

3. Methodik des Biomonitoring-Programms

W. Fricke^a, T. Zimmermann^a, K. Hanewald^b, W. Ott^b, G. Gasch^b, H. Fiedler^c,
O. Hutzinger^c, L. Grünhage^d & H.-J. Jäger^d

^a Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit, Wiesbaden

^b Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden

^c Lehrstuhl für ökologische Chemie und Geochemie der Universität Bayreuth

^d Institut für Pflanzenökologie der Justus-Liebig-Universität Gießen

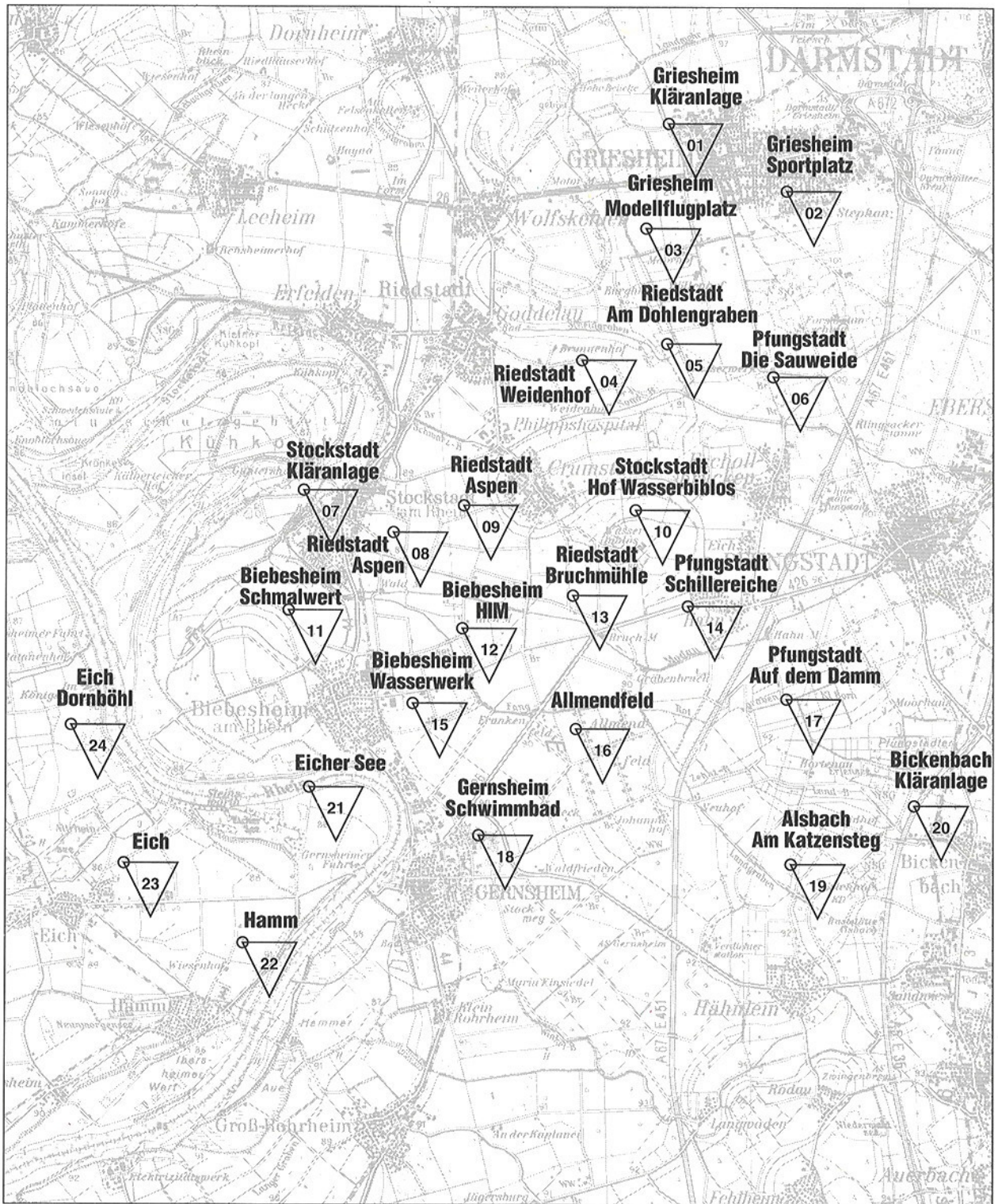
Das als **Plantainerprogramm '92** bezeichnete Untersuchungsprogramm im Großraum Biebesheim wurde in seiner Konzeption so angelegt, daß sowohl Aussagen zur regionalen Belastung über den Luftpfad ermöglicht werden, als auch ein möglicher Emittentenbezug hergestellt werden kann. Es wurde von März 1992 bis April 1993 durchgeführt, und durch eine weniger umfangreiche Studie von April 1993 bis April 1994 ergänzt. Zeitgleich zum Plantainerprogramm '92 wurden Akkumulationsindikatoren auf dem Gelände des Flughafens Rhein-Main exponiert (vgl. Kap. 8).

3.1 Standorte und Pflanzenexposition

Das Plantainerprogramm '92 wurde an 20 Standorten auf der hessischen Rheinseite durchgeführt. Darüber hinaus wurden vier Standorte auf der linksrheinischen, rheinland-pfälzischen Seite in die Untersuchungen einbezogen. Sie wurden in der Ebene zwischen Rhein und Odenwald sowie zwischen Griesheim im Norden und Gernsheim im Süden ausgewählt. Bei der Standortauswahl wurden die Ergebnisse der Ausbreitungsrechnung von Prof. Dr. Groß, Universität Hannover, "Modellrechnungen zu den Strömungsverhältnissen im Raum Biebesheim und Berechnung der Ausbreitung von Luftbeimengungen" (GROß et al. 1991) berücksichtigt. Für den direkten Vergleich zu der Immissionseinwirkung im Raum Biebesheim wurde parallel Pflanzenmaterial in aktivkohle-gefilterter Luft in einer open-top-Kammer in Gießen² sowie an einem Waldstandort im Stadtwald von Fürth/Odenwald exponiert. Die geographische Lage der Standorte ist in Abb. 3 dargestellt, die Bezeichnung der Meßpunkte sowie deren Rechts- und Hochwerte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

²

Die Exposition der Pflanzen in der open-top-Kammer stellt eine Referenzprobe mit definierten Randbedingungen dar: die in der einkommenden Luft vorhandene Partikel werden abgefiltert und gasförmige Schadstoffe werden durch die Aktivkohle zu einem großen Teil adsorbiert. In open-top-Kammern herrschen allerdings "spezielle, künstliche" Bedingungen: so ist die Transpirationsrate durch die kontinuierliche Luftbewegung erhöht, was eine vermehrte Aufnahme von Kontaminanten aus dem Boden zur Folge haben kann. In der open-top-Kammer wird somit eine Art von pflanzentypischem "Basiswert" unter den gegebenen Randbedingungen ermittelt, jedoch kein Nullwert.



Referenzstandorte:

R1: Fürth im Odenwald, Luftmeßstation

R2: Gießen: Open-Top-Kammer

Abb. 3: Expositionsstandorte im Rahmen des "Biomonitoring-Programmes Biebesheim"

Tab. 3: Expositionsstandorte im Rahmen des "Biomonitoring-Programmes Biebesheim"

<i>Lfd.Nr.</i>	<i>Bezeichnung des Meßpunktes</i>	<i>Rechtswert</i>	<i>Hochwert</i>	<i>Höhe über NN</i>
1	Griesheim, Kläranlage	34 67 075	55 25 050	90
2	Griesheim, Sportplatz	34 69 025	55 23 925	98
3	Griesheim, Modellflugplatz	34 66 700	55 23 300	88
4	Riedstadt, Weidenhof	34 65 625	55 21 100	90
5	Riedstadt, Am Dohlegraben	34 67 050	55 21 375	90
6	Pfungstadt, Die Sauweide	34 68 825	55 20 725	93
7	Stockstadt, Kläranlage	34 60 975	55 18 775	85
8	Stockstadt, Wiesenhof	34 62 475	55 18 225	88
9	Riedstadt, Aspen	34 63 650	55 18 675	89
10	Riedstadt, Hof Wasserbiblos	34 66 525	55 18 600	92
11	Biebesheim, Schmalwert	34 60 725	55 16 925	88
12	Biebesheim, HIM	34 63 625	55 16 625	88
13	Riedstadt, Bruchmühle	34 65 475	55 17 175	92
14	Pfungstadt, Schillereiche	34 67 400	55 17 000	91
15	Biebesheim, Wasserwerk	34 62 625	55 16 075	88
16	Allmendfeld	34 65 525	55 14 950	90
17	Pfungstadt, Auf dem Damm	34 69 050	55 15 450	91
18	Gernsheim, Schwimmbad	34 63 900	55 13 175	92
19	Alsbach, Am Katzensteg	34 69 075	55 12 700	92
20	Bickenbach, Kläranlage	34 71 175	55 13 675	96
21	Eicher See	34 61 075	55 13 975	87
22	Hamm	34 59 975	55 11 375	88
23	Eich	34 58 000	55 12 700	86
24	Eich, Dornböhl	34 57 100	55 15 000	86
R1	Fürth im Odenwald	34 86 900	55 01 900	480
R2	open-top-Anlage in Gießen	34 76 900	56 03 900	190

Folgende Pflanzenspezies wurden eingesetzt:

- Akkumulationsindikatoren für Schwermetalle und Fluor
 - Welsches Weidelgras (*Lolium multiflorum* ssp. *italicum*)
 - vierjährige Klonfichten (*Picea abies*, Klon-Nr. 1039/116)
 - Sommerweizen (*Triticum aestivum* cv. Turbo)
 - Grünkohl (*Brassica oleracea* cv. *acephala*, Sorte 'halbhoher grüner Krauser')

- Akkumulationsindikatoren für organische Verbindungen
 - vierjährige Klonfichten (*Picea abies*, Klon-Nr. 1039/116)
 - Grünkohl (*Brassica oleracea* cv. *acephala*, Sorte 'halbhoher grüner Krauser')

- sensitive Indikatoren für Photooxidantien
 - O₃-sensitiver Tabak (*Nicotiana tabacum* cv. Bel-W3)
 - O₃-toleranter Tabak (*Nicotiana tabacum* cv. Bel-B)
 - PAN-sensitive Kleine Brennessel (*Urtica urens*)

Die standardisierte Weidelgraskultur dient insbesondere der Bestimmung von Schwermetallen und Fluor; sie wird als Erhebungsmethode in der VDI-Richtlinie 3792 Bl. 1-3 ausführlich beschrieben. Die Anzucht und Exposition erfolgte in den bei DÄMMGEN et al. (1985) beschriebenen Expositionsgefäßen. Klonfichten sind genetisch identische Pflanzen und werden durch Stecklingsvermehrung von einer Mutterpflanze nachgezogen. Diese Pflanzen dienen als Akkumulationsindikatoren für luftgetragene Schadstoffe wie Schwermetalle, Fluor und Schwefel sowie organische Verbindungen. Klonfichten können darüber hinaus auch als sensible Indikatoren genutzt werden, indem der Benadelungsgrad, das Wachstum oder äußerliche Veränderungen der Nadeln wie Chlorosen, Nekrosen und Vergilbungen registriert werden. Die insgesamt 280 Klonfichten wurden von der Hessischen Forstlichen Versuchsanstalt in Hann. Münden bereitgestellt. Grünkohlpflanzen eignen sich insbesondere wegen ihrer großen wachstypischen Blattoberfläche als Zeigerpflanzen für Schwermetalle und für bestimmte organische Schadstoffkomponenten der Luft.

Als Indikatorpflanzen für Photooxidantien fanden zwei Tabaksorten Verwendung: *Nicotiana tabacum* Bel W3 als O₃-sensitive und *Nicotiana tabacum* Bel B als O₃-tolerante Pflanze sowie die Kleine Brennessel (*Urtica urens*). Beide Tabaksorten sind standardisierte Bioindikatoren für Photooxidantien und wurden nach 6-7 Wochen Anzucht im 4. Bis 5. Blattstadium exponiert. Die Anzucht und Exposition erfolgte in den bei DÄMMGEN et al. (1985) beschriebenen Expositionsgefäßen.

Die Exposition der angegebenen Bioindikatorpflanzen erfolgte an allen 26 Stationen in Einheitserde "Fruhstorfer Erde, Typ LD 80" und zusätzlich an vier Stationen auch in Standorterde. Die Flächen für die Meßstellen wurden von den betroffenen Gemeinden bereitgestellt; sie hatten eine Größe von 8,5 m x 7 m und wurden mit Maschendraht umzäunt. Die in diesen Flächen vorhandenen Pflanzengruben hatten die Maße 4,5 m x 5 m x 0,5 m und wurden mit einer Dränageschicht aus Kies versehen. Die Räume zwischen den Expositionsgefäßen waren ebenfalls mit Kies verfüllt. Um die Pflanzen vor Kaninchenfraß zu schützen, wurden sämtliche Meßstellen bis in ca. 0,5 m Tiefe mit engem Maschendraht umgeben. In Abb. 4 ist eine Schemazeichnung für den Aufbau einer Expositionsfläche, in Abb. 5 sind Ansichten der Expositionsflächen dargestellt.

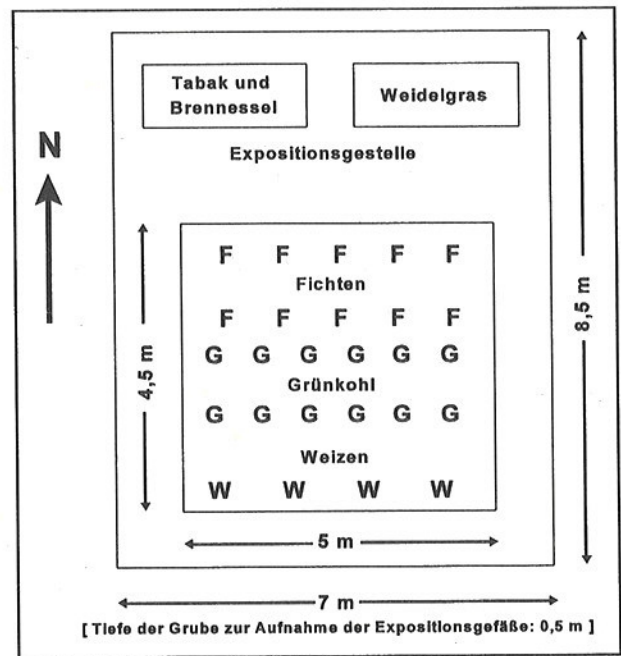


Abb. 4: Schema einer Expositionsfläche



Abb. 5a: Ansicht der Expositionsfläche am Meßpunkt 15

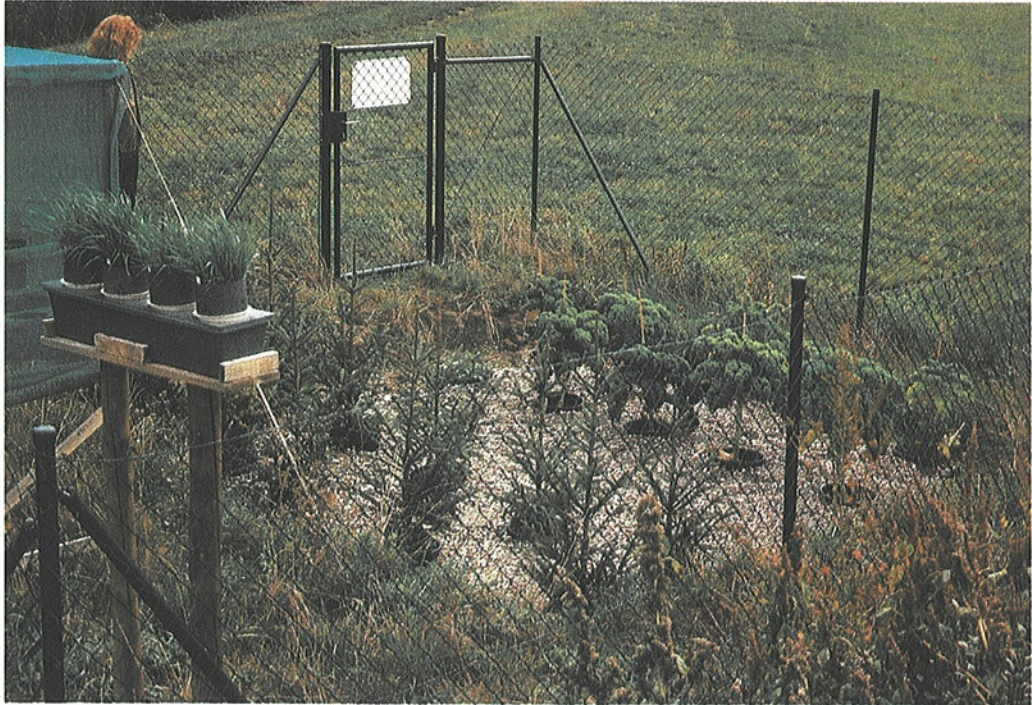


Abb. 5b: Übersicht - Pflanzenexponate

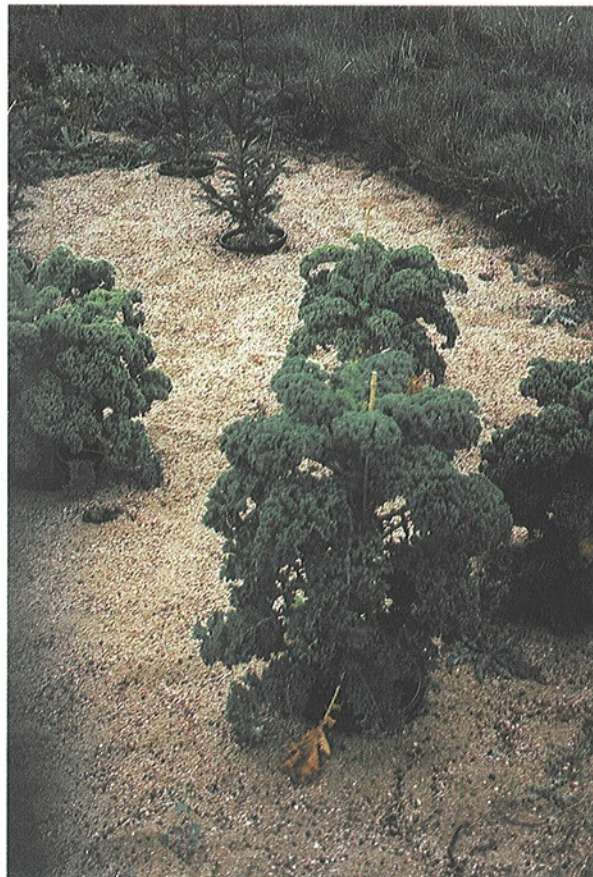


Abb. 5c: Grünkohl-Exponat

3.2 Ausbringungs-, Ernte- und Boniturtermine

Die ersten Bioindikatorpflanzen (Weidelgras und Klonfichten) wurden zwischen dem 12. und 14. Mai 1992 ausgebracht, die übrigen (Weizen, Grünkohl, Tabak und Kleine Brennessel) bis zum 4. Juni 1992. Weidelgras wurde sechsmal im 28-Tage-Rhythmus exponiert und beprobt sowie zusätzlich am Meßpunkt 15 zwölfmal im 14-Tage-Rhythmus. Für Grünkohl erfolgte die Ernte des zu analysierenden Pflanzenmaterials Mitte November, für Weizen im Zustand der Reife.

Klonfichten blieben auch während der Wintermonate exponiert, wobei zu Beginn der Exposition eine Nadel-Mischprobe genommen wurde. Im Oktober wurde von allen Meßpunkten Material für die Analyse auf Schwermetalle und Fluor geworben. Für die Analyse auf organische Verbindungen erfolgte an den Standorten 2, 9, 15 und 17 eine Probenahme parallel zur Grünkohlernte. Die Endernte erfolgte Ende März 1993.

Im Untersuchungsjahr 93/94 erfolgte an den Standorten 1, 4, 9, 10, 12 und 16 eine weitere Exposition von Weizen und Klonfichten zur Absicherung der im Plantainerprogramm '92 gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Belastung mit Schwermetallen.

Die Expositionstermine für die einzelnen Pflanzenarten sind nachfolgend zusammenfassend aufgeführt:

- **Grünkohl**

Aussaat:	19. Woche 1992
Expositionsbeginn:	29. Woche 1992
Expositionsende:	48. Woche 1992

- **Fichten - Untersuchungsprogramm '92**

Topfen:	17. Woche 1992
Expositionsbeginn:	21. Woche 1992
Probenahme im Herbst für die Analyse auf Schwermetalle, Fluor:	45. Woche 1992
Probenahme im Herbst für die Analyse auf organische Verbindungen:	45. Woche 1992
Expositionsende:	12. Woche 1993

- **Fichten - Untersuchungsprogramm '93**

Topfen:	13. Woche 1993
Expositionsbeginn:	21. Woche 1993
Probenahme im Herbst für die Analyse auf Schwermetalle, Fluor:	43. Woche 1993
Expositionsende:	11. Woche 1994

Auf Schwermetalle wurde nur der Nadeljahrgang 1992 bzw. 1993 analysiert. Bei der Analyse auf organische Verbindungen wurde nicht nach Nadeljahrgängen differenziert.

- **Weidelgras**

- | | |
|--|--|
| 1. Exposition: 20. Woche bis 24. Woche | 2. Exposition: 24. Woche bis 28. Woche |
| 3. Exposition: 28. Woche bis 32. Woche | 4. Exposition: 32. Woche bis 36. Woche |
| 5. Exposition: 36. Woche bis 40. Woche | 6. Exposition: 40. Woche bis 44. Woche |

Zusätzlich wurden Weidelgraskulturen mit 14tägiger Expositionszeit beginnend mit der 20. Woche 1992 am Standort 15 exponiert.

- **Weizen**

Aussaat:	17. Woche 1991	bzw.	16. Woche 1993
Expositionsbeginn:	22. Woche 1992	bzw.	21. Woche 1993
Expositionsende:	-----		29. Woche 1993

Aufgrund von ungünstigen Witterungseinflüssen kamen die Weizenpflanzen im Untersuchungsjahr 1992 nicht zur Reife.

- **Tabak**

- | | |
|--|--|
| 1. Exposition: 23. Woche bis 27. Woche | 2. Exposition: 27. Woche bis 31. Woche |
| 3. Exposition: 31. Woche bis 35. Woche | 4. Exposition: 35. Woche bis 39. Woche |

- **Kleine Brennessel**

- | | |
|--|--|
| 1. Exposition: 23. Woche bis 27. Woche | 2. Exposition: 27. Woche bis 31. Woche |
| 3. Exposition: 33. Woche bis 37. Woche | 4. Exposition: 37. Woche bis 41. Woche |

Die Bonitur der Pflanzen erfolgte sowohl für Tabak als auch für die Kleine Brennessel jeweils nach 14 und 28 Tagen.

Das Ausbringen und Auswechseln der Pflanzen erfolgte aufgrund der Ausdehnung des Meßnetzes jeweils in einem Zeitraum von drei Tagen (Di, Mi, Do).

3.3 Analytischer Teil

3.3.1 Probenvorbereitung

Die Weidelgras-, Weizen- und Fichtennadelproben wurden jeweils im ungewaschenen Zustand bei der Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH (GfA) in Münster-Roxel gefriergetrocknet und zur Analyse bereitgestellt. Die Klonfichten wurden portionsweise durch Eintauchen in flüssigem Stickstoff entnadelt. Die durch Niederschlagswasser auf den Blattmittelrippen der Grünkohlpflanzen teilweise entstandenen fleckigen Ablagerungen wurden vor der Gefriertrocknung durch entmineralisiertes Wasser vorsichtig entfernt. Eine nachträgliche Kontamination des Pflanzenmaterials wurde sorgfältig vermieden. Die getrockneten Proben wurden mit einer Ultrazentrifugalmühle mit Mahlwerkzeugen aus Titan auf eine Korngröße <0,5 mm zerkleinert und homogenisiert. Die Probenvorbereitung der Einheitserde sowie der vier Standorterden erfolgte ebenfalls in Münster. Zur Analyse kam jeweils die luftgetrocknete Siebfraction < 2 mm.

Inwieweit die Probenaufarbeitung das analytische Ergebnis beeinflusst wurde exemplarisch mit den vier Schwermetallen Blei, Cadmium, Zink und Quecksilber in fünf Matrices überprüft. Die Ergebnisse in Tab. 4 zeigen, daß alle drei Arten der Probenbehandlung - Gefriertrocknung, Trocknen bei 40 °C bzw. bei 105 °C - die gleichen Werte ergeben.

Tab. 4: Einfluß der Probenaufbereitung auf Schwermetallanalytik

	<i>Lolium</i> 2. Expos. Nr. 7	<i>Lolium</i> 4. Expos. Nr. 9	<i>Fichte</i> März 93 Nr. 6	<i>Grünkohl</i> Nr. 14	<i>Grünkohl</i> FAG Nr. 3
Blei					
gefriergetrocknet	1,2	1,2	1,4	0,4	0,8
getrocknet bei 40°C	1,2	1,0	1,6	0,4	0,7
getrocknet bei 105°C	1,2	0,9	1,8	0,4	0,8
Cadmium					
gefriergetrocknet	0,08	0,09	0,11	0,05	0,06
getrocknet bei 40°C	0,08	0,09	0,11	0,05	0,05
getrocknet bei 105°C	0,08	0,09	0,10	0,04	0,06
Zink					
gefriergetrocknet	64	76	48	27	22
getrocknet bei 40°C	66	77	52	30	22
getrocknet bei 105°C	67	77	51	29	21
Quecksilber					
gefriergetrocknet	0,012	0,023	0,042	0,028	0,020
getrocknet bei 40°C	0,016	0,025	0,040	0,032	0,023
getrocknet bei 105°C	0,016	0,027	0,037	0,028	0,025

Expos. = Exposition

3.3.2 Anorganische Komponenten

Die Analyse auf anorganische Parameter erfolgte durch das Labor der AGRAR- U. UMWELTANALYTK GMBH (AUA) in Jena. In den Grünkohl-, Klonfichten-, Weidelgras- und Weizenproben sowie in den fünf Bodenproben (Einheitserde, vier Standorterden) wurden dabei folgende Komponenten bestimmt:

Cadmium (Cd)	Blei (Pb)	Zink (Zn)	Kupfer (Cu)
Nickel (Ni)	Arsen (As)	Quecksilber (Hg)	Cobalt (Co)
Chrom (Cr)	Vanadium (V)	Thallium (Tl)	Beryllium (Be)
Antimon (Sb)	Eisen (Fe)	Mangan (Mn)	Fluor (F)

Je nach Matrix wurden verschiedene Aufschlußmethoden und Analyseverfahren eingesetzt. In Tab. 5a und 5b sind die einzelnen Aufschlüsse, Meßverfahren und Vorschriften zusammengestellt.

Tab. 5a: Pflanzenmaterial - Aufschlüsse, Meßverfahren und Vorschriften

<i>Komponente</i>	<i>Aufschluß</i>	<i>Vorschrift</i>	<i>Meßverfahren</i>
Sb	Druckaufschluß mit HNO ₃	Hausvorschrift AUA, Nr. 9	Hydrid-AAS
As	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 405 - D18	Hydrid-AAS
Be	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Pb	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E6-3	ETA-AAS
Cd	Druckaufschluß mit HNO ₃	VDIN 38 406 - E19-2	ETA-AAS
Cr	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E10-2	ETA-AAS
Co	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E24-2	ETA-AAS
Fe	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Cu	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E7-1	F-AAS
Mn	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Ni	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E11-2	ETA-AAS
Hg	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E12-1	Kaltdampf-AAS
Tl	Druckaufschluß mit HNO ₃	Hausvorschrift AUA, Nr. 8	ETA-AAS
V	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Zn	Druckaufschluß mit HNO ₃	DIN 38 406 - E8-1	F-AAS
F	Alkalischer Aufschluß	DIN 38 405 - D4-1	F-ISE

Tab. 5b: Bodenproben - Aufschlüsse, Meßverfahren und Vorschriften

<i>Komponente</i>	<i>Aufschluß</i>	<i>Vorschrift</i>	<i>Meßverfahren</i>
Sb	Königswasseraufschluß (DIN 38414 S7)	Hausvorschrift AUA, Nr. 9	Hydrid-AAS
As	Königswasseraufschluß	DIN 38 405 - D18	Hydrid-AAS
Be	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Pb	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E6-1	F-AAS
Cd	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E19-3	ETA-AAS
Cr	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Co	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Fe	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Cu	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Mn	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Ni	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Hg	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E12-1	Kaltdampf-AAS
Tl	Druckaufschluß mit HNO ₃	Hausvorschrift AUA, Nr. 8	ETA-AAS
V	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES
Zn	Königswasseraufschluß	DIN 38 406 - E22	ICP-OES

Die Analysenqualität wurde durch zertifiziertes Referenzmaterial sowie durch Ringanalysen nachgewiesen.

-
- Hydrid-AAS : Hydrid-Atomabsorptionsspektrometrie
 ICP-OES : Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
 ETA-AAS : Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie
 F-AAS : Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
 Kaltdampf-AAS : Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie
 F-ISE : Fluorid-sensitive Elektrode

3.3.3 Organische Komponenten

Die Analyse auf organische Parameter erfolgte durch die **Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbh (GfA)** in Münster-Roxel. In den Grünkohl- und Fichtennadelproben sowie in den fünf Bodenproben wurden dabei folgende Komponenten bestimmt:

Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)

Summe TetraCDD
Summe PentaCDD
Summe HexaCDD
Summe HeptaCDD

2,3,7,8-TetraCDD
1,2,3,7,8-PentaCDD

1,2,3,4,7,8-HexaCDD
1,2,3,6,7,8-HexaCDD
1,2,3,7,8,9-HexaCDD

1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD

1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDD

Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Summe TetraCDF
Summe PentaCDF
Summe HexaCDF
Summe HeptaCDF

2,3,7,8-TetraCDF
1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8-PentaCDF
2,3,4,7,8-PentaCDF
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-HexaCDF
1,2,3,6,7,8-HexaCDF
1,2,3,7,8,9-HexaCDF
2,3,4,6,7,8-HexaCDF
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Summe TriCB
Summe TetraCB
Summe PentaCB
Summe HexaCB
Summe HeptaCB
Summe OctaCB
Summe NonaCB
DecaCB

6 PCB nach DIN/TVO:	2,4,4'-TriCB	(PCB 28)
	2,2',5,5'-TetraCB	(PCB 52)
	2,2',4,5,5'-PentaCB	(PCB 101)
	2,2',3,4,4',5'-HexaCB	(PCB 138)
	2,2',4,4',5,5'-HexaCB	(PCB 153)
	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	(PCB 180)
	Coplanare PCB:	3,3',4,4'-TetraCB
2,3,3',4,4'-PentaCB		(PCB 105)
3,3',4,4',5-PentaCB		(PCB 126)
3,3',4,4',5,5'-HexaCB		(PCB 169)

Polychlorierte Benzole (PCBz)

1,2,4-Trichlorbenzol
Pentachlorbenzol (PentaCBz)
2,3,5-/2,4,5-Trichlorbenzol
Hexachlorbenzol (HexaCBz)

Polychlorierte Phenole (PCPh)

2,3,4-Trichlorphenol
2,3,6-Trichlorphenol
2,4,6-Trichlorphenol
2,3,4,5-Tetrachlorphenol
2,3,5,6-Tetrachlorphenol
Pentachlorphenol

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

16 PAK nach EPA: Naphthalin
Acenaphtylen
Acenaphthen
Fluoren
Phenanthren
Anthracen
Fluoranthren
Pyren
Chrysen
Benz(a)anthracen
Benzo(b)fluoranthren
Benzo(k)fluoranthren
Benzo(a)pyren
Indeno(1,2,3-cd)pyren
Dibenz(a,h)anthracen
Benzo(ghi)perylen

Übrige: Benzo(b)fluoren
Benzo(b)naphto(2,1-d)thiophen
Benzo(ghi)fluoranthren/
Benzo(c)phenanthren
Cyclopenta(cd)pyren
Chrysen/Triphenylen
Benzo(b+j+k)fluoranthren
Benzo(e)pyren
Perylen
Dibenz(a,c+a,h)anthracen
Anthanthren
Coronen

Rückstellproben wurden gelagert, um gegebenenfalls auf polybromierte und gemischthalogenierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PXDD/PXDF), Nitroaromaten, Chlornaphthaline und leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe untersucht werden zu können.

Konzentrationsangaben bei Summenwerten berücksichtigen nur nachgewiesene Substanzen bzw. Kongenere.

Bestimmung von PCDD und PCDF

Ein Anteil einer homogenisierten Pflanzenprobe bzw. der Siebfraktion < 2 mm einer Bodenprobe wurde mit zehn ¹³C-markierten PCDD/F-Standards versetzt und mit einem Gemisch von Toluol/Aceton (70/30) im Soxhlet extrahiert. Die so erhaltenen Extrakte wurden mehrfach säulenchromatographisch gereinigt. Abschließend wurde jeder PCDD/F-haltigen Fraktion das ¹³C₆-1,2,3,4-Cl₄DD sowie im Falle der Pflanzenproben drei weitere ¹³C₁₂-PCDF als Standards zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der anfangs eingesetzten ¹³C₁₂-markierten Standards zugegeben. Die Bestimmung der PCDD/F-Konzentrationen in Pflanzenproben erfolgte in der Regel mit einem Gaschromatograph HP 5890, gekoppelt mit einem hochauflösenden Massenspektrometer VG-Auto-Spec. Im Fall der Bodenproben wurde ein Gaschromatograph HP 5890 gekoppelt mit

einem massenselektiven Detektor HP 5970 (MSD) eingesetzt.

Auf der Basis der erzielten Daten wurden für jede Probe **Toxizitätsäquivalenz-Werte (TEQ-Werte)** berechnet. Der TEQ-Wert einer Probe errechnet sich, indem die jeweilige Konzentration eines Kongeners mit dem zugehörigen **Toxizitätsäquivalentfaktor (TEF)** multipliziert und die Produkte addiert werden. Die auf biochemischer Ebene oder in Toxizitätsuntersuchungen erhaltenen Wirkungsstärken für die einzelnen Kongenere werden dabei in Relation zu derjenigen von 2,3,7,8-TetraCDD abgeschätzt, wobei der TEF-Wert von 2,3,7,8-TetraCDD = 1 ist. Wie aus Tab. 6 hervorgeht, sind die Toxizitätsäquivalenzfaktoren nicht einheitlich, sondern es existieren unterschiedliche Modelle mit ähnlichen Faktoren, die zu etwas unterschiedlichen Bewertungen führen. Für die Bundesrepublik wurden die Toxizitätsäquivalenzfaktoren 1984 vom Bundesgesundheitsamt (BGA) aufgestellt. Das NATO-Committee on the Challenges of Modern Society (NATO-CCMS) hat 1988 auf der Grundlage des vorhandenen Datenmaterials die **International Toxicity Equivalency Factors (I-TEF)** vorgeschlagen, die mittlerweile weltweit anerkannt werden. Beide Systeme werden in Deutschland zur Zeit parallel angewendet. Die Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach NATO-CCMS sind z.B. in der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV, 1990) zur Berechnung von I-TEQ-Werten aufgenommen.

Bestimmung von PCB und PCBz

Ein Anteil einer homogenisierten Pflanzenprobe bzw. der Siebfraction < 2 mm einer Bodenprobe wurde vor der Extraktion mit zehn ¹³C-markierten PCB-Standards versetzt und in Anlehnung an die DIN 51 527 aufgearbeitet. Die Analyse wurde in der Regel mit einem Gaschromatographen HP 5890, gekoppelt mit dem massenselektiven Detektor HP 5970 (MSD) durchgeführt. Die Nachweisgrenzen für Einzelsubstanzen liegen bei dem hier beschriebenen Verfahren routinemäßig bei ca. 0,05 µg kg⁻¹.

Bestimmung von PCPh

Ein Anteil einer homogenisierten Pflanzenprobe bzw. der Siebfraction < 2 mm einer Bodenprobe wurde nach Zugabe von Phosphorsäure und einem internen Standard mit Toluol für 4 h im Soxhlet extrahiert. Nach der flüssig-flüssig Extraktion erfolgte die Quantifizierung der PCPh nach einer Derivatisierung im Injektor und kapillargas-chromatographischer Trennung mittels ECD. Die Nachweisgrenzen liegen bei diesem Verfahren in der Regel bei ca. 0,3 µg kg⁻¹ TS je Substanz.

Tab. 6: Zusammenstellung verschiedener Toxizitätsäquivalenzfaktoren (aus BÜCHEN et al. 1991)

Kongener	EPA 1984	BGA/UBA 1984	NATO/CCMS 1988
2,3,7,8-TetraCDD	1,0	1,0	1,0
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,001	0,01	0,01
OctaCDD	0	0,001	0,001
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,1	0,1	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,1	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,001	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,001	0,01	0,01
OctaCDF	0	0,001	0,001
Summe TetraCDD ^{*)}	0,01	0,01	0
Summe PentaCDD ^{*)}	0,005	0,01	0
Summe HexaCDD ^{*)}	0,0004	0,01	0
Summe HeptaCDD ^{*)}	0,00001	0,001	0
Summe TetraCDF ^{*)}	0,001	0,01	0
Summe PentaCDF ^{*)}	0,001	0,01	0
Summe HexaCDF ^{*)}	0,0001	0,01	0
Summe HeptaCDF ^{*)}	0,00001	0,001	0

^{*)} Summenwerte enthalten nicht die 2,3,7,8-substituierten Einzelkongenere

Bestimmung der PAK

Ein Anteil einer homogenisierten Pflanzenprobe wurde nach Zugabe eines internen Standards (Coronen) mit Toluol für 8 h im Soxhlet extrahiert. Nach flüssig-flüssig-Extraktion und säulenchromatographischer Aufreinigung der Extrakte erfolgte die Bestimmung der PAK nach der Methode des internen Standards mittels HPLC. Im Fall der Bodenproben wurde ein Anteil der o.g. Siebfraktion < 2 mm mit Toluol für 8 h im Soxhlet extrahiert und der Extrakt anschließend auf ein definiertes Volumen eingestellt. Die Bestimmung der PAK erfolgte nach der Methode des externen Standards mittels HPLC. Die Nachweisgrenzen liegen bei dem hier beschriebenen Verfahren je nach Substanz für Pflanzenproben zwischen 0,001 und 0,02 mg kg⁻¹ TS und für Bodenproben zwischen 0,02 und 0,2 mg kg⁻¹ TS.

3.4 Anmerkungen zur statistischen Auswertung

Zur Prüfung der Gleichheit verschiedener Stichproben ist die Varianzanalyse das geeignete statistische Verfahren. Für die korrekte Anwendung dieses parametrischen Analyseverfahrens müssen folgende Bedingungen erfüllt sein (vgl. z.B. LORENZ 1984):

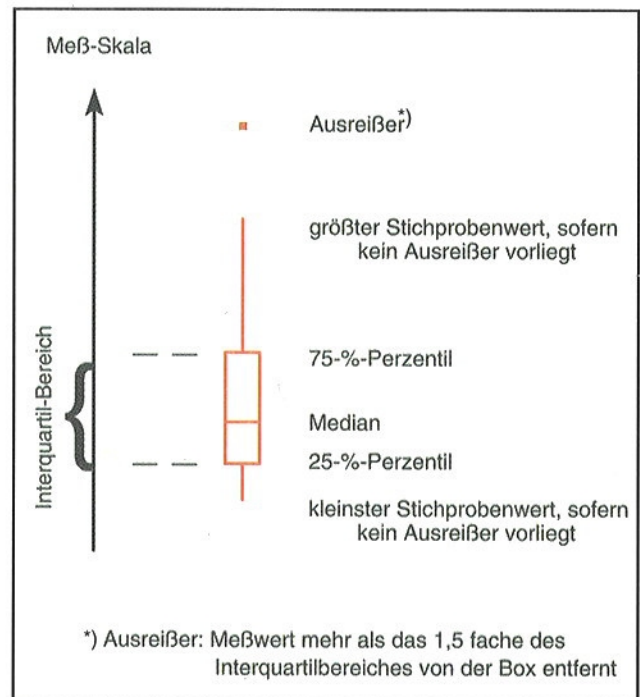
- Die Stichproben sollten normalverteilten Grundgesamtheiten entstammen
oder
- aus Verteilungen, die nicht zu stark von Normalverteilungen abweichen, so daß bei ausreichenden Stichprobenumfängen - infolge des Zentralen Grenzwertsatzes - zumindest die Stichproben*mittelwerte* annähernd normalverteilte Zufallsgrößen sind.
- Die Stichproben haben dieselben Standardabweichungen (Varianzhomogenität).

Sind diese Voraussetzungen verletzt, so ist es sinnvoll nicht-parametrische Rangvarianzanalysen (z.B. Kruskal-Wallis Test) einzusetzen.

Mit Hilfe der sog. Cluster-Analyse lassen sich Stichproben aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Merkmalsprofile gruppieren. Dieses Verfahren ist der explorativen Datenanalyse zuzuordnen. Clusterzugehörigkeiten können als Variable gesichert und mittels einer Diskriminanzanalyse auf Signifikanz geprüft werden.

In 'Box-and-Whisker'-Grafiken lassen sich Lage und Streuung einer Meßwertreihe zur Anschauung bringen. Das Schema einer solchen Grafik ist nachstehend erklärt. Während die "box" den Hälftespielraum eingrenzt, erstrecken sich die "whiskers" (engl. Bezeichnung für Schnurrhaar) bis zum kleinsten bzw. größten Meßwert. Die Grafik gibt zusätzlich Aufschluß darüber, ob eine symmetrische oder eine schiefe Verteilung vorliegt.

Zur statistischen Bearbeitung der Datensätze dieser Studie wurden die Programmpakete Statgraphics, SPSS und SAS eingesetzt.



Unumgängliche Voraussetzung zur Herausfilterung von Standortunterschieden ist das Vorliegen kohärenter Datensätze. Insbesondere bei den PCB und PAK konnten deshalb nicht alle analysierten Komponenten in die statistische Auswertung einbezogen werden.

Literatur

- Büchen, M., Eickhoff, W., Engler, M., Häckl, M., Kummer, V., Seel, P. & Weidner, E. (1991): Dioxine und Furane in der hessischen Umwelt - Messergebnisse aus Hessen -. *Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz* (Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt) 126.
- Dämmgen, U., Grünhage, L. & Jäger, H.-J. (1985): System zur flächendeckenden Erfassung von luftgetragenen Schadstoffen und ihren Wirkungen auf Pflanzen. *Landschaftsökologisches Messen und Auswerten* 1.2/3, 95-106.
- Groß, G., Graf, J. & Heimann, D. (1991): *Modellrechnungen zu den Strömungsverhältnissen im Raum Biebesheim und Berechnung der Ausbreitung von Luftbeimengungen* im Auftrag der Hessischen Landesanstalt für Umwelt (Wiesbaden) und der Kommunalen Arbeitsgemeinschaft "SVA Biebesheim" (Riedstadt).
- Lorenz, R.J. (1984): *Grundbegriffe der Biometrie*. Stuttgart/New York: Fischer.
- VDI-Richtlinie 3792 Bl.1 (1978): *Messen der Wirkdosis. Verfahren der standardisierten Graskultur*. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure.
- VDI-Richtlinie 3792 Bl.2 (1982): *Messen der Immissions-Wirkdosis. Messen der Immissions-Wirkdosis von gas- und staubförmigem Fluorid in Pflanzen mit dem Verfahren der standardisierten Graskultur*. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure.
- VDI-Richtlinie 3792 Bl.3 (1991): *Messen der Immissions-Wirkdosis. Messen der Immissions-Wirkdosis von Blei in Pflanzen mit dem Verfahren der standardisierten Graskultur*. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure.