8 Jahren fast völlig weg, aber 40% als mobilisierbare Metabolite (z.T. den Wuchs von Getreide beeinträchtigend!)

→ Persistenz und die Ausprägung der „xenobiotischen Eigenschaften“ wird von vielen stofflichen Eigenschaften kontrolliert: Besonders wichtig sind **Halogensubstituenden**, aber auch andere **unphysiologische Bindungen** und Bausteine

Welche Bodeneigenschaften wirken auf die Abbaugeschwindigkeit?

-) O_2-Verfügbarkeit;
O_2 ist bei vollständiger Mineralisation nicht nur Elektronenakzeptor (Oxidation) sondern wichtiger Bestandteil der Enzyme!
aerober Abbau wird durch O_2 stimuliert!

-) Wassersättigung/O_2Mangel
anaerober Angriff auf Chlorierter Verbindungen und Metabolite: bei längerer Wassersättigung verringert sich die Persistenz.

Z.B. Chlorierte Aromaten: Dechlorierung wird duch Wassersättigung gefördert, „Knacken“ des Benzolrings erfordert aber gute O2-Versorgung

-) Temperatur:
sehr gewichtiger Einflußfaktor: Q_{10}: um welchen Faktor nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperatursteigerung um 10° zu? Für Bodenrespiration zwischen 1,5 und 3 , z.B. experimentell von 25 bis 0°C: 1/100 der O_2-Aufnahmerate

-) biologische Aktivität/Mineralisierung:
insbesondere cometabolischer Abbau ist von der Intensität der mikrobiellen Umsätze direkt abhängig: je aktiver, desto schneller!
Maßnahmen: Zufuhr frischer organischer Substanz, Einleitung von Sauerstoff oder Methan = Nahrung für Mikroorganismen

-) Adaptation

bei metabolischem Abbau: Verkürzung der Latenzzeit durch wiederholte Zufuhr
bei xenobiotischen Substanzen: langsame Ausbildung von Spezialistenpopulationen an echten Sonderstandorten mit dauerhaftem „Angebot“ (Deponien, Unterbodenkontaminationen..)
evtl. Übergang vom cometabolischem zum metabolischem Abbau, Verlust xenobiotischen Eigenschaft?

-) Bodenberbeitung und Düngung:
Pflügen, Eggen, Düngen, Fräsen: kurzfristige Veränderung des Luft, Wärme- und Wasserhaushaltes, Ankurbelung der Mineralisation= Humuszehrung:
Dabei werden an den Humus gebundene Schadstoffe schneller abgebaut.

Zero-Tillage ist falscher Weg!

→ wichtige Vorraussetzung für optimalen mikrobiellen Angriff: Nischenbildung durch zeitliche und räumliche Mikrokompartimentierung (aerob<-> anaerob, Temperaturschwankungen, Feuchtewechsel, jahreszeitlicher Rhythmus..)

Können wir diese Bodeneigenschaften im forstlichen Management fördern?
Anders als in der Landwirtschaft kommt im Wald flächige Bodenbearbeitung und Manipulation kaum in Frage!

Aktive, humusreiche Böden mit vielfältiger Vegetation sind am Besten in der Lage auch die Entgiftung organischer Verunreinigungen zu bewerkstelligen.
→ Das gilt für nahezu alle Bodenfunktionen als Grundsatz des Bodenschutzes!

3) Stoffgruppen

Bei einigen Tausend umweltrelevanter organischer Einträge in die Waldböden mit der vorhandenen Vielfalt an Bodeneigenschaften:
Schon ohne Berücksichtigung der Metaboliten ist eine Abschätzung der ökosystemaren Folgen nicht möglich.
→ Bei Einbeziehung der Metabolite in unübersehbarer Vielfalt?
Trotzdem einige aktuell relevante Stoffgruppen :

Pestizide

absichtlich ausgebracht, sehr uneinheitliche Stoffgruppen
Die Problemsubstanzen der 70er/80er Jahre sind verboten:
DDT, Lindan (lipophile Anreicherung) , 2,4,5T Dioxinbegleitet,
z.B. Atrazin: hohe Mobilität
sehr strenge EU-Trinkwasserverordnung: 0.1µg/l Belastung durch Einzelsubstanzen, zusammen max 0.5mg/l Einzelsubstanzen
-→ Trinkwasserverordnung wird von der Landwirtschaft stark bekämpft, weil die Grenzwerte aus toxikologischer Sicht in vielen Fällen nicht begründbar seien (WHO-Grenzwerte um Faktor 1000 größer)

Wald in Baden-Württemberg:
Cypermithrin (Ripcord) ±hohe Persistenz, aber sehr geringer K_{AW} und sehr hoher K_{OC} ,weitgehende Immobilisierung im Oberboden
evtl. die hinsichtlich des Abbauverhaltens unproblematischen Bacillus Thuringiensis und Dimilin, (Herbizide verboten) :
Anwendungsbeschränkungen in Wasserschutzzonen

Zusammenfassend: Grundsätzliches Problem (s.o. bei Wirkungspfad, Regenwürmer...), Sensibilisierung hat aber zu einer Verbesserung der Situation geführt (zumindest im Wald)
!! Entwicklungsländer: oft sogar noch DDT im Einsatz!

Mineralöle

a) Kettenschmieröle: Verlustschmierung, Verbrauch 0.2l/fm (auf gesamten Holzeinschlag bezogen knapp 6mio l), bundesweiter Verbrauch (alle Nutzer) 11-12Mio. l) (bei Harvestern Verbrauch geringer, da Entastung mit Messern)
z.B. jährlich im Durchschnitt 1-2l/ha, Endnutzung mit 300fm: 60l Öl auf dem ha
Schmiermittel:
„klassisch“: **Altöle** (Schwermetalle), Mineralöle:

blauer Engel: insbesondere Pflanzenöle
→ 1993 im Wald bei Stichprobe: tatsächlich 70% umweltfreundliche Schmierstoffe
Problem: Preisabstand (Förderung, weggefallene Schmierstoffsteuer)

b) Hydrauliköle:
Füllmengen:
landw.Schlepper und Skidder: 50-100l, 6000 Stück
Forwarder: 80-1000, 500 Stück
Vollernter: 150-200l 250 Stück
Entrindungsmaschinen: 250-400l, 30 Stück
→ wegen aufwendiger Hydraulikanlage insbesondere an den Kränen, bei gleichzeitigem Einsatz unter unübersichtlichen Bedingungen ist das Risiko für Ölunfälle bei Forwardern und Vollerntern besonders hoch! Konstruktive Schutzmaßnahmen sind hier auch kaum möglich (Schläuche)

LCKW

leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe:
Trichlorethen Tetrachlorethen 1,1,1 Trichlorethan Dichlormethan
(Metaboliten: z.B. Monochlorethen (Vinylchlorid, Formaldehyd)
→ allein in Lackfarben 350000t /a, 60-90% der Lösungsmittel gelangen in die Atmosphäre, Textilreinigung, Metalloberflächenbehandlung, Kaltreiniger
mit dem Halogenierungsgrad nimmt Dampfdruck und Wasserlöslichkeit ab, Adsorption nimmt zu
hohe Persistenz nur Kometabolismus
z.B. anaerobe sukzessive Abspaltung des Chlors (reduktive sequentielle Dehalogenierung), unter aeroben Millieu durch methanotrophe Bakterien: beschleunigter Abbau durch durch Zugabe von Methan und Sauerstoff

Anwesenheit von Metaboliten bestätigen biologischen Abbau, Vinylchlorid: kanzerogen!
Grundbelastung: 0.2- 100mg/m³ Boden, hohe Belastung > 100mg/m³ Boden
Adsorption nahezu ausschließlich an organischer Substanz, K_{OC}-Werte
Analytik: zunächst über Bodenluftkonzentrationsmessungen.

PAK:

polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: 3 oder mehr kondensierte aromatische Ringe, z.T. sehr giftig und krebserregend

nicht absichtlich produziert, Quelle: unvollständige Verbrennung organischer Substanz, (z.B. auch beim Zigarettenrauchen, Otto- und Dieselmotoren, Verbrennen von Holz, Kohle,Teer)
→ weit verbreitete Umweltschadstoffe!,

Dioxine und Furane

→ 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) ist einer der giftigsten organischen Stoffe überhaupt.

(Dioxine: 2 Phenylringe durch 2 O-Atome, Furane durch ein O-Atom verbunden, in diesem Fall an 4 Positionen durch Cl substituiert. (es sind über 75 bzw. 150 verschiedenen polychlorierte Dibenzodioxine und -furane bekannt.

Die Quellen für TCDD/TCDF sind insbesondere Verbrennungsprozesse, bei denen halogenhaltige Organika umgesetzt werden. (Extrembeispiele: Kabelverschwelungsanlagen, PVC Brände, Müllverbrennung, Schrotteinschmelzung, Verbrennung chlorgebleichten Papiers etc.) Die globale Dioxinbelastung geht nahezu quantitativ parallel mit der Produktion chlororganischer Substanzen!! Dioxine sind somit echte Xenobiotika.

TCDD zeichnet sich durch eine sehr geringe Löslichkeit, sehr geringen Dampfdruck, aber extrem hohe K_{OW}-Werte aus. Es wird somit sehr fest an die organische Substanz gebunden.

Dioxin-Senken im Boden könnten der sehr langsame mikrobielle Ab- bzw. Umbau, die Volatilisierung, die Erosion, die Einwaschung oder der Entzug mit Biomasse sein. Die Bedeutung dieser Senken ist umstritten, da teilweise beobachtete effektive Halbwertszeiten womögliche nur auf Verlagerungsprozesse zurückzuführen sind. Während in Abbauversuchen ein Großteil in Zeiten bis zu 14 Jahren nicht mehr extrahierbar war, gehen andere Autoren von einer dauerhaften Persistenz von TCDD und anderen hochchlorierten PCDD/PCDF aus.