

7. Ergebnisse und Diskussion der Analysen auf organische Komponenten

L. Grünhage und H.-J. Jäger

Institut für Pflanzenökologie der Justus-Liebig-Universität Gießen

Zur Erfassung der Belastungssituation mit organischen luftgetragenen Verbindungen wurden Klonfichten und Grünkohl eingesetzt. Die Konzentrationen an organischen Schadstoffen im Substrat "Einheitserde, Fruhstorfer Erde, Typ LD 80" sind in Tab. 34 zusammengefasst. Zusätzlich zu den Expositionen in Einheitserde wurden die Indikatorpflanzen an den Standorten 2, 9, 15 und 17 in unterschiedlich belastete Erden aus dem Untersuchungsgebiet exponiert. Die Einzelergebnisse der Substrat-Analysen finden sich im Anhang B-1.

Tab. 34: Bodenchemische Charakterisierung der im Untersuchungsprogramm eingesetzten Substrate

<i>Substanz/Dimension</i>	<i>Station 2^{*)}</i>	<i>Station 9^{**)}</i>	<i>Station 15^{***)}</i>	<i>Station 17^{****)}</i>	<i>Einheits-erde</i>
Summe Tetra-OctaPCDF (ng kg ⁻¹ TS)	48,1	87,6	1357,0	58,2	25,9
Summe Tetra-OctaPCDD (ng kg ⁻¹ TS)	87,5	528,3	4214,5	80,9	91,8
Summe Tetra-OctaPCDD/F (ng kg ⁻¹ TS)	135,6	615,9	5571,5	139,1	117,7
BGA-TEQ (ng kg ⁻¹ TS)	1,44	2,89	26,78	1,71	1,04
I-TEQ (ng kg ⁻¹ TS)	1,43	2,71	23,92	1,64	0,98
I-TEQ inkl. ½ NWG (ng kg ⁻¹ TS)	1,54	2,81	23,92	1,75	1,12
Summe Tri-DecaCB (µg kg ⁻¹ TS)	4,65	7,15	240,24	2,83	2,22
Summe 6 DIN PCB (µg kg ⁻¹ TS)	1,86	2,86	70,56	1,23	0,83
HCB (µg kg ⁻¹ TS)	0,68	2,20	43,57	2,26	0,28
PCP (µg kg ⁻¹ TS)	0,4	<0,3	3,6	0,5	0,4
Summe PAK (EPA) (mg kg ⁻¹ TS)	0,08	0,14	5,98	0,20	0,05

^{*)} : Parabraunerde aus Flugsand

^{**)} : Reliktgley-Pelosol

^{***)} : sandiger Auenschluff (aus dem Überflutungsbereich des Rheines)

^{****)} : Parabraunerde, erodiert aus schluffig-tonigem Hochflutlehm des Rheins

Die Analysendaten der Fichten- und Grünkohlexponate sind im Anhang B-2 und B-3 sowohl in

tabellarischer Form als auch in Karten des Untersuchungsgebietes dokumentiert.

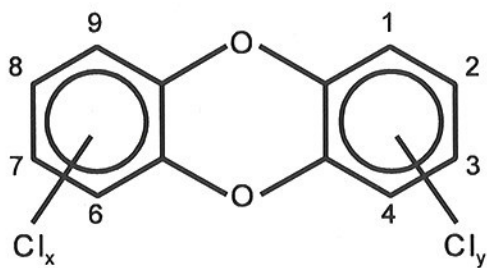
Verglichen mit den in Tab. 35 zusammengestellten Kenngrößen zur PCDD/F-Belastung von Böden in Deutschland weisen die an den Meßstationen 2, 9 und 17 eingesetzten "Standorterden" normale Werte für Grünland- und Ackerböden in ländlichen Räumen auf. Diese Zuordnung gilt insbesondere für die im Untersuchungsprogramm eingesetzte Einheitserde.

Tab. 35: Bandbreite der PCDD/F-Belastung von Böden in Deutschland (nach UBA 1994)

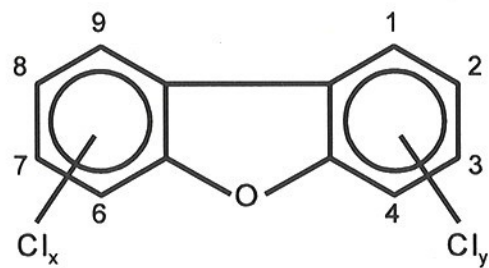
<i>Belastungsraum</i>	<i>Mittelwert</i>	<i>Bandbreite der Mittelwerte</i>	<i>Minimalwert</i>	<i>Maximalwert</i>	<i>Anzahl der Proben</i>
<i>ng TEQ kg⁻¹ (Berechnung nach BGA 1984)</i>					
Böden im ländlichen Raum (Hintergrund)					
Waldboden	5	1,4 - 14	0,04	46	33
Waldstreu	35	7 - 56	0,3	140	41
Grünland	3	0,6 - 7	0,04	10,7	95
Acker	2	0,2 - 5	0,01	7,7	178
Klärschlammbeaufschlagte Böden	5	3 - 7	0,025	21	46
Sonstige	5	2 - 7	0,03	35	34
Diffus belastete Böden in Verdichtungsräumen					
Waldboden	2		0,8	7,4	48
Waldstreu	10			75,1	29
Acker	2,8			32	98
Grünland	3,8		0,5	100	223
Wohngebiete	9			30	10
Parkanlagen und Kinderspielplätze			5	1.594	126
Kleingärten	12		2,5	27,3	86
Sonstige	32		8,6	73	
Böden im Bereich definierter Emittenten					
Müllverbrennungsanlagen	43		0,01	202	118
Deponien			0,8	188	5
Altstandorte			3	200.000	
Chemische Industrie	8	5 - 13	0,05	1.658	57
Metallverarbeitung			0,07	4.958	262
Straßenverkehr	10	10 - 20		200	30
Sonstige thermische Prozesse	65	1 - 160	0,02	800	47
Sonstige chemische Prozesse	7		0,05	89	27

7.1 Summengerhalte polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und polychlorierter Dibenzofurane (PCDF)

Unter dem Begriff "Dioxine" wird eine Substanzgruppe von 210 polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen zusammengefasst (vgl. z.B. HAGENMAIER 1989). Nachstehend sind die allgemeinen Strukturformeln für die PCDD/F aufgeführt, wobei die Kohlenstoffatome, die Chloratome tragen können, numeriert sind. Für jeden Chlorierungsgrad (Homologe) existiert eine bestimmte Anzahl von Isomeren. Die theoretisch mögliche Zahl an Einzelverbindungen (Kongeneren) beträgt bei den PCDD 75 und bei den PCDF 135.



Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD)



Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

Anzahl der Chloratome	Anzahl der PCDD-Isomere	Anzahl der PCDF-Isomere
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Kongeneren	75	135

Unter diesen 210 möglichen Verbindungen nehmen die 2,3,7,8-substituierten PCDD/F eine besondere Stellung ein, da sie als toxisch wesentlich bedeutsamer als die anderen Kongeneren eingestuft werden. Die Risikobeurteilung komplexer Mischungen von PCDD/F erfolgt anhand der 2,3,7,8-substituierten Isomere sowie anhand der Homologensummen der tetra- bis octachlorierten PCDD/F (vgl. Kap. 3.3.3). Die Angabe erfolgt in Toxizitätsäquivalenten (TEQ).

Die Berechnung von toxischen Äquivalenten im Rahmen des Biomonitoring-Programms Biebesheim erfolgte in der in Kap. 3.3.3 beschriebenen Weise. Sie erfolgte sowohl mittels der Toxizitätsäquivalentfaktoren des Bundesgesundheitsamtes (BGA-TEF → BGA-TEQ) als auch mittels der sog. Internationalen Toxizitätsäquivalentfaktoren (I-TEF → I-TEQ).

Die PCDD/F-Belastung der Fichtennadeln aus dem Raum Biebesheim ist in Tab. 36 zusammengestellt.

Tab. 36: PCDF- und PCDD-Summengehalte (tetra- bis octachlorierte Homologe) in Fichtennadeln (Probenahme: März 1993; nach FIEDLER et al. 1995, modifiziert)

<i>Station</i>	<i>Summe PCDF</i>	<i>Summe PCDD</i>	<i>Summe PCDD/F</i>
	<i>(ng kg⁻¹ Trockensubstanz)</i>		
gefilterte Luft	35,3	59,1	94,4
Fürth/Odenwald	59,4	95,8	155,2
1	35,9	46,4	82,3
2	35,3	45,8	81,1
3	26,3	37,7	64
4	43,3	44,9	88,2
5	37,8	45,5	83,3
6	37,2	51,1	88,3
7	44,7	51,3	96
8	54,8	56	110,8
9	37,1	48,1	85,2
10	40,4	43	83,4
11	43	59,8	102,8
12	54,5	69,7	124,2
13	54,1	70,6	124,7
14	43,5	61,7	105,2
15	67,9	103,9	171,8
16	54,3	76,2	130,5
17	48,1	58,9	107
18	58,2	70,8	129
19	45,8	52,4	98,2
20	44,5	53,9	98,4
21	71,8	78,7	150,5
22	54,4	52,3	106,7
23	67,8	60,2	128
24	63,6	56,8	120,4
Exponate in Standorterde			
2	36,1	52,8	88,9
9	46,4	52,1	98,5
15	70,1	91,7	161,8
17	43,7	56,1	99,8

Statistische Kenngrößen der Exponate sowie Vergleichsdaten aus anderen Untersuchungsgebieten sind nachstehend aufgeführt.

<i>tetra- bis octachlorierte Homologe (Angaben in ng kg⁻¹ TS)</i>	<i>Summe PCDF</i>	<i>Summe PCDD</i>	<i>Summe PCDD/F</i>
	<i>--- in Fichtennadeln ---</i>		
Raum Biebesheim (Stationen 1 - 24, Substrat: Einheitserde, Probenahmetermin: März 1993)			
Mittelwert	48,5	58,2	106,7
Standardabweichung	11,7	14,6	24,8
Median	45,3	55	104
Minimum	26,3	37,7	64
Maximum	71,8	103,9	171,8
Nordbayern (REISCHL et al. 1989, zitiert in FIEDLER et al. 1995)			
Industriegebiet (mit MVA)	408	260	668
Stadtgebiet	208	131	349
Reinluftgebiet	30	59	89
Sonderabfalldeponie	171	160	331
Autobahn (20 m v. Fahrbahnrand)	91	80	171
Autobahn (150 m v. Fahrbahnrand)	39	30	69
Nordrhein-Westfalen (REISCHL et al. 1989)			
Egge	146	228	374
Bochum-Gerthe	233	218	451
Essen-Katernberg	390	239	629

Es wird deutlich, daß sich die **PCDD/F-Summengehalte der im Raum Biebesheim exponierten Fichtennadeln** in einem Bereich bewegen, der für eine ländliche, industriennahe Region **nicht außergewöhnlich hoch** ist (vgl. auch FIEDLER et al. 1995). Sie liegen vielmehr eher noch **in der Größenordnung** der bei REISCHL et al. (1989) angegebenen **Belastung von "Reinluftgebieten"** in Nordbayern.

In Abb. 33 werden die Ergebnisse der Grünkohlexponate des Biomonitorings in der Region "Biebesheim" und des parallel erfolgten Monitorings "Flughafen Rhein-Main" Werten aus Hamburg und dem Großraum Leipzig gegenübergestellt.

Die Grünkohlproben aus den hessischen Untersuchungsgebieten weisen danach eine signifikant geringere Belastung als der Raum Hamburg und der Großraum Leipzig auf. Die **Immissionssituation bezüglich der PCDD/F der Großräume Biebesheim und Frankfurt-Flughafen** ist offensichtlich **ähnlich und vergleichsweise niedrig**.

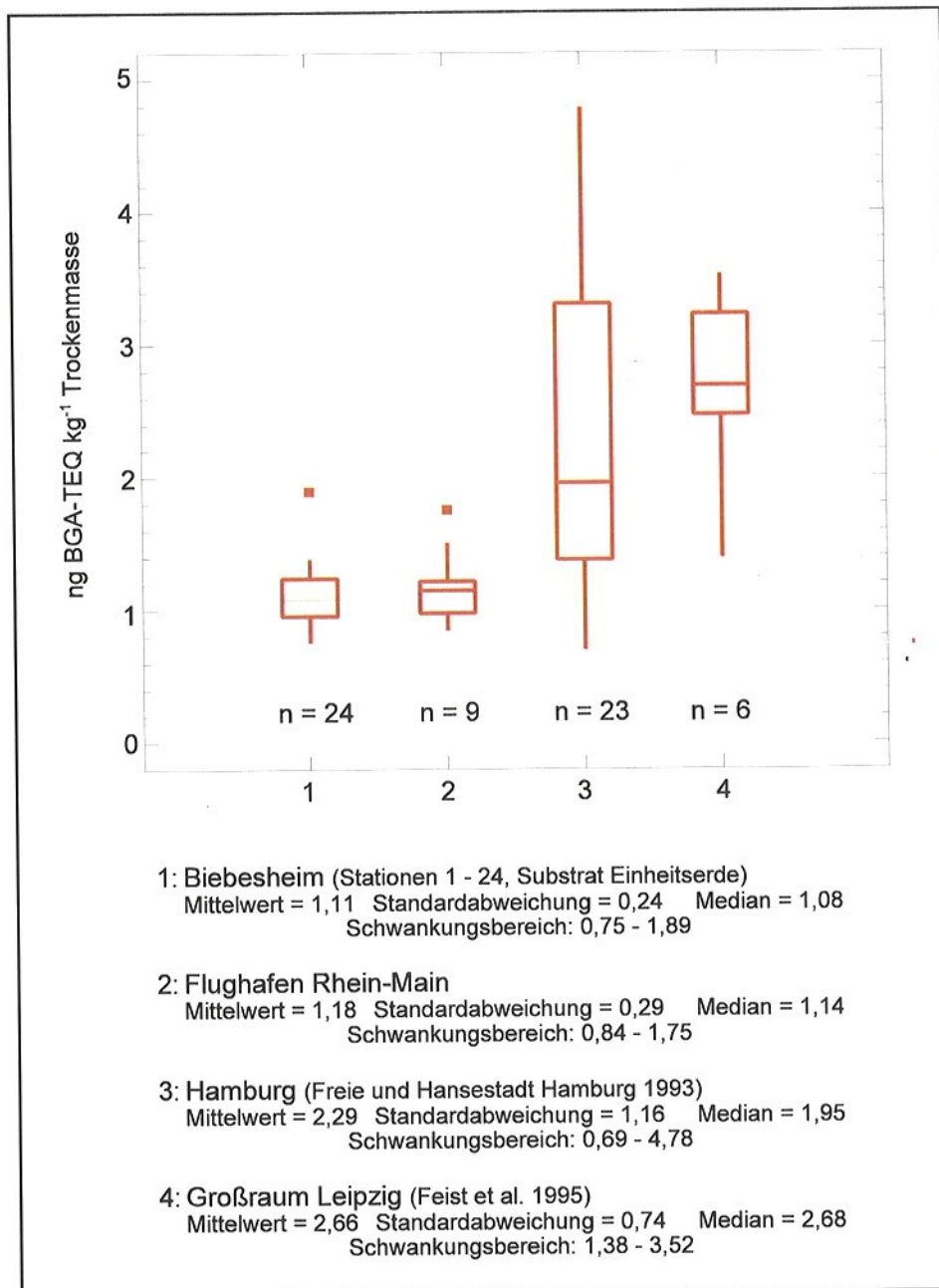


Abb. 33: PCDD/F-Gesamtgehalte (ng BGA-TEQ kg⁻¹ TS) in Grünkohlproben aus verschiedenen Untersuchungsgebieten

In Abb. 34 sind die Analysenergebnisse der in Einheitserde exponierten Grünkohlpflanzen und Klonfichten denen der in Standorterde exponierten Pflanzen gegenübergestellt. Es wird deutlich, daß die unterschiedlich hoch mit PCDD/F belasteten Substrate keinen signifikanten Einfluß auf die PCDD/F-Anreicherungen im Pflanzenmaterial ausübten. Standörtliche Unterschiede können demnach nur auf mikroklimatisch unterschiedliche Expositionsverhältnisse (hierauf beruhen die hohen Werte der Meßstation Fürth/Odenwald) bzw. auf unterschiedlich hohe Immissionen zurückgeführt werden.

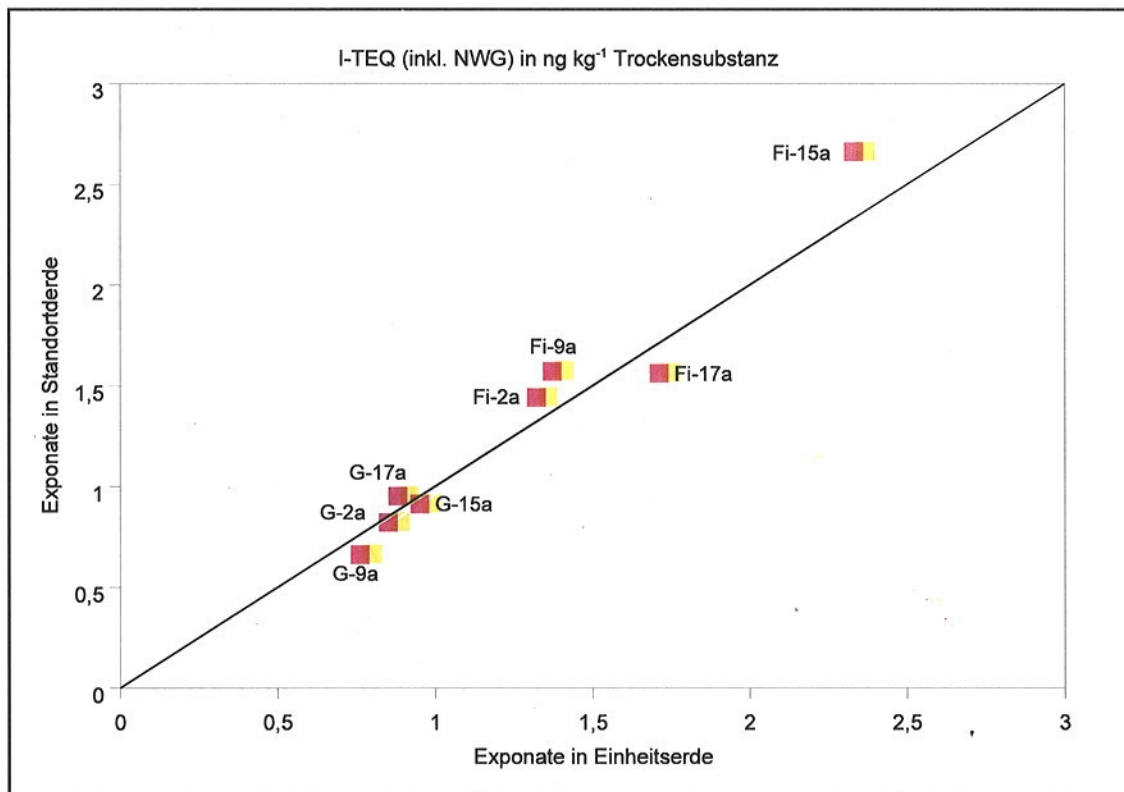


Abb. 34: Vergleich der PCDD/F-Gehalte in Einheitserde bzw. in Standorterde exponierter Grünkohlpflanzen und Klonfichten

Zusätzlich zu der Probenahme im März 1993 wurde im Oktober 1992 Nadelmaterial an den Standorten 2, 9, 15 und 17 geworben. In Abb. 35 sind die Ergebnisse der Grünkohlexponate denen der zwei Fichtennadel-Probenahmen gegenübergestellt. Hiernach haben Grünkohl und Klonfichten während der sommerlichen Wachstumsperiode ähnlich hohe PCDD/F-Gehalte akkumuliert. Die höheren Werte in den Fichtennadeln, die im März 1993 geworben wurden, sind offensichtlich auf die höheren Immissionen während der Wintermonate sowie auf die längere Expositionszeit zurückzuführen (vgl. Kap. 4.4).

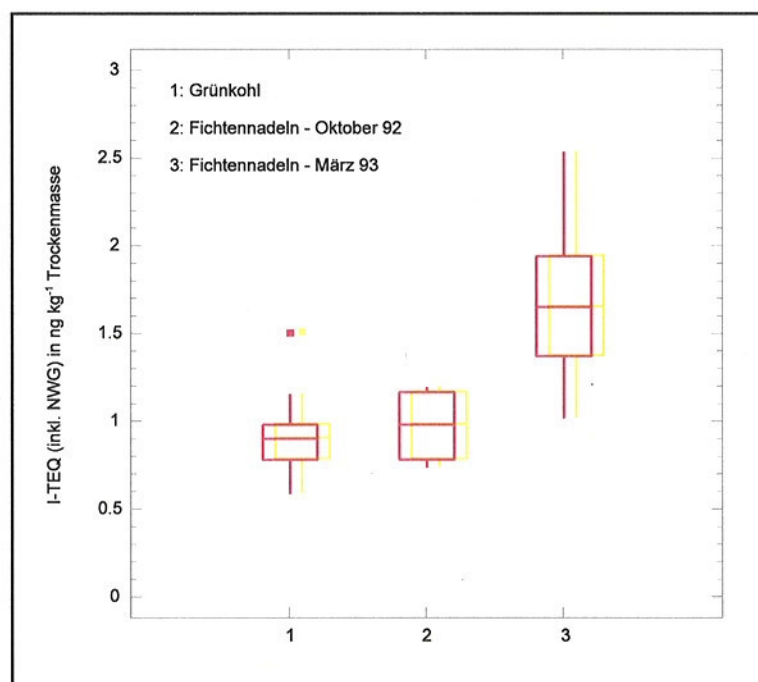


Abb. 35: PCDD/F-Gesamtgehalte nach unterschiedlich langen Expositionszeiten

Im Gegensatz zu den Grünkohlexponaten lassen sich anhand der Analysenwerte der über den Winter exponierten Klonfichten - trotz des sehr niedrigen Belastungsniveaus - deutliche räumliche Immissionsmuster erkennen (Abb. 36). Die Darstellung beruht auf normierten Abweichungen vom Mittelwert⁶ der I-TEQ (inkl. NWG) der Stationen 1 - 24.

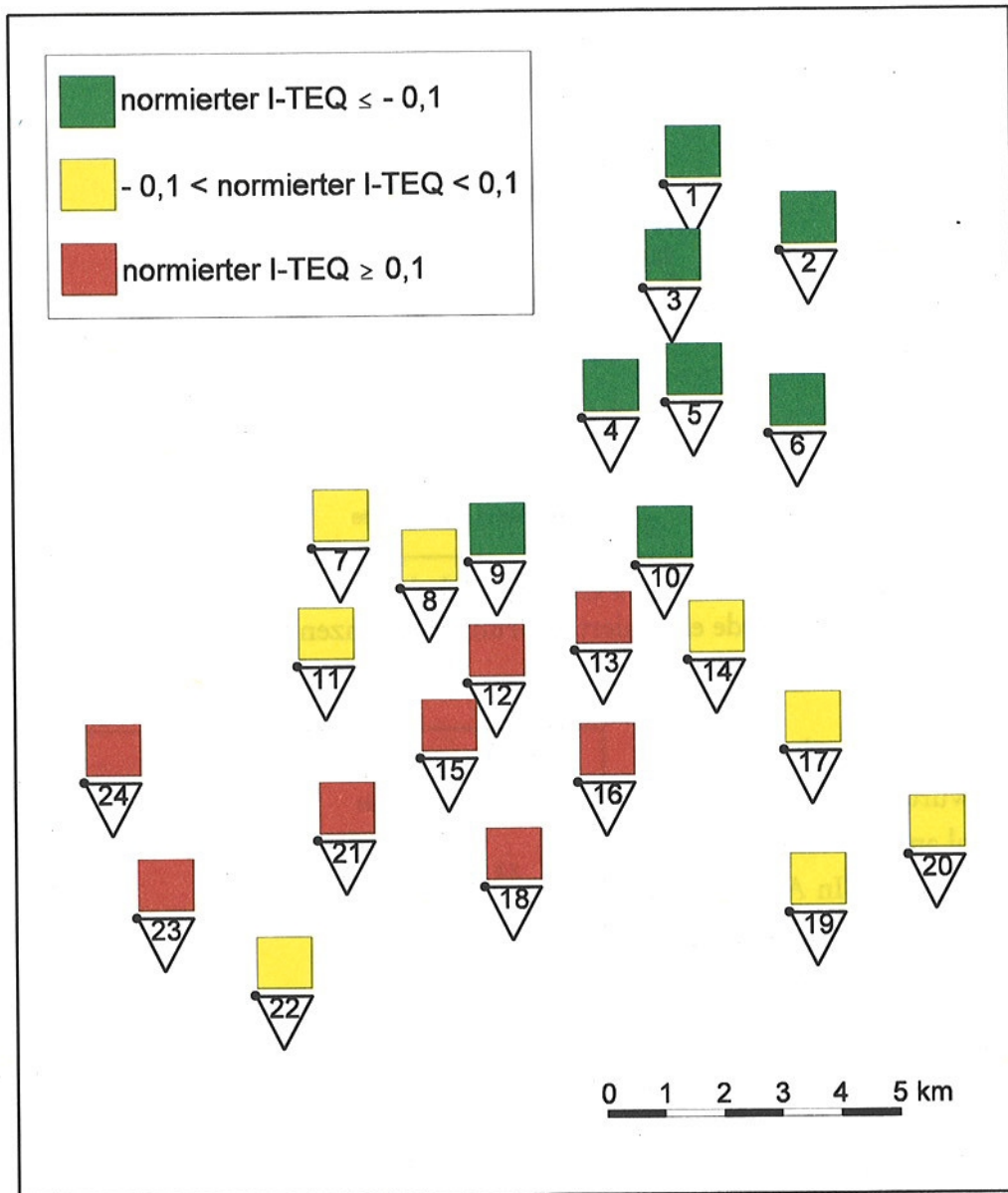


Abb. 36: Räumliches Muster der PCDD/F-Belastung

Es läßt sich eine abnehmende Belastung von Süden nach Norden erkennen.

⁶

$$\text{normierter Wert} = \frac{\text{aktueller Wert} - \text{Mittelwert}}{\text{Mittelwert}}$$

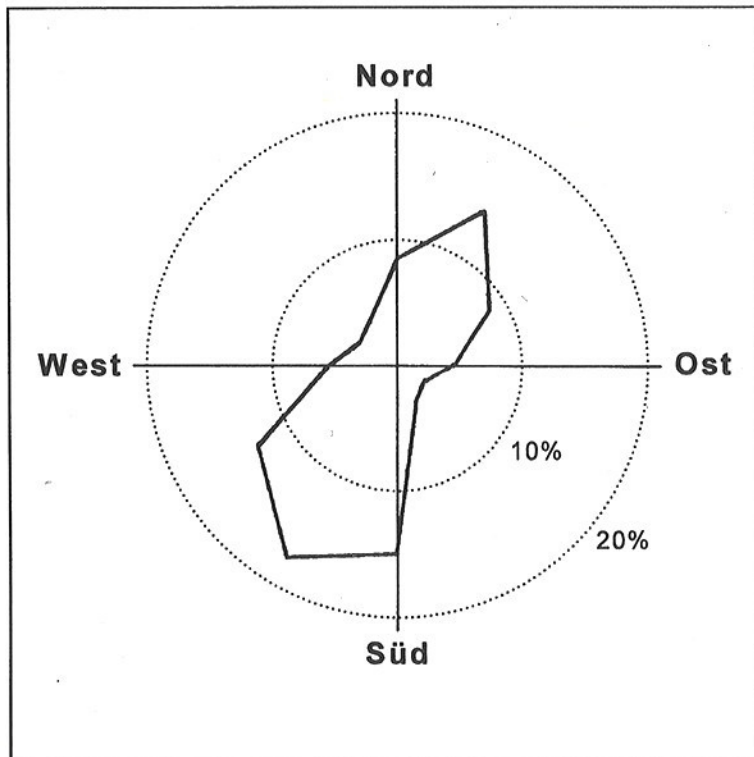


Abb. 37: Häufigkeitsverteilung der Windrichtung in %. Meßstation Biebesheim (15.11.1992 - 15.3.1993)

Bezieht man die in Abb. 37 dargestellte Häufigkeitsverteilung der Windrichtung an der Station Biebesheim des hessischen Luftmeßnetzes in die Betrachtung ein, so wäre eine Erklärungsmöglichkeit für dieses räumlichen Muster abnehmende Immissionen infolge von Ferntransporten aus südlich gelegenen Regionen.

Trotz des vergleichsweise niedrigen PCDD/F-Belastungsniveaus können demnach im Monitoring-Programm Biebesheim die PCDD/F-Konzentrationen dazu beitragen, sogar geringfügige Standortunterschiede innerhalb des Untersuchungsgebietes herauszuarbeiten.

7.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB), polychlorierte Benzole (PCBz) und polychlorierte Phenole (PCPh)

Die polychlorierten Biphenyle umfassen theoretisch 209 Einzelverbindungen, von denen PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180 häufig als repräsentative Kongenere in Umweltproben analysiert werden. Eine toxikologische Beurteilung der PCB findet sich z.B. bei WEISS & RISS (1992). Unter den polychlorierten Benzolen ist Hexachlorbenzol (HCB) die in ihrem Umweltverhalten am besten untersuchte Verbindung. Aufgrund seiner chemisch/physikalischen-Eigenschaften besitzt HCB ein hohes Bio- und Geoakkumulationspotential.

Da sowohl in den Fichten- als auch in den Grünkohlexponaten TriCB aufgrund von Störkomponenten in der Regel nicht bestimmbar war, und OctaCB, NonaCB und DecaCB zum Teil nicht nachweisbar bzw. die Konzentrationen im Pflanzenmaterial unter der Nachweisgrenze lagen, werden im folgenden bei der Betrachtung von Summenwerten lediglich die TetraCB bis HeptaCB berücksichtigt (kohärente Datensätze).

Nach FIEDLER et al. (1995) liegen Vergleichsdaten für Chlorphenole, Chlorbenzole und polychlorierte Biphenyle (PCB) für Fichtennadeln aus Baden-Württemberg vor (LFU-BW 1994). Da

in diesem Untersuchungsprogramm aus der Stoffgruppe der polychlorierten Benzole und Phenole lediglich Daten für Hexachlorbenzol (HCB) und Pentachlorphenol (PCP) erhoben wurden, sind in Tab. 37 in Analogie zu FIEDLER et al. (1995) auch nur für diese Stoffe statistische Kenngrößen für die Fichtennadeln aus dem Großraum Biebesheim, die nach einjähriger Exposition beprobt wurden, zusammengestellt.

Tab. 37: Konzentrationen organischer Schadstoffe in Fichtennadeln (alle Angaben in $\mu\text{g kg}^{-1}$ Trockensubstanz; modifiziert nach FIEDLER et al. 1995)

	<i>HCB</i>	<i>PCP</i>	<i>PCB</i> (Σ tetra - hepta CB)
Raum Biebesheim (Stationen 1 - 24, Substrat: Einheitserde)			
Mittelwert	2,2	< 1,4	29,6
Standardabweichung	0,4		9,7
Median	2,3		29,6
Minimum	1,5		13,3
Maximum	2,8		53,7
<hr/>			
	<i>HCB</i>	<i>PCP</i>	<i>PCB</i>
Badenwürttemberg (LFU-BW 1994)			
Klonfichten (n = 30)	1,2 ± 0,3	3,9 ± 1,1	3,1 ± 1,6
Standortfichten (n = 12) - industrieller Ballungsraum	2,2 ± 0,5	8,3 ± 6,4	14,4 ± 6,8

FIEDLER et al. (1995) schreiben hierzu: In Baden-Württemberg wurden im industriellen Ballungsraum in den Standortfichten im Vergleich zum landesweiten Klonfichten-Meßnetz, das die Hintergrundbelastung ermitteln soll, im Mittel 2-3fach erhöhte Konzentrationen an HCB und PCP gefunden. Auch für PCB lagen die Konzentrationen etwa 4fach höher. Auffällig sind die hohen Gehalte an PCB. Die großen Standardabweichungen zeigen allerdings auch, daß innerhalb der Meßgebiete große Varianzen auftraten. Vergleicht man die HCB-Werte aus Hessen mit denen aus Baden-Württemberg, so zeigt sich, daß die Gehalte aus der Region Biebesheim deutlich höher liegen als die Konzentrationen, die als Hintergrundbelastungen in Baden-Württemberg ermittelt wurden. Die Biebesheimer-Werte sind vergleichbar denen der baden-württembergischen Ballungsgebiete. Die PCP-Gehalte aus dem Biomonitoring-Programm Biebesheim liegen dagegen wesentlich niedriger als die Hintergrundkonzentrationen in Baden-Württemberg.

In Tab. 38 sind für einige der PCB-DIN-Kongenere die statistischen Kenngrößen der im Raum Biebesheim exponierten Fichtennadeln zusammen mit Werten aus anderen Regionen aufgeführt.

Tab 38: Gehalte einiger PCB-Kongenere in Fichtennadeln ($\mu\text{g kg}^{-1}$ Trockensubstanz) - Vergleich der Werte aus dem Raum Biebesheim mit Werten aus Nordbayern und dem Raum Leipzig-Halle (modifiziert nach FIEDLER et al. 1995)

<i>Standort</i>	<i>PCB52</i>	<i>PCB101</i>	<i>PCB153</i>	<i>PCB138</i>	<i>PCB180</i>
Raum Biebesheim (Stationen 1 - 24, Substrat: Einheitserde, Probenahmetermin: März 1993)					
Mittelwert	1,69	2,09	1,64	1,28	1,27
Standardabweichung	0,56	0,76	0,40	0,32	0,47
Median	1,57	2,02	1,54	1,26	1,23
Minimum	0,93	0,99	1,06	0,81	0,47
Maximum	2,99	4,55	2,85	2,13	2,50
Referenzproben:					
Fürth/Odenwald	0,80	0,97	0,82	0,65	0,67
gefilterte Umgebungsluft	1,15	1,59	1,25	1,03	0,54
Nordbayern (REISCHL et al. 1990 und UMLAUF et al. 1990)					
Fichtelgebirge	0,4	0,6	3,4	n.a.	n.a.
Nürnberg	n.a.	2,6	n.a.	2,2	n.a.
Hof	0,19	0,47	n.a.	0,71	0,46
Raum Leipzig-Halle (UMLAUF et al. 1990)					
Rötha	0,41	0,85	n.a.	2,15	0,57
Lubast	0,40	0,53	n.a.	0,81	< 0,30
Friedersdorf	0,25	0,47	n.a.	1,10	0,16
Großkugel	0,3	0,61	n.a.	0,98	< 0,30
Rückmarsdorf	0,11	0,76	n.a.	0,50	0,25

n.a. = nicht analysiert

Die Fichtennadeln aus dem Raum Biebesheim weisen teilweise erheblich höhere PCB-Gehalte auf als die Nadelproben aus Nordbayern und dem Industriegebiet Leipzig-Halle. Nach FIEDLER et al. (1995) könnte dieser Unterschied auf unterschiedliche Fichtenpopulationen zurückzuführen sein bzw. analytisch bedingt sein (die PCB-Analytik ist bei weitem nicht so weit ausgereift wie die Dioxinanalytik). Der Vergleich der Kenngrößen des Großraumes Biebesheim mit den Werten der Referenzstandorte "Fürth/Odenwald" und "gefilterte Umgebungsluft" spricht allerdings für einen Einfluß des Pflanzenmaterials auf das Akkumulationsniveau.

Die Ergebnisse der Grünkohlexponate sind in Abb. 38 denen der zwei Fichtennadel-Probenahmen gegenübergestellt. Hiernach haben Grünkohl und Klonfichten während der sommerlichen Wachstumsperiode in vergleichbaren Maße PCB akkumuliert. Auch hier wird wie bei den PCDD/F ein Einfluß höherer Imissionen während der Wintermonate deutlich.

Der extrem große Schwankungsbereich in den Analyseergebnissen der Fichtennadeln, die im März 1993 geworben wurden, deutet auf große standörtliche Unterschiede hin. Die Akkumulationsraten der Fichtennadeln an den Referenzstandorten liegen dabei mit $17,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ Trockenmasse in Fürth/Odenwald bzw. $24,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ Trockenmasse in gefilterter Umgebungsluft im unteren Drittel des Meßwertkollektivs des Großraumes Biebesheim.

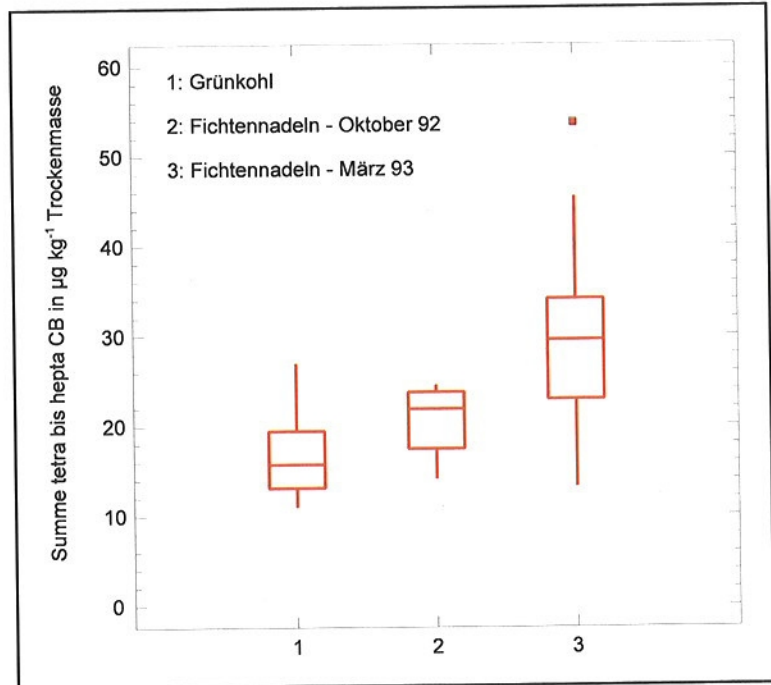


Abb. 38: Σ tetra bis hepta CB nach unterschiedlich langen Expositionszeiten

Der Vergleich der Analyseergebnisse der in Einheitserde exponierten Grünkohlpflanzen und Klonfichten mit denen die in Standorterde exponiert waren, zeigt keinen Hinweis auf erhöhte PCB-Translokationen aus dem Boden in die oberirdischen Pflanzenteile.

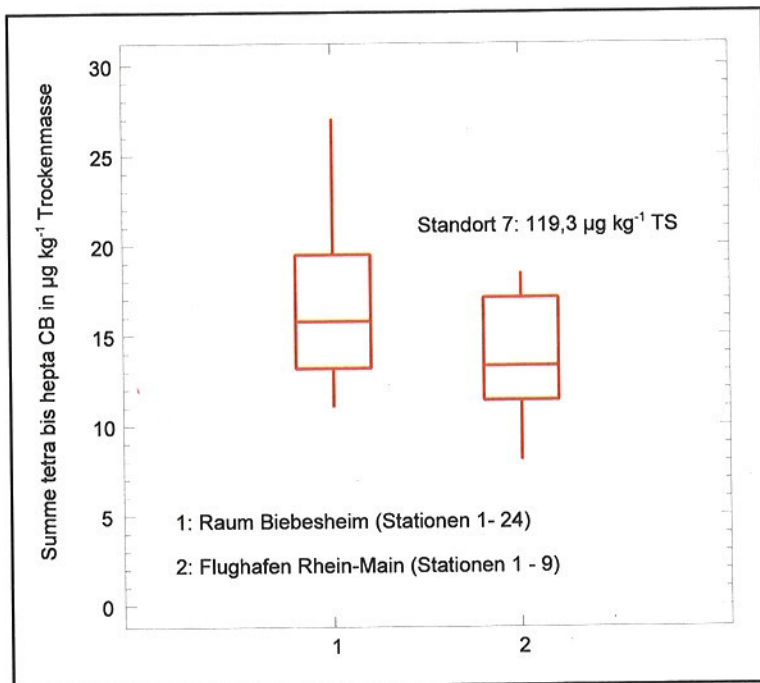


Abb. 39: Σ tetra bis hepta CB aus verschiedenen Untersuchungsgebieten

In Abb. 39 sind die Analysendaten der Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim denen aus dem Gebiet des Flughafen Rhein-Main gegenübergestellt. Der am Standort 7 im Flughafenbereich in unmittelbarer Nähe des Terminals (vgl. Kap. 8) gemessene Maximalwert (Summenwert tetra bis hepta CB) von $119,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ Trockenmasse ist wahrscheinlich auf PCB-Emissionen aus Hydraulikölen oder aus Fugenmassen zwischen Betonfertigteilen zurückzuführen. Streicht man diesen Einzelwert aus dem Flughafenkollektiv, so gleicht die Belastungssituation der des nördlicheren Teils des Untersuchungsgebietes um Biebesheim.

Die Ermittlung des hohen PCB-Einzelwertes in der Nähe des Terminals macht einen entscheidenden

Vorteil eines Biomonitoring-Programmes deutlich. Im Gegensatz zu Konzentrationsmessungen, die in der Regel auf bestimmte Einzelstoffe oder Stoffgruppen abzielt, wird durch den Einsatz von biologischen Akkumulationsindikatoren der gesamte Immissionskomplex durch eine entsprechende Laboranalytik zugänglich.

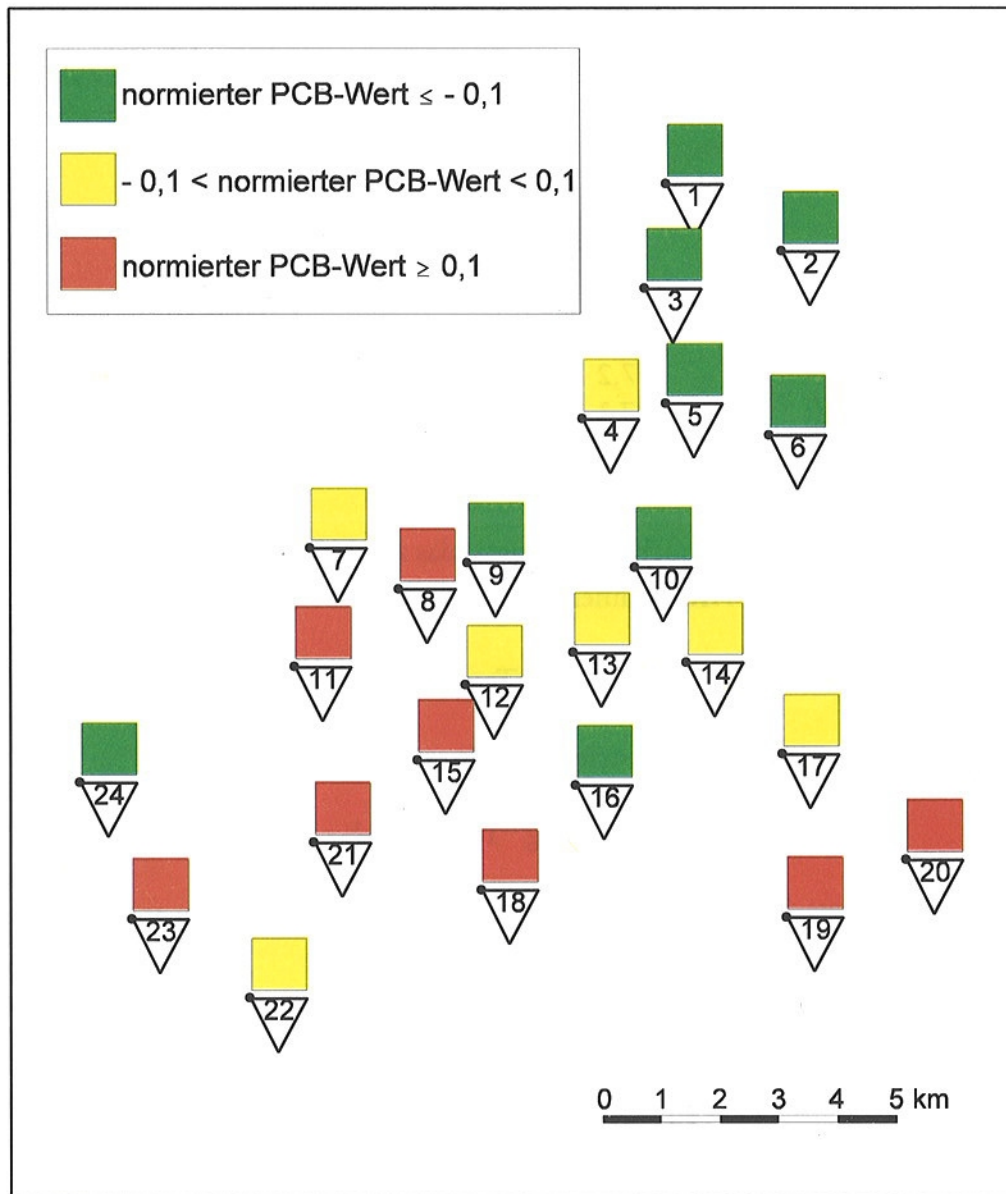


Abb. 40: Räumliches Muster der PCB-Belastung

Das in Abb. 40 auf der Grundlage der normierten Analysenwerte der im März 1993 geworbenen Fichtennadeln dargestellte räumliche Muster der PCB-Belastung zeigt eine ähnliche Struktur wie das räumlichen Muster der PCDD/F-Belastung (Abb. 36).

7.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Statistische Kenngrößen der Exponate aus dem Großraum Biebesheim sind nachstehend aufgeführt.

<i>alle Angaben in µg kg⁻¹ Trockenmasse</i>	<i>Fichtennadeln (Stationen 1 - 24, Substrat: Einheits- erde, Probenahmetermin: März 1993)</i>		<i>Grünkohl (Stationen 1 - 24; Substrat: Einheitserde)</i>	
	<i>PAK nach EPA</i>	<i>insgesamt</i>	<i>PAK nach EPA</i>	<i>insgesamt</i>
Mittelwert	117,0	165,3	233,3	308,6
Standardabweichung	95,9	103	84,8	93,5
Median	86,6	133,2	214,5	294,1
Minimum	62,5	94,6	137,9	193,9
Maximum	504,2	574,6	561,7	637,9
Fürth/Odenwald	77,2	111,9	329,9	417,8
gefilterte Umgebungsluft	107,3	171,1	253,2	335,3

LFU-BW (1994) führen für das Klonfichten-Meßnetz, das zur Ermittlung der Hintergrundbelastung in Baden-Württemberg dient, PAK-Summenwerte von

$$24 \pm 15 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Trockensubstanz}$$

und für Standortfichten aus einem industriellen Ballungsraum

$$239 \pm 125 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Trockensubstanz}$$

an. Die Analysenwerte aus dem Großraum Biebesheim liegen zwischen den angegebenen Bereichen für Baden-Württemberg.

Nach FIEDLER et al. (1995) können zur Beurteilung der PAK-Gehalte der Grünkohlproben aus dem Raum Biebesheim die Ergebnisse eines Biomonitoring-Programmes in Wittlich (Rheinland-Pfalz) herangezogen werden (FRANZARING et al. 1992). Dort wurde an zwölf Standorten Grünkohl mit einer Expositionsdauer von bis zu zwei Monaten als Monitoring-Spezies für die EPA-PAK verwendet. In Abb. 41 sind die Ergebnisse dieser Versuche denen aus dem Biomonitoring-Programm Biebesheim gegenübergestellt. Die sich abzeichnende etwas höhere Belastung des Großraumes Biebesheim läßt sich anhand des Kruskal-Wallis Testes absichern.

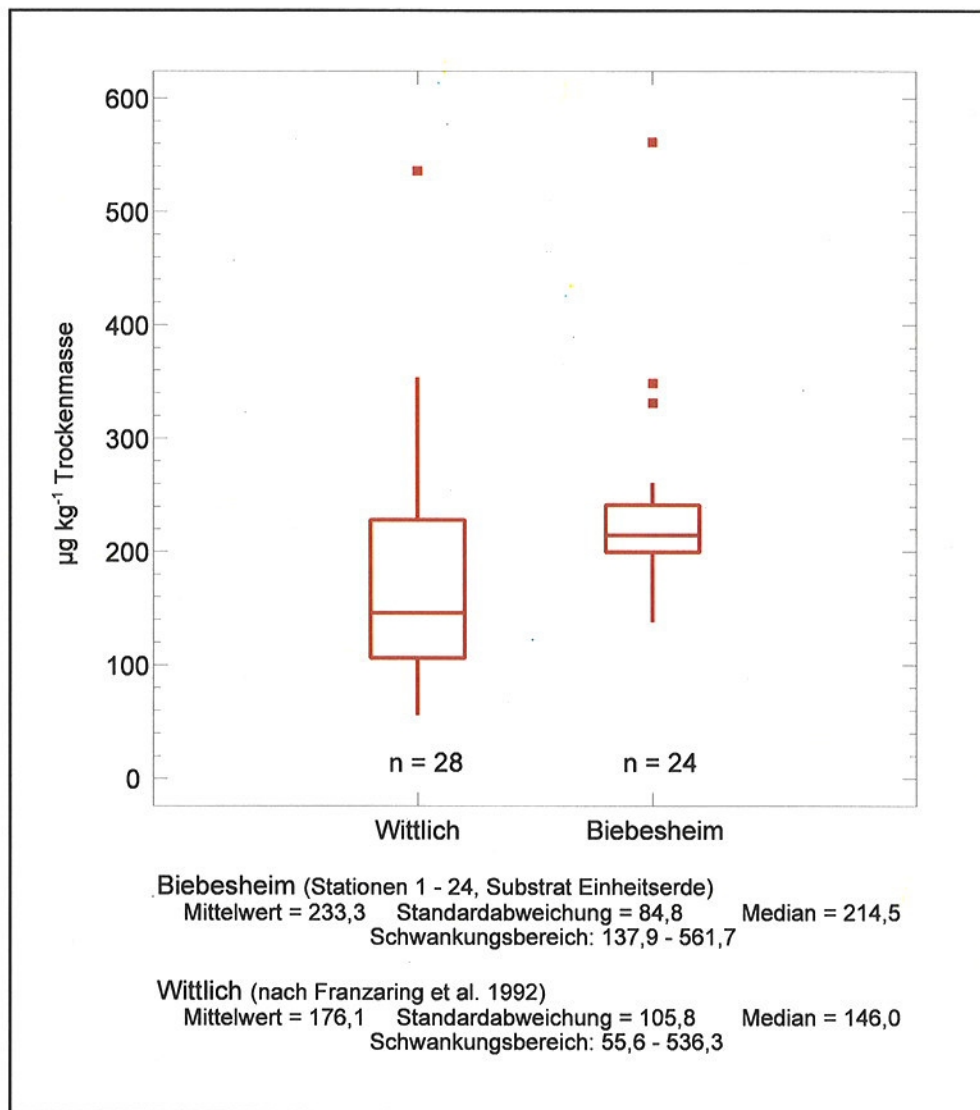


Abb. 41: PAK-Summe nach EPA in Grünkohlproben aus verschiedenen Untersuchungsgebieten

Der Vergleich der Analysenergebnisse der in Einheitserde exponierten Grünkohlpflanzen und Klonfichten mit denen die in Standorterde exponiert waren, zeigt keinen Hinweis auf erhöhte PAK-Translokationen aus dem Boden in die oberirdischen Pflanzenteile.

In Abb. 42 sind die Ergebnisse der Grünkohlexponate denen der zwei Fichtennadel-Probenahmen gegenübergestellt.

Die Grünkohlpflanzen haben danach während der sommerlichen Wachstumsperiode deutlich mehr PAK akkumuliert als die Klonfichten. Der Vergleich der Werte in den Nadeln, die im Oktober 1992 geworben wurden, mit den Werten in den Nadeln, die im März 1993 geworben wurden läßt keinen Rückschluß auf erhöhte Immissionen während der Wintermonate zu.

Auffällig sind die höheren Akkumulationsraten an den Standorten 18, 21 und 23 (Grünkohl) bzw. 21, 22 und 23 (Klonfichten).

In Abb. 43 sind die Ergebnisse der Grünkohllexponate aus dem Raum Biebesheim denen aus dem Monitoringprogramm auf dem Gelände des Flughafens Rhein-Main gegenübergestellt. Insgesamt gesehen ist auf dem Flughafen eine höhere Belastung mit PAK zu verzeichnen. Auffällig sind die hohen Werte an den Meßpunkten 6 und 7 in der Nähe des Terminals. Der hohe Wert von 507,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Trockenmasse am Referenzstandort Wißmar ist nicht zu erklären.

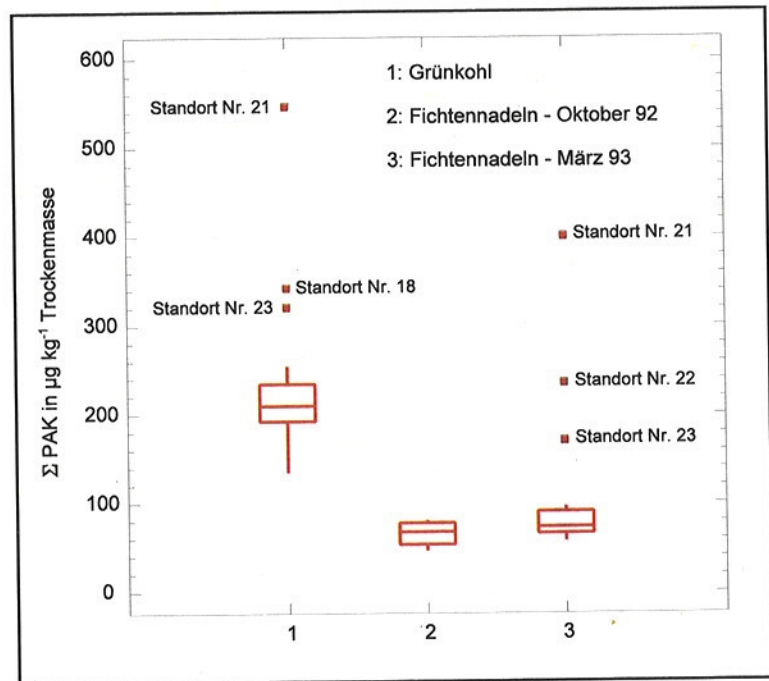


Abb. 42: PAK-Summe nach EPA nach unterschiedlich langen Expositionszeiten

(Die Berechnungen wurden mit kohärenten Datensätzen durchgeführt. Verwendet wurden die PAK nach EPA ab Phenanthren, vgl. Kap. 3.3.3.)

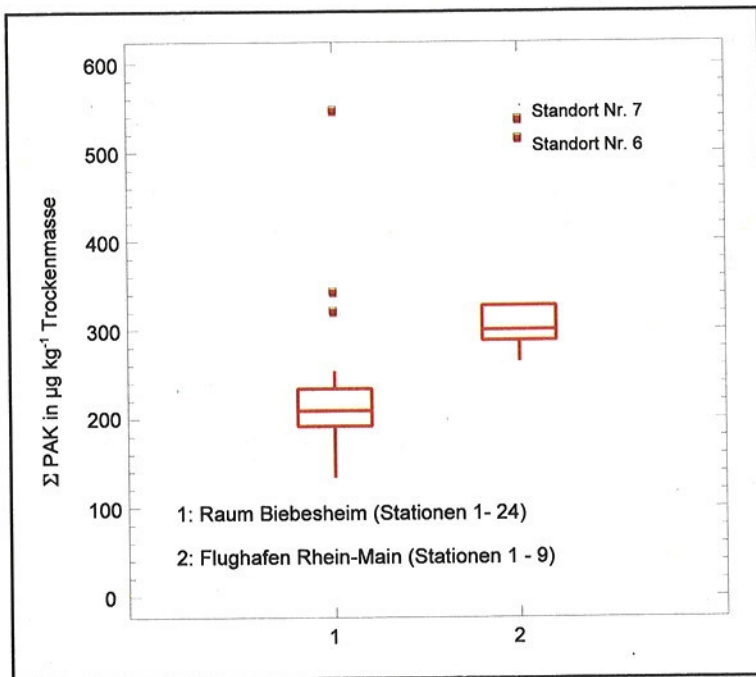


Abb. 43: PAK-Summe nach EPA aus verschiedenen Untersuchungsgebieten

(Die Berechnungen wurden mit kohärenten Datensätzen durchgeführt. Verwendet wurden die PAK nach EPA ab Phenanthren, vgl. Kap. 3.3.3.)

Das in Abb. 44 auf der Grundlage der normierten Analysenwerte der Grünkohllexponate und der im März 1993 erworbenen Fichtennadeln dargestellte räumliche Muster der PAK-Belastung zeigt wiederum die geringsten Belastungen im nördlichen Teil des Untersuchungsgebietes.

Im Gegensatz zu den PCDD/F und PCB differenzieren die Grünkohlproben stärker zwischen den Standorten.

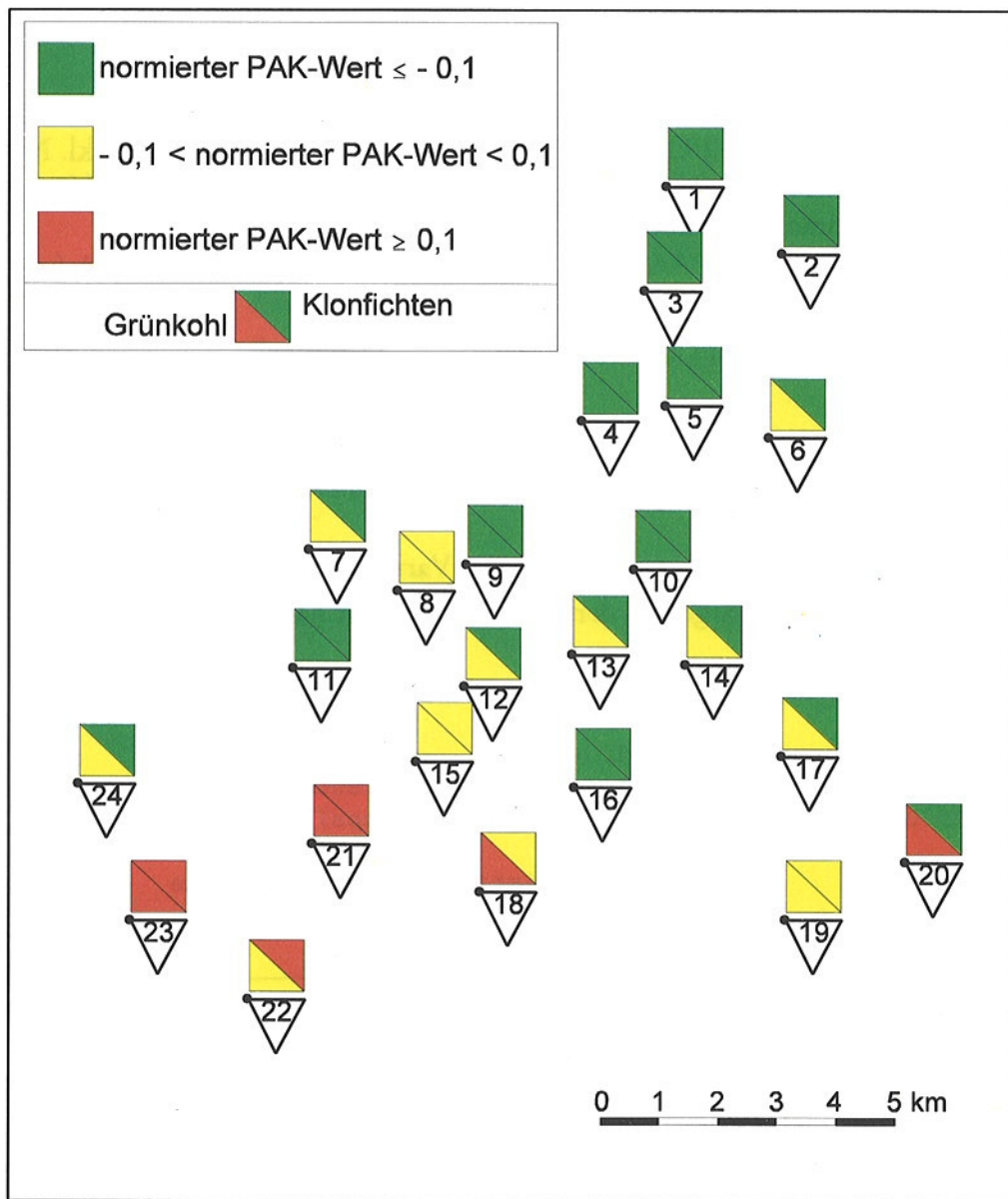


Abb. 44: Räumliches Muster der PAK-Belastung

7.4 Integrierende Analyse zur Ermittlung von räumlichen Konzentrationsunterschieden mit Summenparametern von PCDD/F, PCB und PAK

In den Kap. 7.1 bis 7.3 zeichneten sich anhand der Summenparameter - trotz insgesamt niedriger Konzentrationen - räumliche Konzentrationsverteilungsmuster ab. Die höchsten Konzentrationen lagen dabei stets im südlichen Teil des Untersuchungsgebietes. Während sich räumliche Muster für die PCDD/F und PCB anhand der Werte der Fichtennadeln, die über dem Winter exponiert waren, abzeichnen, scheint Grünkohl für die Stoffgruppe der PAK geeigneter zu sein, Belastungsunterschiede widerzuspiegeln. Um die Frage zu klären, ob generelle standörtliche Unterschiede in der Belastung mit organischen Verbindungen im Großraum Biebesheim sich abzeichnen wurde eine Clusteranalyse mit anschließender Diskriminanzanalyse unter Berücksichtigung der folgenden drei

Summenparameter als Variablen und biologischen Monitoren durchgeführt:

Klonfichten - Probenahme März 1993

Summenparameter für PCDD/F:

I-Toxizitätsäquivalente (inkl. NWG)

Summenparameter für PCB:

Summe der tetra bis hepta-chlorierten Biphenyle

Grünkohl - Probenahme November 1992

Summenparameter für PAK:

Summe der PAK nach EPA (vgl. Abb. 42)

Die Clusteranalyse erfolgte mit transformierten Werten für jeden einzelnen Summenparameter gemäß:

$$\text{normierter Wert} = \frac{\text{aktueller Wert} - \text{Mittelwert}}{\text{Standardabweichung}}$$

Auf diese Weise erhält man standardisierte Variablen mit dem Mittelwert 0 und der Standardabweichung 1. Das Ergebnis der Clusteranalyse ist nachstehend dargestellt.

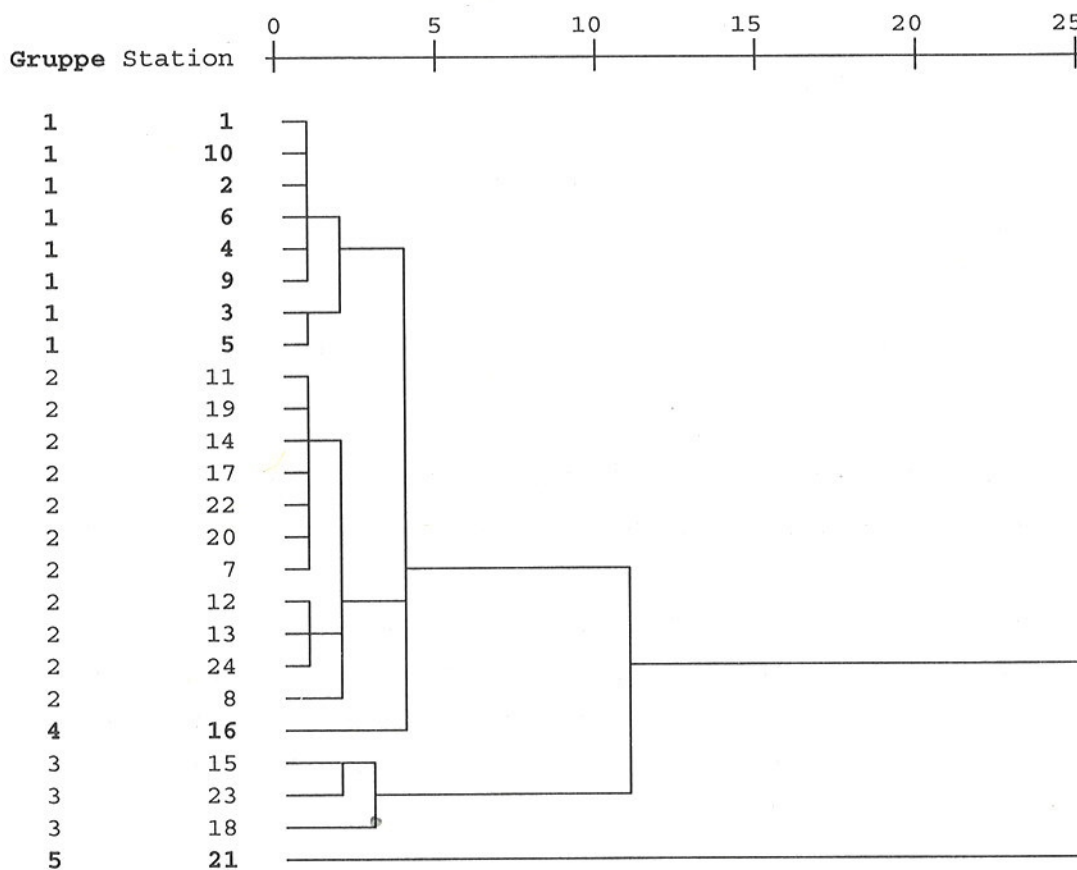
* * * * * H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S * * * * *

Squared Euclidean measure used.

Agglomeration Schedule using Average Linkage (Between Groups)

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)

Rescaled Distance Cluster Combine



* * * * * H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S * * * * *

Anhand des Dendogramms lassen sich fünf Gruppen unterscheiden. Mittels eines Unterbefehls im statistischen Programmablauf kann die Zugehörigkeit zu einzelnen Gruppen gespeichert werden. Die Diskriminanzanalyse gestattet es, diese Clusterzugehörigkeiten auf Signifikanz zu prüfen. Das bedeutet, daß die Diskriminanzanalyse zeigen soll, inwieweit es möglich ist, die Zugehörigkeit der einzelnen Standorte zu einer der fünf Gruppen zu erklären. Zu Einzelheiten vgl. z.B. BROSIUS (1989).

Im ersten Schritt der Diskriminanzanalyse wird die sog. Diskriminanzfunktion geschätzt, im zweiten die Klassifizierung der Fälle zu den analysierten Gruppen vorgenommen. Der erste Schritt ist der Schätzung einer Regressionsfunktion sehr ähnlich. Die zu schätzende Diskriminanzfunktion läßt sich allgemein folgendermaßen darstellen:

$$D = b_0 + b_1 \cdot X_1 + \dots + b_n \cdot X_n$$

Das Ergebnis der Diskriminanzanalyse für die o.a. fünf Gruppen mit den Variablen I-TEQ (in ng kg⁻¹ Trockenmasse Fichtennadeln), Σ tetra bis hepta CB (in µg kg⁻¹ Trockenmasse Fichtennadeln) und Σ PAK (in µg kg⁻¹ Trockenmasse Grünkohl) ist nachstehend zusammengefaßt.

* * * * * D I S C R I M I N A N T A N A L Y S I S * * * * *

Canonical Discriminant Functions

Fcn	Eigenvalue	Pct of Variance	Cum Pct	Canonical Corr	After Wilks' Fcn	Lambda	Chisquare	DF	Sig	
					:	0	.0101	87.273	12	.0000
1*	15.2359	83.38	83.38	.9687	:	1	.1643	34.316	6	.0000
2*	2.0224	11.07	94.45	.8180	:	2	.4965	13.301	2	.0013
3*	1.0139	5.55	100.00	.7095	:					

* marks the 3 canonical discriminant functions remaining in the analysis.

Unstandardized Canonical Discriminant Function Coefficients

	FUNC 1	FUNC 2	FUNC 3
FITEQ	4.013059	2.033013	-5.470523
FIPCB	.6685499E-01	.1359291	.1682147
GRPAK	.2282379E-01	-.2323178E-01	.8616940E-02
(constant)	-14.05777	-2.200796	2.422024

Canonical Discriminant Functions evaluated at Group Means (Group Centroids)

Group	FUNC 1	FUNC 2	FUNC 3	95% Confidence intervals (Func 1)	
1	-3.31552	-.83106	.26279	-4.0556999	-2.575348
2	.14249	.47124	.14030	-.4887298	.773718
3	4.95580	1.86579	.27441	3.7470951	6.164499
4	-1.14968	.32897	-4.26962	-3.2432169	.943850
5	11.23905	-4.46151	-.19914	9.1455145	13.332581

Percent of "grouped" cases correctly classified: 100.00%

* * * * *

Es resultieren drei Diskriminanzfunktionen mit unterschiedlicher Erklärungsgüte. Für die erste Diskriminanzfunktion ist der sog. Eigenwert (Eigenvalue) sehr groß, für die zweite und dritte Funktion dagegen relativ niedrig. Dies bedeutet, daß die Werte der zweiten und dritten Diskriminanzfunktion - im Vergleich zur ersten Funktion - zwischen den Gruppen nur relativ kleine Streuungen aufweisen, vergleicht man sie mit den Streuungen innerhalb der Gruppen. Die erste Diskriminanzfunktion erklärt dagegen 83,4% der Gesamtstreuung zwischen den fünf Gruppen., d.h., die Gruppen können bereits anhand der ersten Diskriminanzfunktion relativ sicher getrennt werden. Wilks' Lambda ist eine Maßzahl, mit der die Streuung der Funktionswerte innerhalb der Gruppen beurteilt werden können. Bei großen Werten (nahe 1) können kaum Unterschiede zwischen den Gruppen bestehen, bei kleinen Werten (nahe 0) dagegen ist die Gruppentrennung gut. Da Wilks' Lambda für Funktion 0 (Fcn 0), d.h. unter Berücksichtigung aller berechneten Diskriminanzfunktionen, 0,01 beträgt, kann davon ausgegangen werden, daß sich die Mittelwerte der fünf Gruppen systematisch unterscheiden.

Ein multiple-range-Test mit dem für jeden Standort berechneten Diskriminanzwert anhand der ersten Diskriminanzfunktion zeigt folgendes Ergebnis:

Gruppe	Standort	homogene Gruppen Spalte			
	Stationsnummer	1	2	3	4
1	1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10	★			
4	16	★	★		
2	7, 8, 11, 12, 13, 14, 17, 19, 20, 22, 24		★		
3	15, 18, 23			★	
5	21				★

Hiernach unterscheidet sich die Situation an den Standorten der Groß-Gruppe 1 signifikant von der an den Standorten der Groß-Gruppe 2. Die Situation am Standort 16 ist indifferent. Die Situation an den Stationen der Gruppen 3 und 5 unterscheidet sich signifikant von allen übrigen Standorten.

Die Diskriminanzfunktionen gestatten weiterhin eine Einordnung der Situation an den Referenzstandorten Fürth/Odenwald und gefilterte Umgebungsluft in die fünf Gruppen des Großraumes Biebesheim. So berechnet sich für Fürth anhand der ersten Diskriminanzfunktion ein Diskriminanzwert von 3,16 und für den Standort "gefilterte Umgebungsluft" ein Wert von -1,68. Vergleicht man diese Werte mit den 95%-Konfidenzintervallen der Gruppenmittelwerte für die erste Diskriminanzfunktion so läßt sich der Standort "gefilterte Umgebungsluft" der Gruppe 4 zuordnen, der Standort "Fürth im Odenwald" ist dagegen eher den relativ höher belasteten Standorten der Gruppe 3 zuzuordnen.

Das sich hieraus ergebende räumliche Muster der Konzentrationsverteilung mit organischen Verbindungen ist in Abb. 45 dargestellt. Hierbei wurden die der Gruppe 1 zugehörigen Stationen dem Niveau 1, die Stationen der Gruppe 2 dem Niveau 2 sowie die Stationen der Gruppe 3 und 5 dem Niveau 3 zugeordnet.

Es bestätigt sich das sich bereits in den Kap. 7.1 bis 7.3 abzeichnende Muster mit **abnehmenden "Belastungen" von Süd nach Nord**. Aufgrund der Häufigkeitsverteilung der Windrichtung an der Station Biebesheim des hessischen Luftmeßnetzes (siehe Abb. 37) sowie der Ausbreitungsrechnung für den Standort der Sonderabfallverbrennungsanlage der Hessischen Industriemüll GmbH (HIM) kann davon ausgegangen werden, daß die **"Belastungssituation" geprägt ist durch Antransport aus südlich des Untersuchungsgebietes gelegenen Belastungsschwerpunkten**. Die etwas geringere "Belastungssituation" an der Station 22 ist eventuell darauf zurückzuführen, daß dieser Standort aufgrund seiner Lage (etwas tiefergelegen hinter dem Rheindeich) nicht so frei anströmbar war.

Literatur

- Brosius, G. (1989): *SPSS/PC+ Advanced Statistics und Tables. Einführung und praktische Beispiele*. New York: McGraw-Hill.
- Feist, B., Niehus, B., Peklo, G., Popp, P. & Thuß, U. (1995): Vorkommen und Transfer von Dioxinen und Schwermetallen im Raum Merseburg, Lützen, Naumburg, Zeitz. *UFZ-Bericht* (Schriftenreihe des UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH)1.
- Fiedler, H., Gaßner, G., Lau, C. & Hutzinger, O. (1995): *Abschlußbericht zum Ökosystemaren Biomonitoring-Programm in der Region Biebesheim. Teil A* für das Hessische Ministerium für Umwelt, Energie und Bundesangelegenheiten. Bayreuth: Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie der Universität Bayreuth.
- Franzaring, J., Bierl, R. & Ruthsatz, B. (1992): Active biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using kale (*Brassica oleracea*) as a monitor-species. *Chemosphere* 25, 827-834.
- Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, Umweltbehörde (1993): *Untersuchungen zum Transfer von Dioxinen und Furanen. Ergebnisse von Parallelbestimmungen im Boden, Staubniederschlag und Gras sowie in Lebensmitteln tierischer und pflanzlicher Herkunft im Hamburger Südosten*.
- Hagenmaier, H. (1989): Polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane - Bestandsaufnahme und Handlungsbedarf. in: Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.): *Halogenierte organische Verbindungen in der Umwelt*. Düsseldorf: VDI Berichte 745, 939-978.
- LfU-BW (1994): *Signale aus der Natur. 10 Jahre Ökologisches Wirkungskataster Baden-Württemberg*. Karlsruhe: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- Reischl, A., Reissinger, M., Thoma, H. & Hutzinger, O. (1989): Accumulation of organic air constituents by plant surfaces. Part IV. Plant surfaces: A sampling system for atmospheric polychlorodibenzo-p-dioxin (PCDD) and polychlorodibenzofuran (PCDF). *Chemosphere* 18, 561-568.
- Reischl, A., Zech, W., Reissinger, M., Lenoir, D., Schramm, K.-W. & Hutzinger, O. (1990): Distribution of chlorinated aromatics in leaves, needles and two soils from the Fichtelgebirge (NE-Bavaria), FRG. in: Hutzinger, O. & Fiedler, H. (Hrsg.): *Organohalogen Compounds 4: Dioxin '90 - EPRI-Seminar*. Bayreuth: ECO-Informa Press, 223-228.

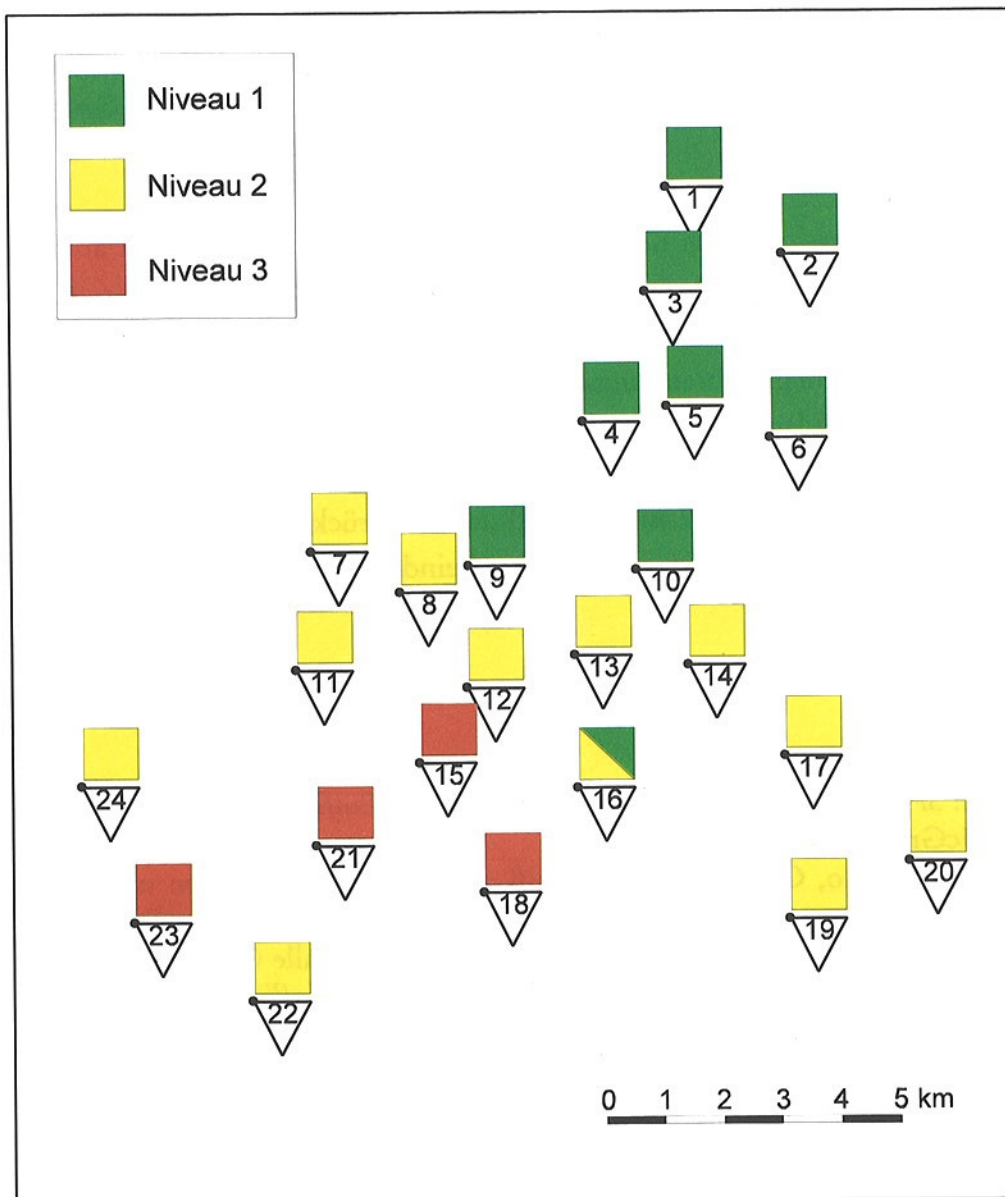


Abb. 45: Räumliches Muster der Konzentrationsverteilung mit organischen Verbindungen

Umlauf, G., Reischl, A., McLachlan, M., Reissinger, M., Hutzinger, O., Martinetz, D., Weißflog, L. & Wenzel, K. (1990): Levels of chlororganics and PAHs in the former GDR. in: Hutzinger, O. & Fiedler, H. (Hrsg.): *Organohalogen Compounds 4: Dioxin '90 - EPRI-Seminar*. Bayreuth: ECO-Infirma Press, 237-242.

Umweltbundesamt (1994): *Daten zur Umwelt 1992/93*. Berlin: Schmidt.

Weiss, P. & Riss, A. (1992): Bodenuntersuchung von Grünland- und Waldböden im Raum Linz auf Schwermetalle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe. in: Weiss, P., Riss, A. & Trimbacher, C.: *Schadstoffe im Raum Linz*. Wien: Umweltbundesamt - Monographien Band 20, Teil B.