

Natürliche Organohalogenverbindungen in der Umwelt

Heinz Friedrich Schöler und Volker Wolfgang Niedan
Institut für Umwelt-Geochemie
Universität Heidelberg
D-69020 Heidelberg

Einleitung

Organohalogenverbindungen wie Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane, Polychlorierte Biphenyle, Chlorphenole, chlorierte Ethane und Ethene, Trihalogenmethane, Methyljodid und auch FCKWs, die man lange Zeit nur als anthropogen hergestellte Produkte angesehen hat, sind in den letzten Jahren auch als Syntheseprodukte der Natur identifiziert worden. Viele Publikationen in jüngster Zeit deuten darauf hin, daß die natürliche Chlorchemie immer mehr in den Blickpunkt des Interesses rückt (20, 23-29, 39, 52-54, 56-57, 63, 76, 79)

Natürliche Halogenierungsprozesse sind bislang kaum untersucht und werden bei der Diskussion von Massenbilanzen bisher meist vernachlässigt. Schwierigkeiten bereitet vor allem die eindeutige Zuordnung eines halogenorganischen Moleküls zu einer natürlichen Quelle, wenn der Mensch das identische Molekül in großem Maßstab herstellt und großflächig verteilt.

Nach ersten Massenbilanzen sind natürliche Organohalogenverbindungen nicht nur allgegenwärtig in unserer Umwelt, sondern bei einigen Verbindungen - z.B. Chlormethan, Trichlormethan oder Tetrachlor-methan - überschreitet die natürliche Bildung die anthropogene Synthese um das Zehn- bis Einhundertfache (39, 84-85). Harper schätzt die biogen gebildete Chlormethan-Menge auf 5 Millionen t/a (33-34). Diese enorme Menge trägt sicherlich zur Ozonzerstörung in der Stratosphäre bei. Obwohl Brommethan nur ungefähr zu einem Zwanzigstel dieser Menge natürlich gebildet wird, hat diese Verbindung ein 50-fach höheres Ozonzerstörungspotential im Vergleich zu Chlormethan und ist in dieser Hinsicht von größerer Bedeutung (1, 10). Die Anzahl der bisher entdeckten natürlichen Organohalogenverbindungen - meist sind es chlorierte, bromierte oder iodierte sowie einige fluoridierte Verbindungen - beträgt zur Zeit ca. 2600 (27).

Halogenorganische Naturstoffe

Gerade vor 100 Jahren wurde von Drechsel mit 3,5-Diiodtyrosin aus der Koralle *Gorgonia cavolonii* der erste halogenierte Naturstoff isoliert und identifiziert (17).

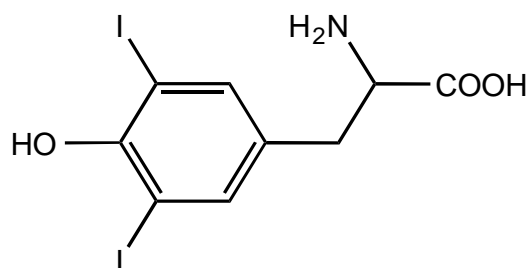


Abbildung 1: Strukturformel von 3,5-Diiodtyrosin

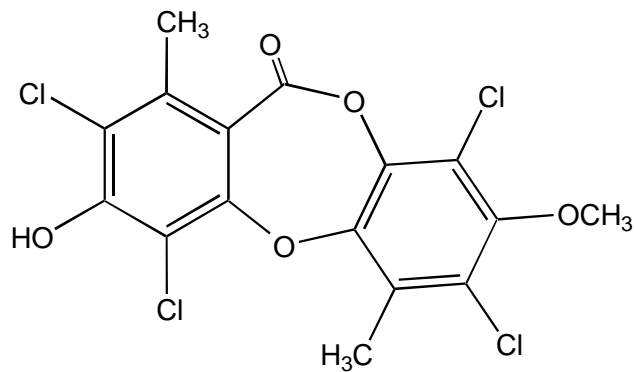


Abbildung 2: Strukturformel von Diploicin

Erst 1934 wurde mit dem Flechteninhaltsstoff Diploicin (siehe Abb. 2) die erste natürliche Organochlorverbindung entdeckt (58).

Bis zum Beginn der 80er Jahre waren natürliche Organohalogenverbindungen eine Domäne der Naturstoffchemiker und ihre Bildung wurde als Laune der Natur betrachtet. Bei mehr als 80 Pflanzenarten wurden halogenierte organische Verbindungen isoliert (18-19). Mehrere Antibiotika, die aus Pilzen und Bakterien isoliert wurden, sind halogenierter Natur - z.B. Aureomycin, Avilamycin, Chloramphenicol, Chlorotricin, Clindamycin und Griseofulvin (50). Das Enzym Thyroxin ist eine beim Menschen vorkommende iodorganische Verbindung.

Die Produzenten sind Mikroorganismen, Algen, Pilze und höhere Organismen sowohl aus dem marinen als auch aus dem terrestrischen Bereich (siehe Tab.1). Hinzu kommen atmosphärische Reaktionen, die das über die Brandung in die Atmosphäre eingetragene Halogenid zunächst oxidieren und in der Folge reagieren diese hochreaktiven Halogen-Species mit organischen Verbindungen zu Organohalogenverbindungen (46).

Tabelle 1: Herkunft halogener Naturstoffe (56-57)

Produzenten	prozentualer Anteil
terrestrische Bakterien	29
terrestrische Pilze	19
marines Plankton und Algen	20
Flechten	8
höhere Pflanzen	9
marine Tiere	16

Die chlorierten Naturstoffe entstehen sicherlich nicht "zufällig", sondern erfüllen wichtige Aufgaben für die Organismen, von denen sie hergestellt werden. So kann z.B. aus Erbsen der Pflanzenwuchsstoff 4-Chlorindolessigsäure isoliert werden. Das nicht chlorierte Pendant, die Indolessigsäure, ist als Pflanzenwuchsstoff hingegen unwirksam (27). Die bedeutende Herbizid-Gruppe der Phenoxyalkancarbonsäuren ist in Analogie zur 4-Chlorindolessigsäure entstanden.

Ein weiteres beeindruckendes Beispiel für die Wirksamkeit chlorhaltiger Naturstoffe ist das Antibiotikum Chloramphenicol (siehe Abb.3), welches von *Streptomyces venezuelae* produziert wird. Es ist ein Breitbandantibiotikum und wird seit den 50er Jahren auch synthetisch hergestellt.

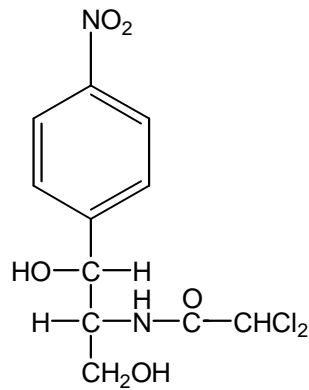


Abbildung 3: Strukturformel von Chloramphenicol

Organohalogenverbindungen werden außerdem von der Natur als reaktive Zwischenprodukte für Naturstoffsynthesen verwandt. So lagert sich z.B. das bromierte Diterpen α -Synderol zu einem nicht-bromierten Terpenoid um (19):

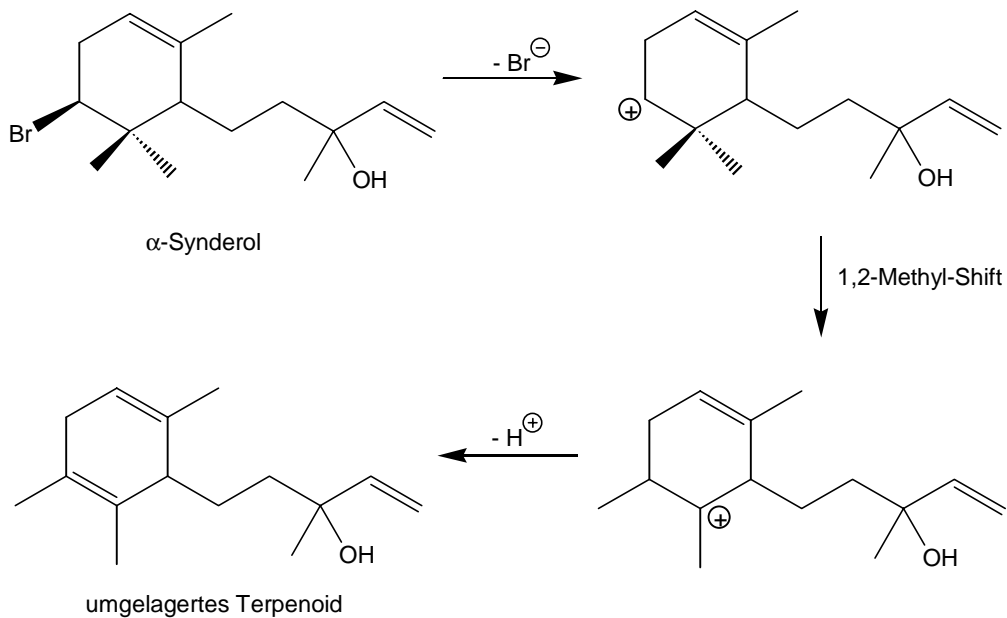


Abbildung 4: Umlagerung von α -Synderol

Es gibt auch natürliche α -Halogenketoverbindungen, die über eine *Favorskii*-Umlagerung zu den entsprechenden Carbonsäuren reagieren können (86). Die 3-Brom-2-Heptensäure (siehe Abb. 5) konnte aus dem Bakterium *Bonnemaisona nootkana* isoliert werden. Dieser Syntheseweg wird heute auch in der organischen Chemie angewandt.

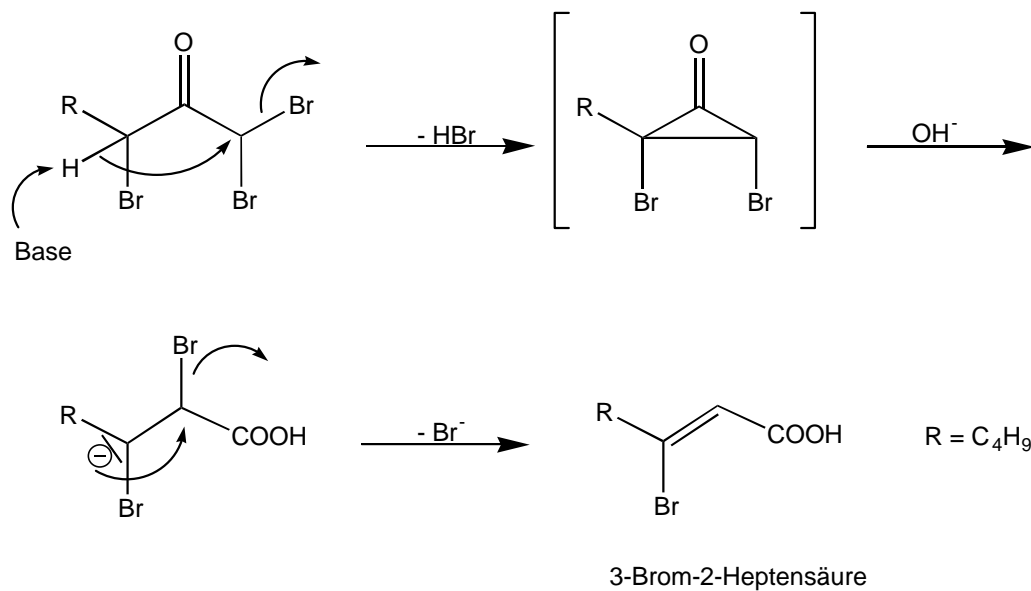


Abbildung 5: Favorskii-Umlagerung von α -Brom-Ketonen

Basidiomyceten (Schirmpilze) sind nach de Jong und Field (11-13) die Hauptquelle für natürliche Organohalogenverbindungen bei Holzabbauprozessen. Bisher sind 68 Basidiomycetenarten aus 20 verschiedenen Familien bekannt, die halogenierte (meist chlorierte) organische Verbindungen herstellen. Zum größten Teil werden diese nach der Synthese über Polymerisationsreaktionen in hochmolekulare Strukturen eingebaut.

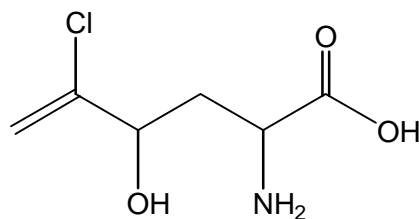


Abbildung 6: Strukturformel von 2-Amino-5-chlor-4-hydroxy-5-hexensäure

Nachgewiesen wurden bisher chlorierte aliphatische (Aminosäuren wie z.B. 2-Amino-5-chlor-4-hydroxy-5-hexensäure - siehe Abb. 6) und aromatische Verbindungen (z.B. 3-Chlor-4-hydroxybenzoesäure, 3-Chlor-4-hydroxyphenyllessigsäure, verschiedene chlorierte Anisole und Benzaldehyde sowie chlorierte Strobilurine (siehe Abb. 7). Letztere besitzen eine fungizide Wirkung, daher werden Derivate der Strobilurine neuerdings als Fungizide eingesetzt.

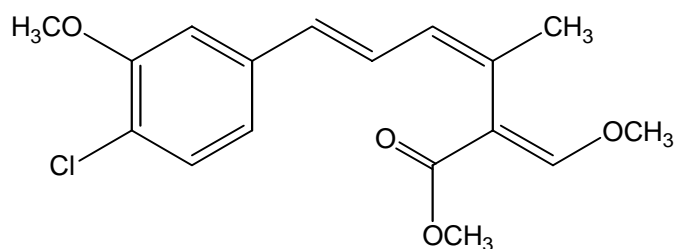


Abb.7: Strukturformel von Strobilurin B

Eine weitere wichtige Verbindungsklasse, die von Basidiomyceten hergestellt wird, sind die sogenannten chlorierten Anisyl-Metaboliten (CAM). Diese werden hauptsächlich von Saprophyten gebildet, welche die Weißfäulnis von Holz verursachen. Bei den CAM handelt es sich vor allem um die Anisyl-Alkohole 3-Chloranisylalkohol und 3,5-Dichloranisylalkohol (siehe Abb. 8).

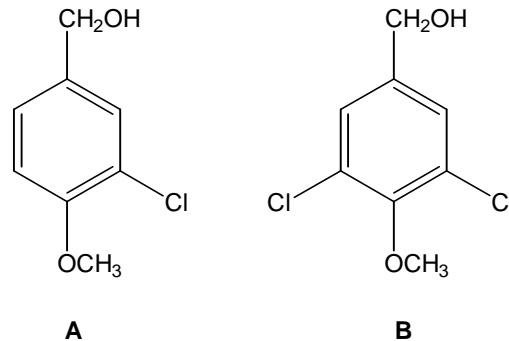


Abbildung 8: Strukturformeln von 3-Chloranisylalkohol (**A**) und 3,5-Dichloranisylalkohol (**B**)

Die meisten CAM-produzierende Pilze besitzen extrazelluläre Arylalkohol-Oxidasen (12-13). Diese Oxidasen haben zu den CAM eine höhere Affinität als zu den unchlorierten Analoga und oxidieren den Benzylalkohol unter Freisetzung von H_2O_2 zu den korrespondierenden Benzaldehyden. H_2O_2 ist ein notwendiges Co-Substrat für die extrazellulären Peroxidasen; diese nehmen eine Schlüsselrolle beim Lignin-Abbau ein.

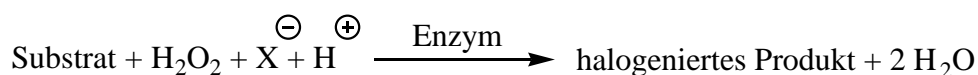
Die Basidiomyceten stellen also Verbindungen mit hoher biologischer Aktivität her. Deren Hauptteil ist jedoch hochmolekular (>1000 Dalton) (35-37). Dafür gibt es vermutlich zwei Gründe: Erstens könnten gezielt chlorierte hochmolekulare Verbindungen gebildet werden, die in der Lage sind, Chlor, welches ein essentielles Element für fast alle Organismen ist, zu speichern. Zweitens könnte die Bildung der chlorierten Huminstoffe über die Polymerisation der CAM zustande kommen, da phenolische Verbindungen leicht oxidativ (= enzymatisch) polymerisiert werden können (7). Letztere These wird durch Ergebnisse von Öberg et al. (69) bekräftigt, die extrahierbare chlorierte Verbindungen und den TOX von Birkenholz untersucht haben, welches von Weißfäulepilzen abgebaut wurde. Dabei wurde im Laufe der Zeit eine TOX-Zunahme, aber keine Zunahme, sondern eine "steady-state-Konzentration" an CAM beobachtet. Dies deutet auf die Polymerisierung dieser Verbindungen hin.

Basidiomyceten sind neben dem Aufbau biogener halogenorganischer Verbindungen auch in der Lage, anthropogene chlororganische Schadstoffe abzubauen. Die extrazellulären, Lignin-abbauenden Enzyme der Basidiomyceten sind an der Mineralisierung von Chlorphenolen und Dioxinen ebenso wie an der reduktiven Dechlorierung von halogenierten Methanen beteiligt (20).

Natürliche Chlorierungsmechanismen

Natürliche biotische Chlorierungsmechanismen mittels Haloperoxidasen

Auf der Suche nach den Synthesewegen der Natur für halogenhaltige Naturstoffe entdeckte man die Enzymklasse der Haloperoxidasen (58). Diese Enzyme sind in der Lage, anorganische Halogenide nach folgender Gleichung zu oxidieren und so für den Einbau in organische Moleküle verfügbar zu machen.



In Abhängigkeit des Halogenids lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

- I⁻: Iodperoxidasen
- I⁻, Br⁻: Bromperoxidasen
- I⁻, Br⁻, Cl⁻: Chlorperoxidasen

Die jeweiligen Haloperoxidasen lassen sich nochmals nach ihrer Herkunft unterteilen (50-51, 83):

- Iodperoxidasen kommen in der Schilddrüse von Säugetieren und Vögeln (Thyroid-Peroxidase) sowie in der Meerrettichwurzel (Meerrettich-Peroxidase) vor.
- Bromperoxidasen können aus Sekreten exokriner-Drüsen (z.B. Milch, Speichel und Tränen) isoliert werden (Lacto-Peroxidase), aus marinen Algen (die eigentliche Bromperoxidase, BPO) und aus den Eiern von Seeigeln (Ovo-Peroxidase).
- Chlorperoxidasen kommen in weißen Blutkörperchen in Eosinophilen (Eosinophil-Peroxidase) und Neutrophilen (Myelo-Peroxidase) vor. Außerdem können sie aus dem Pilz *Caldariomyces fumago* (die eigentliche Chlorperoxidase, CPO) isoliert werden.

Eine Fluorierung organischer Substrate mittels Haloperoxidasen ist aufgrund des hohen Oxidations-potentials von Fluorid nicht möglich. Es gibt allerdings Organismen, die fluororganische Verbindungen herstellen können (72). Über deren Syntheseweg ist bisher nichts bekannt.

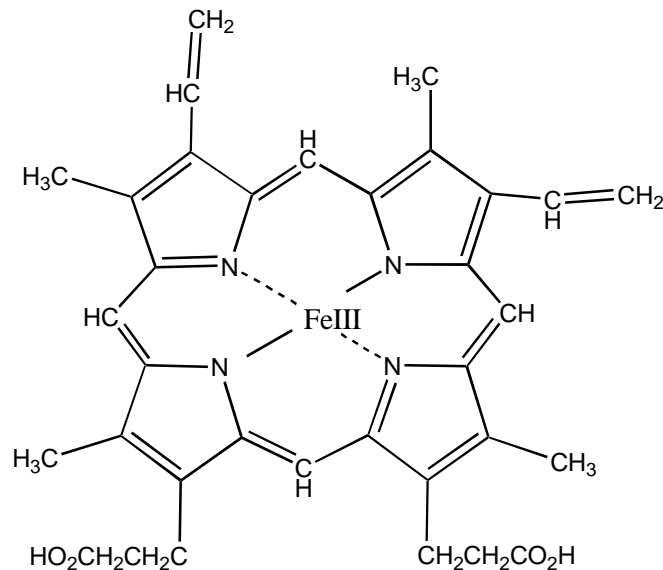


Abbildung 9: Die prothetische Häm-Gruppe vieler Haloperoxidasen - Ferriprophyrin

Alle Enzyme sind aus einer prothetischen Gruppe, dem Häm, und einem Apoenzym, dem Glycoprotein, aufgebaut. Dabei enthalten alle Haloperoxidasen außer Myeloperoxidase Ferriprophyrin als prothetische Gruppe (siehe Abb. 9). Das Metallion aktiviert die heterolytische Spaltung des Wasserstoffperoxids, während das Porphyringerüst das Redoxpotential reguliert. Meistens ist ein Fe³⁺-Ion das Zentralion; bei Chlorperoxidasen kann es partiell durch Mn²⁺ ersetzt werden (58). Die Glycoproteinkomponente steuert die Reaktivität und stabilisiert die reaktiven Zwischenprodukte. Für die enzymatische Halogenierung werden in der Literatur zwei Mechanismen diskutiert: Beide Möglichkeiten sind in den Abb. 10 und 11 dargestellt.

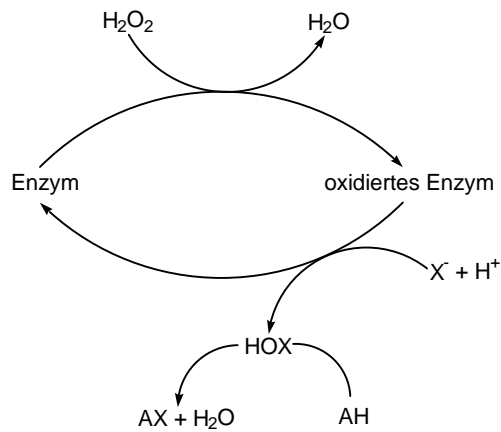


Abbildung 10: Mechanismen der Haloperoxidase-katalysierten Halogenierung über hypohalogenige Säure als Intermediat (A)

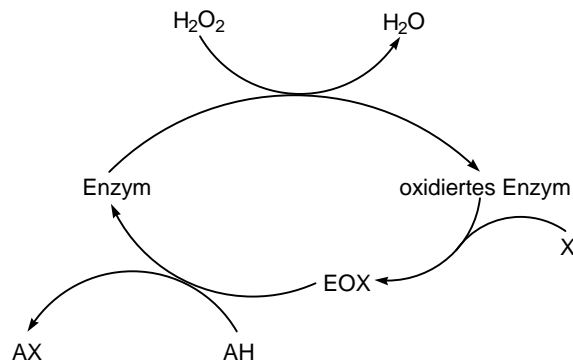


Abbildung 11: Mechanismen der Haloperoxidase-katalysierten Halogenierung über ein enzymgebundenes Intermediat (B)

Beide Mechanismen unterscheiden sich im Intermediat. Bildet sich hypohalogenige Säure als Zwischenprodukt, sind Reaktionsgeschwindigkeit, Substratspezifität und Produktselektivität, im Unterschied zum enzymgebundenen Zwischenprodukt, gleich der bei chemischer Halogenierungen. Für Myeloperoxidase gilt Reaktionsmechanismus A (35), während für die Chlorierung mit Chlorperoxidase Mechanismus B favorisiert wird. Libby et al. (49) untersuchten den Mechanismus: Danach lief im Unterschied zur chemischen Chlorierung die Chlorid-Oxidation langsamer ab als die Chlorierung des Substrates, gleichzeitig war die Reaktion substratspezifisch.

Brown und Hager (9) konnten schließlich einen ionischen Verlauf der Reaktion nachweisen. Allerdings bildet sich in Abwesenheit von chlorierbaren Substraten elementares Chlor, so daß noch Unsicherheiten hinsichtlich des Mechanismus bleiben.

Natürliche abiotische Chlorierungsmechanismen

Abiotische natürliche Halogenierungen sind auch bekannt, aber wenig untersucht. Über reaktive Epoxide kann Chlorid direkt in organische Verbindungen eingebaut werden. Dies führt zur Bildung von Chlorhydrinen, z.B. Chlorgentisyl-Alkohol.

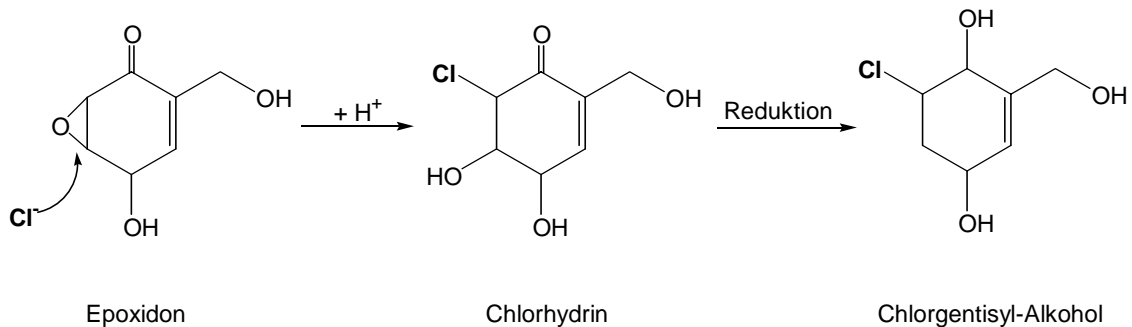


Abbildung 12: Bildung von Chlorgentisyl-Alkohol nach Nabeta et al. (55)

Außerdem kann man sich auch nucleophile Additionsreaktionen von HCl an chinoiden Strukturen der Huminstoffe vorstellen (siehe Abb. 13). Diese Reaktion wird technisch zur Chloranil-Synthese (Tetrachlor-p-chinon) angewandt.

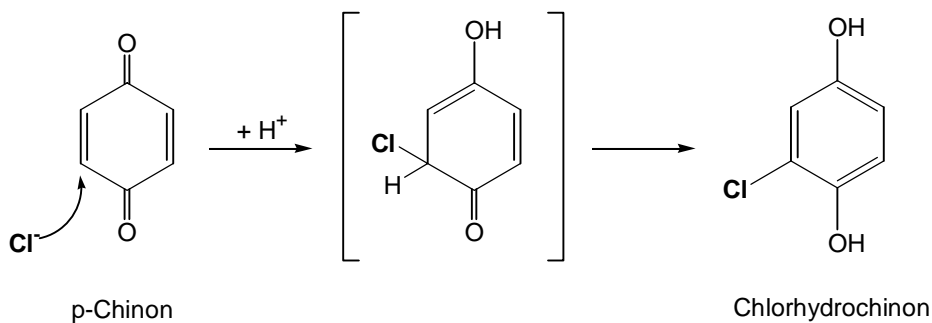


Abbildung 13: Addition von HCl an p-Chinon

Huminstoffe sind in der Lage auf abiotischem Weg Iodid einzubauen (71). Dabei reicht es schon aus, eine wässrige Huminsäure-Lösung mit Iodid zu versetzen und zu rühren. Dabei wurde das Iodid bevorzugt in hochmolekulare Bestandteile der Huminstoffe eingebaut. Versuche mit Chlorid und Bromid wurden nicht durchgeführt.

Einer abiotischen Chlorierung in Mooren sind Silk et al. (78) auf der Spur. In dieser Arbeit wurde ein geringer Einbau von ^{36}Cl in Huminstoffe festgestellt. Anhand der durchgeführten alkalischen Extraktion bei 100°C ist jedoch nicht ausschließen, daß es sich hierbei um einen Artefakt handelt, da Huminstoffe in alkalischem Milieu bei Anwesenheit von Luft-Sauerstoff zur Polymerisierung neigen, wobei es zu einem Einschluß von Chlorid kommen könnte.

Werden Huminsäuren aus natürlichen Matrices isoliert, so geschieht dies meist durch eine alkalische Extraktion (unter Schutzgasatmosphäre) mit anschließendem Ansäuern. Wird hierbei HCl verwendet, so kommt es zu einem erhöhten Chlorid-Gehalt der extrahierten Huminsäure (31). Dabei handelt es sich um einen unerwünschten Artefakt. Ungeklärt ist, ob die hohen Chlorid-Konzentrationen des Fällungsreagenzes HCl bei der AOX-Messung stören oder ob es zu einer Chlor-Kohlenstoff-Bindung in der Huminsäure kommt?

Hinweise auf natürliche Organohalogenverbindungen (AOX) und Chloroperoxidase in der Umwelt

Wenngleich der AOX-Wert (adsorbable organic halogen) nichts über die Struktur einzelner halogener Spezies aussagt, fungiert er gleichermaßen als Sonde, um an organisches Material gebundenes Halogen in Wässern, Böden und Sedimenten anzuzeigen (62-63). Zur Entwicklung des AOX-Wertes und seine Bedeutung im Trinkwasserbereich und bei der Abwasserüberwachung sei auf entsprechende Literatur hingewiesen (43-45, 47-48).

AOX-Gehalte in Sedimenten und im Interstitialwasser

Überraschenderweise ergaben AOX-Untersuchungen von Seesedimenten und des zugehörigen Interstitialwassers sehr hohe AOX-Gehalte. Müller und Mitarbeiter untersuchten die Abgabe von AOX aus dem Sediment an das Interstitialwasser mittels Diffusionskammer-Peeper im Sediment des Bodensees (52-54, 63, 75-76). Die Konzentrationen von AOX und C_{org} im Interstitialwasser im zentralen Teil des Sees bei 140 m Tiefe sind in Abb. 5 dargestellt. Im überstehenden Wasserkörper beträgt der AOX-Gehalt $6 \pm 1 \mu\text{g/l}$ (der DOC-Gehalt $1,1 \pm 0,05 \text{ mg/l}$). Die AOX-Konzentrationen des Interstitialwassers hingegen liegen zwischen 119 und $423 \mu\text{g/l}$. Dies entspricht bezüglich des DOC/AOX-Verhältnisses einem Anreicherungsfaktor von 3-4 zwischen dem Interstitialwasser und dem Wasserkörper.

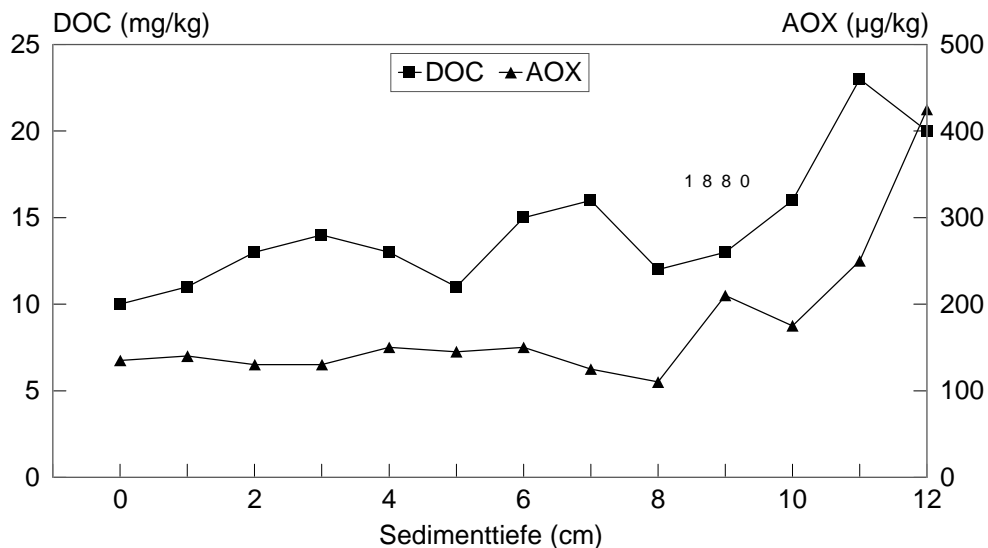


Abbildung 14: AOX- und DOC-Gehalte im Interstitialwasser des Bodensee-Sedimentes

Ein Transport aus dem Sediment in den Wasserkörper ist anzunehmen. Aus der Sedimentdatierung ist bekannt, daß bei einer Sedimenttiefe von 10 cm das Jahr **1880** erreicht wird (16). Eine anthropogene Quelle für Organohalogenverbindungen unterhalb dieser Grenze ist äußerst unwahrscheinlich.

Auch ein datierter Sedimentkern von 32 cm Länge aus dem Mindelsee, der in einem Naturschutzgebiet in der Nähe von Radolfzell/Bodensee liegt, zeigt AOX-Konzentrationen zwischen 34,0 und 92,8 mg/kg bei einem C_{org} -Gehalt zwischen 2,25 - 3,43% (siehe Tab. 2).

Eine systematische Änderung des AOX mit der Sedimenttiefe (dem Alter) wurde nicht gefunden - eine anthropogene Verschmutzung der oberen Sedimentlagen konnte nicht nachgewiesen werden. Auch hier muß es sich um natürliche Organohalogenverbindungen handeln.

AOX-Gehalte in Torfproben

Auch bei der Torfbildung entstehen natürliche Organohalogenverbindungen: In *Sphagnum*-Arten (den bedeutendsten Moose bei der Torfbildung) konnte Harper (33) AOX-Gehalte zwischen 70 - 90 mg/kg nachweisen.

Tabelle 2: AOX-Konzentrationen und C_{org}-Gehalte in Sedimentprofilen des Mindelsees/Bodensee (53)

	Tiefe (cm)	AOX (mg/kg Cl TS)	C _{org} (%)
1	0-2	50.6	3.43
2	2-4	60.6	3.41
3	4-6	40.2	3.32
4	6-8	66.6	3.29
5	8-10	92.8	2.83
6	10-12	42.6	—
7	15-17	50.0	2.59
8	20-22	58.0	2.25
9	25-27 (>200 Jahre)	36.5	2.34
10	30-32	34.0	2.68

AOX-Untersuchungen an präindustriellen Torfen und von mehrere Jahrhunderte alten Grundwasserproben ergaben zum Teil sehr hohe AOX-Gehalte. Die mit 200 bis 300 mg/kg höchsten AOX-Werte wurden dabei in den besonders huminstoffreichen Torfproben nachgewiesen. Man muß davon ausgehen, daß der Halogengehalt der Proben natürlichen Ursprungs ist.

Aus Tab. 3 sind die AOX- sowie C_{org}-Gehalte dieses Torfprofiles aus dem Erzgebirge (Sachsen) zu ersehen. Der unterste Teil des Profils ist vor etwa 2500 bis 3000 Jahren entstanden. Die C_{org}-Konzentrationen lagen in einem engen Bereich (47,1 - 59,4%), wohingegen die AOX-Gehalte sich zwischen 122,4 und 397,8 mg/kg bewegten. Die niedrigeren Konzentrationen (< 200 mg/kg) lagen in der Mitte des Kernes.

Vergleicht man mit rezenten *Sphagnum*-Arten, so liegen deren AOX-Gehalte deutlich darunter; dies deutet auf eine Bildung von Organohalogenverbindungen bei der Torfbildung hin.(33).

Während des Inkohlungsvorganges nimmt jedoch der AOX-Gehalt deutlich ab, wie entsprechende Untersuchungen zeigten (siehe Tab. 4).

Tabelle 3: AOX-Konzentrationen eines datierten Torfprofils aus dem Erzgebirge/Sachsen (53)

	Tiefe (cm)	AOX (mg/kg Cl)	<i>C_{org}</i> (%)*	Datierung (Jahr) *
1	0-10	229,5	47,1	
2	10-20	397,8	56,4	
3	20-30	239,4	53,4	1260±70
4	30-40	169,7	59,4	
5	40-50	262,4	49,5	1410±70
6	50-60	201,3	51,0	
7	60-70	183,4	48,9	1930±110
8	70-80	153,2	47,9	
9	80-90	132,0	49,1	1940±70
10	90-100	135,1	46,9	
11	100-110	122,4	48,6	1970±80
12	110-120	133,0	49,1	
13	120-130	175,2	47,3	2050±70
14	130-140	184,6	46,9	
15	140-150	190,7	48,8	
16	150-160	230,1	51,0	2290±70
17	160-170	253,8	50,4	
18	170-180	342,8	54,7	2500±80
19	180-200	269,6	56,8	

* nach BOZAU (8)

Tabelle 4: AOX-Konzentrationen in Torfproben und Kohleproben nach Müller et al. (53-54)

Proben	AOX-Wert [mg/kg]
Torf aus dem Holozän (mehrere tausend Jahre)	200-300
Braunkohle aus dem Tertiär (15 Millionen Jahre alt)	110-170
bituminöse Kohle aus dem Carbon (300 Millionen Jahre alt)	70

Diese Ergebnisse stimmen mit britischen und amerikanischen Untersuchungen aus den 70er und 80er Jahren überein, die zwar nicht den AOX-Gehalt bestimmten, aber aufgrund der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln „von Chlorid in einer organischen Verbindung“ berichten (15, 21).

AOX- und Chlorperoxidase-Gehalte in Böden

Erstaunlich hohe AOX-Konzentrationen bestimmten Asplund et al. (3-6, 14, 28-29) in Böden sowie in Oberflächenwässern in Schweden; sie schätzen einen Großteil des AOX als natürlich gebildet ein.

Anscheinend spielt für die Produktion natürlicher Chlororganika das Enzym Chlorperoxidase (CPO) von *Caldariomyces fumago* eine entscheidende Rolle. Modellversuche zeigten die chlorierende Wirkung von CPO in Anwesenheit von Chlorid- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen, wie sie in der Natur vorliegen. Daß Böden mit hohem C_{org} -Gehalt ebenfalls CPO enthalten, konnten Asplund et al. (3, 5) zeigen, indem sie Böden extrahierten und eine chlorierende Wirkung des Extraktes feststellten.

Eine Bodenlösung aus 500 g Waldboden hatte eine Chlorierungsaktivität von 0,3 Enzymeinheiten CPO. Die Enzymeinheit ist als diejenige CPO-Menge definiert, die 1 μmol Monochlordimedon unter Standardbedingungen in Dichlordimedon umwandelt (2). Die Aktivität des Extraktes nimmt mit der Zeit und nach Erwärmen des Extraktes ab; das pH-Optimum der Chlorierung liegt zwischen 3 und 4 (siehe Abb.15) (5). Die Intensität dieser Reaktion im Boden ist von mehreren Faktoren gesteuert. So sind neben dem pH-Wert auch der C_{org} -Gehalt und das Redoxpotential von Bedeutung (5, 68-69).

Durch die Kalkung des Bodens (einhergehend mit einer pH-Erhöhung) konnte die Bildung von Organohalogenverbindungen verringert werden (68). Ebenfalls einen negativen Einfluß hat das Ausbringen von Stickstoff-haltigen Düngern. Eine schnellere Mineralisierung der halogenorganischen Verbindungen wird vermutet, allerdings wurde nicht untersucht, ob durch die Düngung mehr leichtflüchtige halogenierte Verbindungen abgegeben wurden, die bei natürlichen Chlorierungs-Prozessen von Huminstoffen entstehen können (41-42). Ein gegenteiliges Phänomen wurde von Verhagen et al. (81) dokumentiert. Hierbei wurde festgestellt, daß Basidiomyceten bei erhöhter Stickstoffzufuhr höhere AOX-Gehalte produzierten. Diese Reaktionen wurden in Nährmedien durchgeführt und sind daher mit den Freilandversuchen von Öberg et al. (67) nur schwerlich zu vergleichen.

Öberg und Grön (66) führten eine Studie über Quellen und Senken von Organohalogenverbindungen in Fichtenwaldböden durch. Im Durchschnitt wurde dabei eine Gesamtmenge von 630 kg organisch gebundenes Cl (Cl_{org}) pro ha gefunden. Über den Nadelstreu und Regen wurden 0,35 und 0,38 kg/ha-a Cl_{org} eingetragen, anhand früherer Ergebnisse wurde die Cl_{org} -Bildung im Boden zu 0,36 kg/ha-a berechnet, über das versickernde Wasser wurden 0,63 kg/ha-a Cl_{org} aus dem Boden ausgewaschen. Die Abgabe leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen in die Atmosphäre sowie die Aufnahme durch die Pflanzen wurde gleich **null** gesetzt. Daraufhin konnte die Nettozunahme halogenorganischer Verbindungen im untersuchten Waldboden zu 0,46 kg/ha-a Cl_{org} berechnet werden. Die Aufnahme dieser Verbindungen durch die Pflanzen kann vermutlich berechtigterweise vernachlässigt werden, da diese zum größten Teil an unlösliche Makromoleküle (Huminstoffe) gebunden sind und somit nicht von Pflanzen aufgenommen werden können (38). Die Abgabe leichtflüchtiger halogenierter Verbindungen in die Atmosphäre sollte vermutlich genauer betrachtet werden, da in der Bodenluft große Mengen biogenen Chloroforms gemessen werden konnten (40-41).

Der Gehalt an natürlich gebildetem AOX ist nicht statischer, sondern dynamischer Natur. Eine Studie über die Zersetzung von Nadelstreu ergab, daß der AOX dieser Koniferen-Nadeln innerhalb von 8 Jahren von ungefähr 40 auf über 120 mg/kg anstieg (36). Mit zunehmender Bodentiefe nahm der AOX ab. Dies läßt sich durch die Mineralisierung der organischen Materie erklären. Betrachtet man das Verhältnis AOX zu organischem Kohlenstoff (C_{org}), so nimmt dieses mit zunehmender Tiefe zu.

Das Verhältnis AOX zu gelöstem Kohlenstoff (DOC) war auch die Grundlage einer Modellierung von Hoekstra und de Leer (42), bei der herausgefunden wurde, daß 50% des AOX im Rhein biogenen Ursprungs

sind. Nkusi und Müller (61) fanden in Sedimentprofilen des Mindelsees im Durchschnitt ein AOX/C_{org}-Verhältnis von 1,91 mg Cl/g C_{org}.

Bei einer Untersuchung von 26 Bodenproben aus 10 Ländern wurden AOX/C_{org}-Verhältnisse von 0,2 bis 2,8 mg Cl/g C_{org} mit einem Mittelwert von ca. 1 mg Cl/g C_{org} gefunden (6). Gribble (27) schätzt die weltweite Gesamtmenge von Huminstoffen in Böden auf 1,0-1,5 Billionen Tonnen. Bei einem durchschnittlichen C_{org}-Gehalt von 50% würde dies bedeuten, daß darin 0,5-0,75 Milliarden Tonnen biogenes, organisch gebundenes Chlor enthalten sind!

AOX-Gehalte im Grundwasser

Die bei der Chlorierungsreaktion gebildeten Organochlorverbindungen sind zum Teil wasserlöslich und werden aus dem Oberboden in das Grundwasser eingetragen. Folgerichtig fanden Groen et al. sowie Schleyer et al. (30-31, 74) bei Grundwasseruntersuchungen durchschnittliche AOX-Werte von 1 bis 15 µg/l; die Spitzenwerte lagen zum Teil über 80 µg/l (siehe Abb. 15).

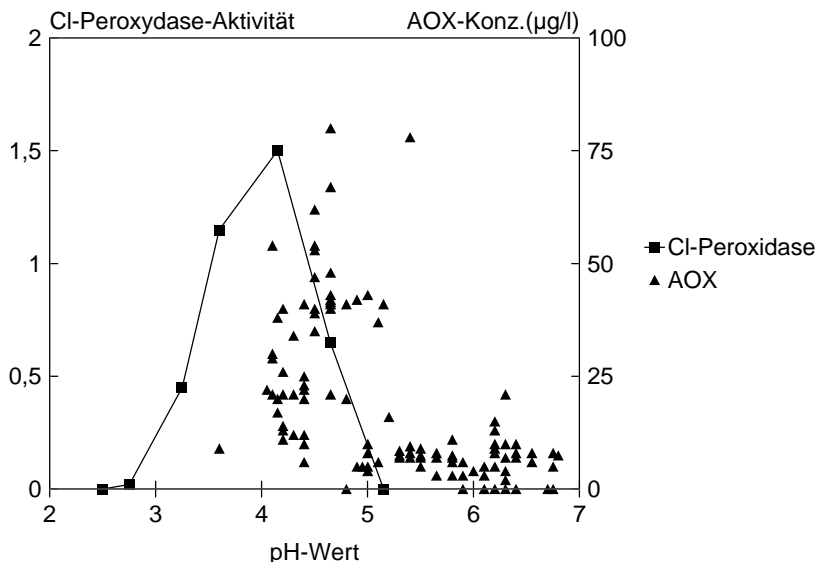


Abbildung 15: Zusammenhang zwischen pH und Chlorperoxidase-Aktivität (---) sowie zwischen pH und AOX-Gehalt im Grundwasser (nach Schleyer et al. (74))

Die Variation des AOX-Gehaltes des Grundwassers mit dem pH-Wert läßt vermuten, daß hierfür das Enzym Chlorperoxidase verantwortlich ist. Der Rückgang der Sorptionsfähigkeit des Bodens und die Abnahme des biologischen Abbaus sind wahrscheinlich nur von geringerer Bedeutung.

Natürliche Bildung von AOX in Kläranlagen?

Zum AOX in Kläranlagen tragen nicht nur industriell hergestellte Chemikalien bei, sondern auch diejenigen Organohalogenverbindungen, die aufgrund der Einwirkung von Chlor auf organische Stoffe entstehen (z.B.: die Desinfektion von Trinkwasser oder die Cyanidentgiftung von Galvanikabwässern). Desweiteren sei auf diffuse AOX-Quellen wie den atmosphärischen Eintrag von Organohalogenen (5-20 µg/l AOX) oder die Reaktion chlorabspaltender Haushaltsreiniger mit organischen Stoffen im Kanalnetz hingewiesen. Auch der Eintrag von partikulären Organohalogenverbindungen kann zu deutlichen Erhöhungen der AOX-Konzentrationen im Klärschlamm führen.

Die AOX-Fracht vermindert sich in einer kommunalen Kläranlage um ca. 50 % - zur Hälfte verbleibt sie im Klärschlamm und zur Hälfte wird sie ausgegast bzw. mineralisiert werden. Dieser normalen AOX-Eliminierung steht nun in einigen Kläranlagen eine **natürliche AOX-Bildung** gegenüber, die **nicht** auf den Eintrag von elementarem Chlor oder von chlorabspaltenden Reiniger-Lösungen zurückzuführen (61). Es wurden vor allem 3,4-Dichlorphenylessigsäure und andere chlorierte Verbindungen gefunden, die keinerlei industrielle Bedeutung haben. Die gebildete 3,4-Dichlorphenylessigsäure korrelierte dabei mit dem AOX. Vermutlich ist ein großer Schlachthof durch die Abgabe von Phenylessigsäure für die Bildung der chlororganischen Verbindungen verantwortlich.

Einzelstoffanalytik zur Aufklärung des natürlichen AOX-Gehaltes

Welche Verbindungen verbergen sich nun hinter diesen hohen AOX-Gehalten? Dies wird in Zukunft eine der Kernfragen sein. De Lijser et al. sowie van Loon (14, 81) pyrolysierten Böden mit hohem AOX-Gehalten oder Huminsäuren mit einem hohen Anteil an organisch gebundenem Chlor. Sie identifizierten Dichlorpropan, isomere Chlorbenzole, isomere Chlorphenole und zahlreiche nicht exakt identifizierbare Chloralkane und -alkene. Mögliche Artefakte können allerdings bei dieser Methode nicht ausgeschlossen werden, da sich viele der identifizierten Verbindungen bei den hohen Temperaturen beispielsweise durch Crack-, Rekombinations- und Umlagerungsprozesse erst bilden könnten (73).

Neuere Untersuchungen an torfhaltigen Böden in den Niederlanden erbrachten bei Trichlormethan und Trichloressigsäure (TCA) erhöhte Werte. Die Trichlormethankonzentrationen in der Bodenluft waren durchschnittlich um den Faktor fünf bis zehn höher als diejenige in der Außenluft. Hoekstra und de Leer (40-41) werten dies als eindeutigen Hinweis auf eine biogene Trichlormethanbildung im Boden. Mit dem Torfgehalt nahmen die TCA-Konzentrationen zu; man nimmt auch hier eine biogene Produktion an, räumt aber die photochemische Bildung mit nachfolgendem Eintrag in den Boden als weitere mögliche TCA-Quelle ein.

Modellversuche mit kommerzieller Huminsäure und CPO ergaben TCA-Konzentrationen von rund 260 µg/kg organischem Material (32, 38, 64); gleichzeitig nahm auch die Trichlormethanproduktion nahezu linear mit der Zeit zu; gemessen wurde im Zeitraum 0-80 h.

Die Umsetzung von Säuren des Citronensäurezyklus mit CPO und H₂O₂ ergab bei Essigsäure eine Trichloressigsäure-Ausbeute von 8% (32, 64).

Auch Dioxine und Chlorphenole, die in archivierten landwirtschaftlichen Böden gefunden wurden, können aus natürlichen Quellen stammen (77). Eine mikrobielle Dioxinproduktion aus Phenolen - katalysiert durch das Enzym Meerrettich-Peroxidase - konnte nachgewiesen werden (65-66, 77, 80).

Untersuchungen von Niedan und Schöler (60) zeigten, daß chlorierte Benzoesäuren nicht nur Abbauprodukte von PCBs sondern auch integraler Bestandteil von Huminsäuren sein können. Die Bindung an die Huminsäure erfolgt über eine Veresterung.

Ausblick

Viele Versuche zur Aufklärung des Vorkommens, des Kreislaufs und der Struktur von natürlichen Organohalogenverbindungen haben gezeigt, daß die Menge an Organohalogenverbindungen in Gewässern, Böden und Sedimenten mit den verfügbaren organischen Kohlenstoffverbindungen und dem Halogenidgehalt korreliert. Liegt der C_{org} jedoch über 30%, wie es bei Pflanzen und Torfproben der Fall ist, läßt sich diese Korrelation nicht mehr erkennen. Man vermutet, daß die natürlichen Organohalogenverbindungen durch die Halogenierung von vorhandenen organischen Stoffen z.B. Fulvinsäuren, Huminsäuren und Huminstoffen,

gebildet werden. Ebenso haben einige Untersuchungen die Korrelation zwischen pH, Färbung des Wassers und dem Gehalt an natürlichen Organohalogenverbindungen bestätigt.

Abb. 16 zeigt die Quellen von Organohalogenverbindungen in der Umwelt auf. Dachte man bis vor 20 Jahren nur an anthropogene Quellen, so ist heute in unbelasteten Umweltkompartimenten (z.B. Moorgebiete, Waldgebiete Skandinaviens) die natürliche Halogenierung von organischem Material als wesentlichste Quelle von Organohalogenverbindungen erkannt.

Für eine umfassende Beschreibung des Kreislaufes dieser Chlororganika in der Natur fehlen bisher die grundlegenden Untersuchungen.

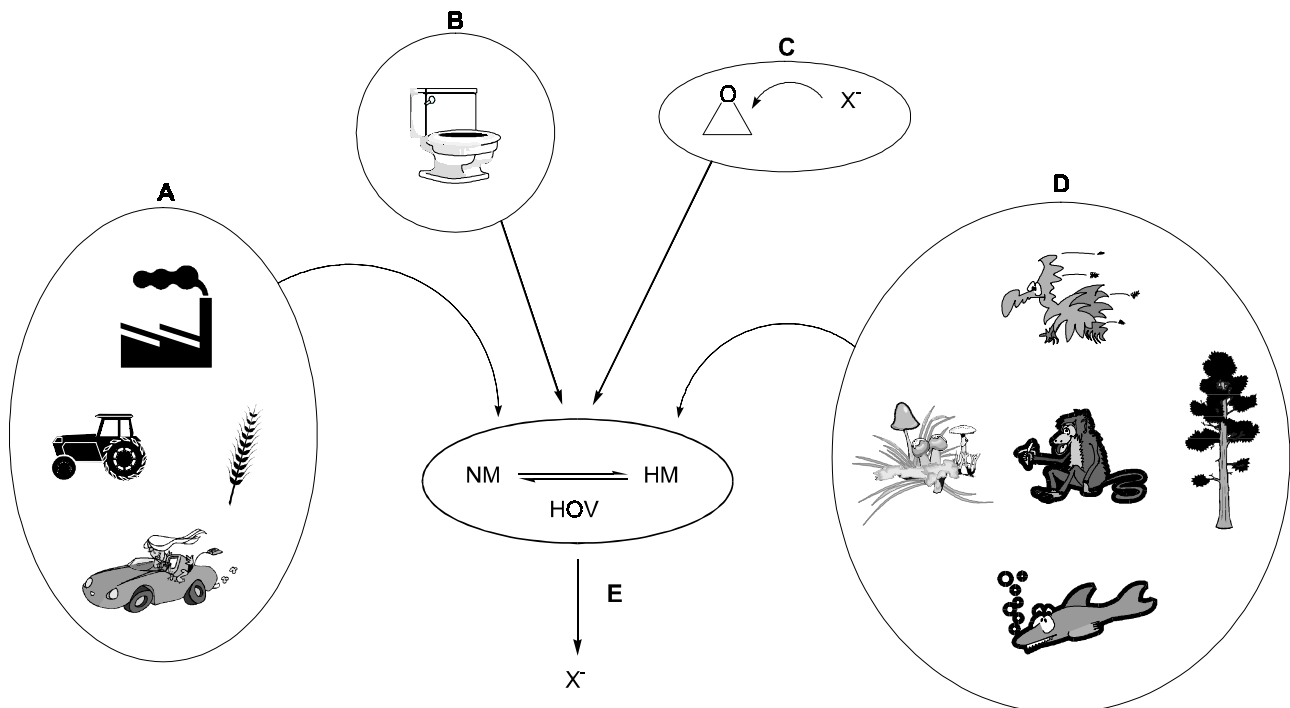


Abbildung 16: Quellen halogenorganischer Verbindungen in der Umwelt (A-D) und Mineralisierung (E)
 NM: niedermolekular, HM: höhermolekular, HOV: halogenorganische Verbindungen, X⁻: Halogenid,
 A: anthropogene abiotische Quellen (z.B. Industrie, Landwirtschaft, Verkehr)
 B: anthropogene biotische Quellen (z.B. Kläranlagen)
 C: natürliche abiotische Quellen (z.B. Anlagerung von Halogenide an org. Verbindungen)
 D: natürliche biotische Quellen (z.B. Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere)

Literatur

- 1) Adams, F. C.; Heisterkamp, M.; Candelone, J.-P.; Latornus, F.; van de Felde, K.; Boutron, C. F.: Speciation of Organometal and Organohalogen Compounds in Relation to Global Environmental Pollution. *Analyst* 123 (1998) 767-772
- 2) Anonymous: Sigma Chemical Company, St. Louis/USA (1989)
- 3) Asplund, G., Boren, H., Carlsson, U., Grimvall, A.: Soil Peroxidase-mediated chlorination of fulvic acid. In: Allard, B., Boren, H., Grimvall, A. (eds.): *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment*. Berlin: Springer (1991) 475-484
- 4) Asplund, G., Grimvall, A., Petterson, C.: Naturally produced adsorbable organic halogen (AOX) in humic substances from soil and water. *Sci. Total Environ.* 81/82 (1989) 239-248
- 5) Asplund, G.: *On the Origin of Organohalogenes Found in the Environment*; Dissertation Universität Linköping, Linköping Studies in Art and Science; (1992).
- 6) Asplund, G.; Grimvall, A.: Organohalogenes in Nature. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1346-1350.
- 7) Bollag, J. M.: Enzymatic Binding of Pesticide Degradation Products to Soil Organic Matter and their Possible Relevance; in: Somasundaram, L.; Coats, J.R. (eds), *Pesticide Transformation Products, Fate and Significance in the Environment*; ACS Symp. Ser., (1991) 122-132.
- 8) Bozau E. : Zum atmosphärischen Stoffeintrag in das Osterzgebirge. Diss. Univ. Heidelberg (1995)
- 9) Brown, F.S., Hager, C.P.: Chloroperoxidase. IV. Evidence for an ionic electrophilic substitution mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 719-720
- 10) Butler, J. H.: Methyl Bromide Under Scrutiny. *Nature* 376 (1995) 469-470.

- 11) de Jong, E.; Field, J. A.: Sulfur Tuft and Turkey Tail: Biosynthesis and Biodegradation of Organohalogens by Basidiomycetes. *Ann.Rev.Microbiol.* 51 (1997) 375-414.
- 12) de Jong, E.; Field, J. A.; Spinnler, H.-E.; Wijnberg, J. B. P. A.; de Bont, J. A. M.: Significant Biogenesis of Chlorinated Aromatics by Fungi in Natural Environments. *AEM* 60 (1994) 264-270
- 13) de Jong, E.; Field, J. A.; Spinnler, H. E.; Cazemier, A. E.; Bont, J. A. M.: Significant Fungal Biogenesis of Physiologically Important Chlorinated Aromatics in Natural Environments; in: Grimvall, A.; de Leer, E.W.B. (eds), *Naturally Produced Organohalogens*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1995) 251-259
- 14) de Lijser, H.J.P., Erkelens, C., Knol, A., Pool, W., de Leer, E.W.B.: Natural organochlorines in humic soils. GC and GC/MS studies of soil pyrolysates. In: Allard, B., Boren, H., Grimvall, A. (eds.): *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment*. Berlin: Springer (1991) 485-494
- 15) Daybell, G.N.: The relationship between sodium and chlorine in some British coals. *J.Inst. Fuel* 40 (1987) 3-17
- 16) Dominik, J., Mangini, A., Müller, G.: Determination of recent deposition rates in Lake Constance with radioisotopic methods. *Sedimentology* 28 (1981) 653-677
- 17) Drechsel, E.: Beiträge zur Chemie einiger Seethiere. *Z.Biol.* 33 (1896) 85-101
- 18) Engvild, K.C.: Chlorine-containing natural compounds in higher plants. *Phytochemistry* 25 (1986) 781-791
- 19) Fenical, W.: Natural products chemistry in the marine environment. *Science* 215 (1982) 923-928
- 20) Geckeler, K.E., Eberhardt, W.: Biogene Organochlorverbindungen -Vorkommen, Funktion, Umweltrelevanz. *Naturwissenschaften* 82 (1995) 2-11
- 21) Gluskoter H.J., Ruch, R.R.: Chlorine and Sodium in Illinois coals as determined by neutron activation analyses. *Fuel* 50 (1971) 65-77
- 22) Gschwend, P., MacFarlane, J., Newman, K.: Volatile halogenated organic compounds released to seawater from temperate marine macroalgae. *Science* 227 (1985) 1033-1035
- 23) Gribble, G.W.: Naturally occurring organohalogen compounds - a survey. *J.Natural Products* 55 (1992) 1353-1395
- 24) Gribble, G.W.: The natural production of chlorine compounds. *Environ.Sci.Technol.* 28 (1994) 310-319
- 25) Gribble, G.W.: Natural halogens, many more than you think!. *J.Chem.Educ.* 71 (1994) 907-911
- 26) Gribble, G.W.: The Diversity of Natural Organochlorines in Living Organisms. In: Eurochlor (ed.): *The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment*. Brüssel: Eurochlor (1995)
- 27) Gribble, G. W.: Naturally Occurring Organohalogen Compounds - A Comprehensive Survey. In: Herz, W.; Kirby, G.W.; Moore, R.E.; Steglich, W.; Tamm, Ch. (eds), *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. Springer-Verlag, Wien, New York (1996).
- 28) Grimvall, A.: Natural organochlorines in precipitation and surface waters. In: Eurochlor (ed.): *The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment*. Brüssel Eurochlor (1995)
- 29) Grimvall, A., de Leer, E.W.B.: Naturally produced organohalogens. *Environment and chemistry*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1995)
- 30) Groen, C.: Natural organochlorines in groundwater. In: Eurochlor (ed.): *The natural chemistry of chlorine in the environment*. Bruxelles: Eurochlor (1995)
- 31) Groen, C., Raben-Lange, B.: Isolation and characterization of a haloorganic soil humic acid. *Sci.Total Environ.* 113 (1992) 281-286
- 32) Haiber, G., Jacob, G., Niedan, V.W., Nkusi, G., Schöler, H.F.: The distribution of trichloroacetic acid (TCAA) - indications of a natural production? *Chemosphere* 33 (1996) 839-849
- 33) Harper, D.B.: The natural production of organochlorines by terrestrial fungi and plants. In: Eurochlor (ed.) *The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment*. Brüssel: Eurochlor (1995)
- 34) Harper, D.B.: Halomethane from halide ion - a highly efficient fungal conversion of environmental significance. *Nature* 315 (1985) 55-57
- 35) Harrison, J.E., Schultz, J.: Studies on the chlorinating activity of myeloperoxidase. *J.Biol.Chem.* 251 (1976) 1371-1374
- 35) Hjelm, O.; Johansson, M.-B.; Öberg-Asplund, G.: Organically Bound Halogens in Coniferous Forest Soil. *Chemosphere* 30 (1995) 2353-2364.
- 36) Hjelm, O.; Boren, H.; Öberg, G.: Analysis of Halogenated Organic Compounds in Coniferous Forest Soil From a *Lepista Nuda* (Wood Blewitt) Fairy Ring. *Chemosphere* 32 (1996) 1719-1728
- 37) Hjelm, O.; Asplund, G.: Chemical Characterization of Organohalogens in a Coniferous Forest Soil; in: A. Grimvall, E.W.B. de Leer (eds), *Naturally Produced Organohalogens*; (1995) 105-111.
- 38) Hoekstra, E.J., de Leer, E.W.B.: Natural production of chlorinated organic compounds in soil. In: Arendt, F., Annoklee, G.J., Bosman, R., vanden Brink, W.J. (eds.): *Contaminated Soil*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers (1993) 215-224
- 39) Hoekstra, E.J., de Leer, E.W.B.: Organohalogens: The natural alternative. *Chemistry in Britain* (1995) 127-131
- 40) Hoekstra, E.J., Lassen, P., van Leeuwen, J.G., de Leer, E.W.B., Carlsen, L.: Formation of organic chlorine compounds of low molecular weight in the chloroperoxidase-mediated reaction between chloride and humic material. In: Grimvall, A., de Leer, E.W.B. (eds.): *Naturally produced organohalogens. Environment and chemistry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers (1995) 149-158
- 41) Hoekstra, E. J.; de Leer, E. W. B.: Natural Production of Chlorinated Organic Compounds in Soil; in: Arendt, F., Annoklee, G.J., Bosman, R., van den Brink, W.J. (ed), *Contaminated Soil '93*; Kluwer, Dordrecht, Boston, London (1993) 215-224.
- 42) Hoekstra, E. J.; de Leer, E. W. B.: AOX-Levels in the River Rhine: 50 Percent of Natural Origin!; in: Eijsackers, H.J.P.; Hamers, T. (eds), *Integrated Soil and Sediment Research*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1993) 93-95.
- 43) Hoffmann, H.J., Bühler-Neiens, G., Laschka, D.: AOX in Schlämmen und Sedimenten - Bestimmungsverfahren und Ergebnisse. *Vom Wasser* 71 (1988) 125-134
- 44) Jekel, M.R., Roberts, P.V.: Total organic halogen as a parameter for the characterisation of reclaimed waters: measurement, occurrence formation and removal. *Environ.Sci.Technol.* 14 (1980) 970-975

- 45) Jokela, J., Salkinoja-Salonen, M.S., Elomaa, E.: Absorbable organic halogens (AOX) in drinking water and the aquatic environment in Finland. *J. Water SRT- Aqua* 41 (1992) 4-12
- 46) Keene, W.C.: The natural chemistry of inorganic chemistry in the lower atmosphere: A potential source of organochlorine compounds. In: Eurochlor (ed.): *The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment*. Brüssel: Eurochlor (1995)
- 47) Keller, M.: AOX-Belastung von Oberflächengewässern im Jahr 1987. *Vom Wasser* 72 (1989) 199-210
- 48) Kühn, W., Fuchs, F., Sontheimer, H.: Untersuchung zur Bestimmung des organisch gebundenen Chlors mit Hilfe eines neuartigen Anreicherungsverfahrens. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* 6 (1977) 192-194
- 49) Libby, R.D., Thomas, J.A., Kaiser, L.W., Hager, L.B.: Chloroperoxidase halogenation reactions - chemical versus enzymic halogenating intermediates. *J. Biol. Chem.* 257 (1982) 5030-5037
- 50) Mason, C.P., Edwards, K.R., Carlson, R.E., Pignatello, J., Gleason, F.K., Wood, J.M.: Isolation of chlorine-containing antibiotics from the freshwater cyanobacterium *Scytonema hofmanni*, *Science* 215 (1982) 400-402
- 51) Moore, R.M.: The natural production of volatile organochlorines in the oceans. In: Eurochlor (ed.): *The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment*. Brüssel: Eurochlor (1995) 7-7
- 52) Müller, G., Schmitz, W.: Halogenorganische Verbindungen in aquatischen Sedimenten: anthropogen und biogen. *Chem. Ztg.* 109 (1985) 415-417
- 53) Müller, G., Nkusi, G., Schöler, H.F.: Natural organohalogens in sediments. *Chem. Ztg./J. prakt. Chemie* 338 (1996) 23-29.
- 54) Müller, G.: Natural Chlorines in Sediments. In: Eurochlor (ed.): *The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment*. Eurochlor, Brüssel (1995) 19-20
- 55) Nabeta, K.; Ichihara, A.; Sakamura, S.: Biosynthesis of Epoxidon and Related Compounds by *Phyllosticta* sp.. *Agric. Biol. Chem.* 39 (1975) 409-412
- 56) Naumann, K.: Chlorchemie der Natur. *Chemie in unserer Zeit* (1993) 33-41
- 57) Naumann, K.: Natürlich vorkommende Organohalogene. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 42 (1994) 389-3924
- 58) Neidleman, S.L., Geigert, J.: *Biohalogenation: Principles, basic roles and applications*. Chichester: Ellis Horwood Publishers (1986)
- 59) Nestruck, T.J., Lamparski, L.L.: Isomer specific determination of chlorinated dioxins for assessment of formation and potential environmental emissions from wood combustion. *Anal. Chem.* 54 (1982) 2292-2297
- 60) Niedan, V.W., Schöler, H.F.: Natural formation of chlorobenzoic acids (CBAs) and distinction between PCB-degraded CBAs. *Chemosphere* 35 (1997) 1233-1241
- 61) Niedan, V.W., Keppler, F., Ahlsdorf, B., Schöler, H.F.: Bildung von Organohalogen in einer kommunalen Kläranlage. *Vom Wasser* 91 (1998) im Druck
- 62) Nkusi, G., Müller, G.: Natürliche organische Halogenverbindungen in der Umwelt - Zur Aussagefähigkeit des Summenparameters AOX. *GIT Fachz. Lab* 38 (1994) 647-649
- 63) Nkusi, G., Schöler, H.F., Müller, G.: Überblick zum Vorkommen biogener halogenorganischer Verbindungen (BHOV). In: Matschullat, J., Müller, G. (eds.): *Geowissenschaften und Umwelt*. Berlin, Springer Verlag (1994) 151-158
- 64) Nkusi G., Schöler, H.F., Niedan, V.W.: Natürliche Produktion von chlorierten Essigsäuren bei der enzymatischen Chlorierung von natürlichen Säuren durch Chloroperoxidasen. Jahrestagung der Fachgruppe Umweltchemie der GDCh, Heidelberg (1994)
- 65) Öberg, L.G., Wagman, N., Andersson, R., Rappe, C.: De-novo formation of PCDD/Fs in compost and sewage sludges - a status report. *Organohalogen compounds* (1993) 297-302
- 66) Öberg, L.G., Glas, B., Swanson, S.E., Rappe, C., Paul, K.G.: Peroxidase-catalyzed oxidation of chlorophenols to polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuranes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 19 (1990) 930-938
- 67) Öberg, G.; Grön, C.: Sources of Organic Halogens in Spruce Forest Soil. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1573-1579
- 68) Öberg, G.; Börjesson, I.; Samuelsson, B.: Net Change in Organically Bound Bound Halogens in Relation to Soil pH. *Water, Air and Soil Pol.* 89 (1996) 351-361
- 69) Öberg, G.; Nordlund, E.; Berg, B.: In Situ Formation of Organically Bound Halogens During Decomposition of Norway Spruce Needles: Effects of Fertilization. *Can. J. For. Res.* 26 (1996) 1040-1048
- 70) Öberg, G., Brunsberg, H., Hjelm, O.: Production of organically bound chlorins during degradation of birch wood by common white-rot fungi. *Soil Biol. Biochem.* 29 (1997) 191-197
- 71) Rädlinger, G.; Heumann, K. G.: Determination of Halogen Species of Humic Substances using HPLC/ICP-MS Coupling. *Fresenius J. Anal. Chem.* 359 (1997) 430-433.
- 72) Reid, K. A.; Bowden, R. D.; Harper, D. B.: Biosynthesis of Fluoroacetate and 4-Fluoro-threonine by *Streptomyces Cattleja*; in: Grimvall, A.; de Leer, E.W.B. (eds), *Naturally Produced Organohalogens*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1995) 269-279.
- 73) Saiz-Jimenez, C.: Analytical pyrolysis of humic substances: Pitfalls, limitations, and possible solutions. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1773-1780
- 74) Schleyer, R., Hammer, J., Fillibeck, J., Raffius, B.: Auswirkungen organischer Luftschadstoffe auf die Qualität des Grundwassers. In: Matschullat, J., Müller, G. (eds.): *Geowissenschaften und Umwelt*. Berlin, Springer Verlag (1994) 105-115
- 75) Schmitz, W., Müller, G., Maier, D., Kühn W. : Halogenorganische Verbindungen in Interstitialwässern von Bodensee-Sedimenten. Fachgruppe Wasserchemie. Jahrestagung Bad Neuenahr (1986)
- 76) Schöler, H. F.; Haiber, G.: Bildung und Verbleib natürlicher Halogenorganischer Verbindungen in Wasser, Böden und Sedimenten; in: Matschullat, J. (ed), *Geochemie und Umwelt: Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre*; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1997) 151-159
- 77) Sheffield, A.: Sources and releases of PCDDs and PCDFs to the Canadian environment. *Chemosphere* 14 (1985) 811-814
- 78) Silk, P. J.; Lonergan, G. C.; Arsenault, T. L.; Boyle, C. D.: Evidence of Natural Organochlorine Formation in Peat Bogs. *Chemosphere* 35 (1997) 2865-2880

- 79) Thesing, J.: Die Natur produziert zahlreiche Chlorverbindungen, GIT Fachz. Lab. (1991) 754-755
- 80) Svenson, A., Kjeller, L.O., Rappe, C.: Enzyme-mediated formation of 2,3,7,8-tetrasubstituted chlorine dibenzodioxines and dibenzofuranes. Environ.Sci.Technol. 23 (1989) 900-902
- 81) van Loon, W. Isolation and quantitative pyrolysis-mass spectrometry of dissolved chlorolignosul-phonic acids. Dissertation, University of Amsterdam (1992)
- 82) Verhagen, F. J. M.; Swarts, H. J.; Kuyper, T. W.; Field, J. M.; Wijnberg, B. P. A.: The Ubiquity of Natural Adsorbable Organic Halogen Production Among Basidiomycetes. Appl.Microbiol.Biotechnol. 45 (1996) 710-718.
- 83) Weiss, S.J., Test, S.T., Eckmann, C.M., Roos, D.: Brominating oxidants generated by human eosinophils. Science 234 (1986) 200-203
- 84) Wever, R.: Formation of halogenated gases by natural sources. In: Rogers, J.E., Whitman, W.B. (eds.): Microbial production and consumption of greenhouse gases. Am.Chem.Soc.Microbiology (1991) 277-296
- 85) Wever, R., Tromp, M.G.M., Krenn, B.E., Marjani, A., van Tol, M.: Brominating activity of the seaweed *Ascophyllum nodosum*: impact of the biosphere. Environ.Sci.Technol. 25 (1991) 446-449
- 86) Wolk, C. P.: Role of Bromine in the Formation of the Refractile Inclusions of the Vesicle Cells of the Bonnemaisoniaceae (Rhodophyta). Planta 78 (1968) 371-378.