

Kiefernadeln als Biomonitoringsystem für den regionalen und globalen Maßstab

2. Immissionsmuster und Bioverfügbarkeit luftgetragener organischer Schadstoffe in den Regionen Mendoza und Leipzig-Halle

WENZEL, K.-D., WEISSFLOG, L., PULIAFITO, E., SCHÜÜRMAN, G.

1. Einleitung

Die Verteilung luftgetragener Schadstoffe zwischen äußerer Nadel (Wachsschicht) und innerer Nadel ist ein wichtiger Schritt im Bioakkumulationsprozeß dieser Pflanzen. Laborexperimente an isolierten Kutikulas von Koniferennadeln haben gezeigt, daß für eine gegebene Pflanzenspezies die Bioakkumulation organischer Schadstoffe im inneren Pflanzenteil und das daraus resultierende phytotoxische Potential im wesentlichen durch das physikochemische Profil der Schadstoffe bestimmt wird (SCHREIBER, SCHÖNHERR). Die Analyse der durch die Vegetation aufgenommenen organischen Fremdstoffe führt zu Meßdaten, die eine Identifizierung und Charakterisierung der Immissionsmuster dieser Schadstoffe im regionalen und subkontinentalen Maßstab ermöglichen (CALAMARI et al.; SCHÜÜRMAN et al.; WENZEL et al. eingereicht 1996). Zur Einschätzung der Bioverfügbarkeit dieser Substanzen werden die organischen Schadstoffe in den beiden durch ein Extraktionsverfahren getrennten Nadelbestandteilen Wachsschicht und innere Nadel separat bestimmt. Die Meßwerte lassen eine Aussage über den bioverfügbaren Anteil der anthropogenen Schadstoffe zu und erlauben somit Rückschlüsse auf ihr phytotoxisches Potential (REISCHL et al.; WENZEL et al. 1994). Vergleiche von Untersuchungsergebnissen in klimatisch unterschiedlichen Gebieten wie den beiden Regionen Mendoza in Argentinien (semiarides Klima, durchschnittliche Luftfeuchtigkeit ca. 35 %) und Leipzig-Halle (gemäßigtes Klima, durchschnittliche Luftfeuchtigkeit ca. 70 %) führen zu der Möglichkeit, den Einfluß auch klimatischer Faktoren auf die Verteilung der organischen Schadstoffe zwischen innerer Nadel und Wachsschicht zu berücksichtigen.

2. Material & Methoden

2.1 Probennahme

Die geographische Lage der Standorte der beiden Biomonitoringgebiete in Argentinien und Deutschland ist aus Abb. 1 des Posters Weißflog et al. zu entnehmen. Dort ist auch die Probennahme ausführlich beschrieben. In Deutschland wurden 20 Meßstandorte in der Region Leipzig-Halle, die Teil eines 40 Standorte umfassenden Biomonitoringnetzes zum Studium der Immissionsmuster von Schwermetallen und organischen Schadstoffen (WENZEL et al. 1994; SCHÜÜRMAN et al.) sind, und ein Referenzstandort im Nordosten Deutschlands nahe Serrahn im

Zeitraum Januar/Februar 1993 beprobt. In Argentinien erfolgte die Probennahme in den Monaten April/Mai 1994. Für die Biomonitoringuntersuchungen wurden zweijährige Kiefernadeln verwendet. Die Bestimmung des Wassergehaltes der Nadeln erfolgte anhand der Trocknung von Vergleichsproben bei 85°C. Der Wassergehalt der Kiefernadeln aus der Region Leipzig-Halle lag zwischen 56 und 60 %, während die argentinischen Nadeln aus der Region Mendoza einen Wassergehalt von nur 38 bis 51 % besaßen. Nach der Probennahme wurden die Nadeln während des Transportes gekühlt und bei -20°C bis zur weiteren Aufarbeitung in Leipzig eingefroren.

2.2 Probenaufarbeitung

Für die getrennte Bestimmung der ausgewählten organischen Fremdstoffe in der Wachsschicht und in der inneren Nadel (siehe Tab. 1) wurden die Kiefernadeln nach folgendem Schema aufgearbeitet: 10 g Kiefernadeln wurden nach Zusatz eines internen Standards für 10 min. mit 100 ml Dichlormethan im Ultraschallbad extrahiert und anschließend filtriert. Im Filterrückstand verblieben die innere Nadel und die in der Wachsschicht der Nadel akkumulierten Flugstaubpartikel der durchschnittlichen Größe von 1-10 µm (WEISSFLOG et al.). Die Flugstaubmenge wurde gravimetrisch bestimmt. Die gefilterte Lösung enthielt die Wachsschichtkontaminanten. Das Clean-up der Wachsschicht wurde in WENZEL et al. 1993 beschrieben. Eine Aufarbeitung der inneren Nadel erfolgte nach einem neuen Verfahren in zwei aufeinanderfolgenden Extraktionsschritten (WENZEL et al. 1995), um die Wiederfindungsrate insbesondere an PAHs zu verbessern. Die Bestimmung der Schadstoffgehalte wurde gaschromatographisch (GC 5890 mit dem massenselektiven Detektor MSD 5970 der Fa. Hewlett Packard) durchgeführt. Die Wiederfindungsraten lagen zwischen 88 und 96 % für die chlorierten Substanzen sowie 60 und 80 % für die PAHs mit Nachweisgrenzen zwischen 70 pg/g Trockengewicht (TG) für p,p'-DDE und 400 pg/g TG für Benzo(a)pyren. Die relative Standardabweichung variierte für alle Proben zwischen 5 und 30 %.

3. Ergebnisse

Es wurden die Nadelkonzentrationen von 18 persistenten organischen Schadstoffen in Probenmaterial der Region Mendoza und der Region Leipzig-Halle analysiert (Tab. 1). Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

- Die sehr hohen Konzentrationen an p,p'-DDT, p,p'-DDE und HCH-Isomeren im Stadtzentrum von Mendoza, die um ein bis zwei Zehnerpotenzen höher lagen als an vergleichbaren Standorten in der Region Leipzig-Halle, geben eindeutige Hinweise auf existierende anthropogene Schadstoffquellen (z.B. Neueinträge durch Verwendung der Insektizide p,p'-DDT und g-HCH (Lindan) in innerstädtischen Parkanlagen).
Außerdem wurden in der Stadt Mendoza PAH-Konzentrationen in den Kiefernadeln gemessen, die um etwa eine halbe Zehnerpotenz über den höchsten in der Region Leipzig-Halle gemessenen Werten lagen. Diese hohen PAH-Werte werden vor allem auf Autoabgase als Schadstoffquelle zurückzuführen sein, da sie mit den ebenfalls stark erhöhten Pb-Werten korrelieren (in Mendoza wird überwiegend mit verbleitem Benzin gefahren).
- Vergleiche zwischen beiden Regionen anhand von Hintergrundmessungen an unbelasteten Referenzstandorten machen deutlich, daß das Konzentrationsniveau für alle analysierten or

Tab 1. Konzentrationsbereiche organischer Schadstoffe [ng/g Trockengewicht] in Kiefernnadeln (*Pinus sylvestris* L.)

Substanz	Argentinien 1994		Deutschland 1992	
	Groß-Mendoza	Referenzorte	Leipzig-Halle	Referenzorte
a-HCH	27 - 987	11 - 18	9,5 - 17	13
b-HCH	44 - 1041	17 - 21	3,3 - 7,2	3,0
g-HCH	19 - 482	6,0 - 28	6,0 - 12	8,4
p,p'-DDT	5,0 - 482	1,0 - 3,0	2,0 - 7,8	2,1
p,p'-DDE	2,0 - 26	3,0 - 19	2,9 - 6,8	2,4
p,p'-DDD	0,3 - 7,0	0,6 - 0,7	0,5 - 2,8	1,2
4-Chlorbenz. ^a	0,3 - 0,9	0,5 - 0,6	0,6 - 2,4	2,1
6-Chlorbenz. ^b	0,6 - 1,7	0,9 - 1,3	3,5 - 6,1	4,1
PCB 28 ^c	0,2 - 0,7	0,8 - 1,5	0,4 - 0,9	0,5
PCB 52	0,3 - 1,2	n. d. - 0,2	0,3 - 0,5	0,4
PCB 101	0,8 - 2,7	0,3 - 0,9	0,4 - 0,9	0,6
PCB 138	n. d. - 5,9	n. d. - 0,3	0,7 - 1,3	0,8
PCB 153	0,5 - 2,0	n. d. - 0,1	0,3 - 0,5	0,4
Phenathren	114 - 2593	81 - 86	117 - 570	181
Anthracen	2,5 - 158	4,5 - 8,2	3,7 - 34	5,7
Fluoranthren	25 - 654	18 - 35	44 - 390	31
Pyren	65 - 992	8,6 - 198	31 - 263	22
Benzo(a)pyren	0,6 - 2,1	0,7 - 5,5	0,5 - 4,9	5,0

^a Tetrachlorbenzen ^b Hexachlorbenzen ^c Nomenklatur der PCB's nach Ballschmiter; PCB 28 (2, 4, 4'), PCB 52 (2, 2', 5, 5'), PCB 101 (2, 2', 4, 5, 5'), PCB 138 (2, 2', 3, 4, 4', 5), PCB 153 (2, 2', 4, 4', 5, 5')

Tab. 2. Flugstaubmenge (mg/10 g Nadelmaterial) und Wassergehalt (%) von ein- und zweijährigen Kiefernnadeln

Parameter	Argentinien Region Mendoza		Deutschland Region Leipzig-Halle		
	Stadtpark	RF ¹	Stadtrand (Leipzig)	regional	RF ¹
<i>Staubschichtmenge auf</i>					
einjährigen Nadeln	68 - 106	8 - 12	7 - 12	3 - 7	3
zweijährige Nadeln	215 - 244	28 - 30	19 - 28	5 - 12	5
<i>Wassergehalt in</i>					
einjährigen Nadeln	48 - 50	46 - 47	55 - 60	55 - 60	51
zweijährige Nadeln	39 - 41	38 - 41	52 - 58	52 - 58	48

¹ Referenzstandorte

Tab. 3. Physikochemische Eigenschaften der Testsubstanzen³

Substanz	MW [Dalton]	log K_{ow}	H [Pa m ³ /mol]	MV [Å ³]	D_{eff} [Å]	S_w [mol/m ³]
<i>p, p'</i> -DDT	354,0	6,00	6	219,4	9,0	$5,6 \cdot 10^{-6}$
<i>p, p'</i> -DDE	319,0	5,70	34	200,7	8,8	$2,5 \cdot 10^{-5}$
α -HCH	290,8	3,89	1,1	159,9	8,1	$5,2 \cdot 10^{-3}$
γ -HCH	290,8	3,85	0,1	160,0	7,8	$2,1 \cdot 10^{-2}$

³ Die Werte sind Wenzel et al. 1994 entnommen.

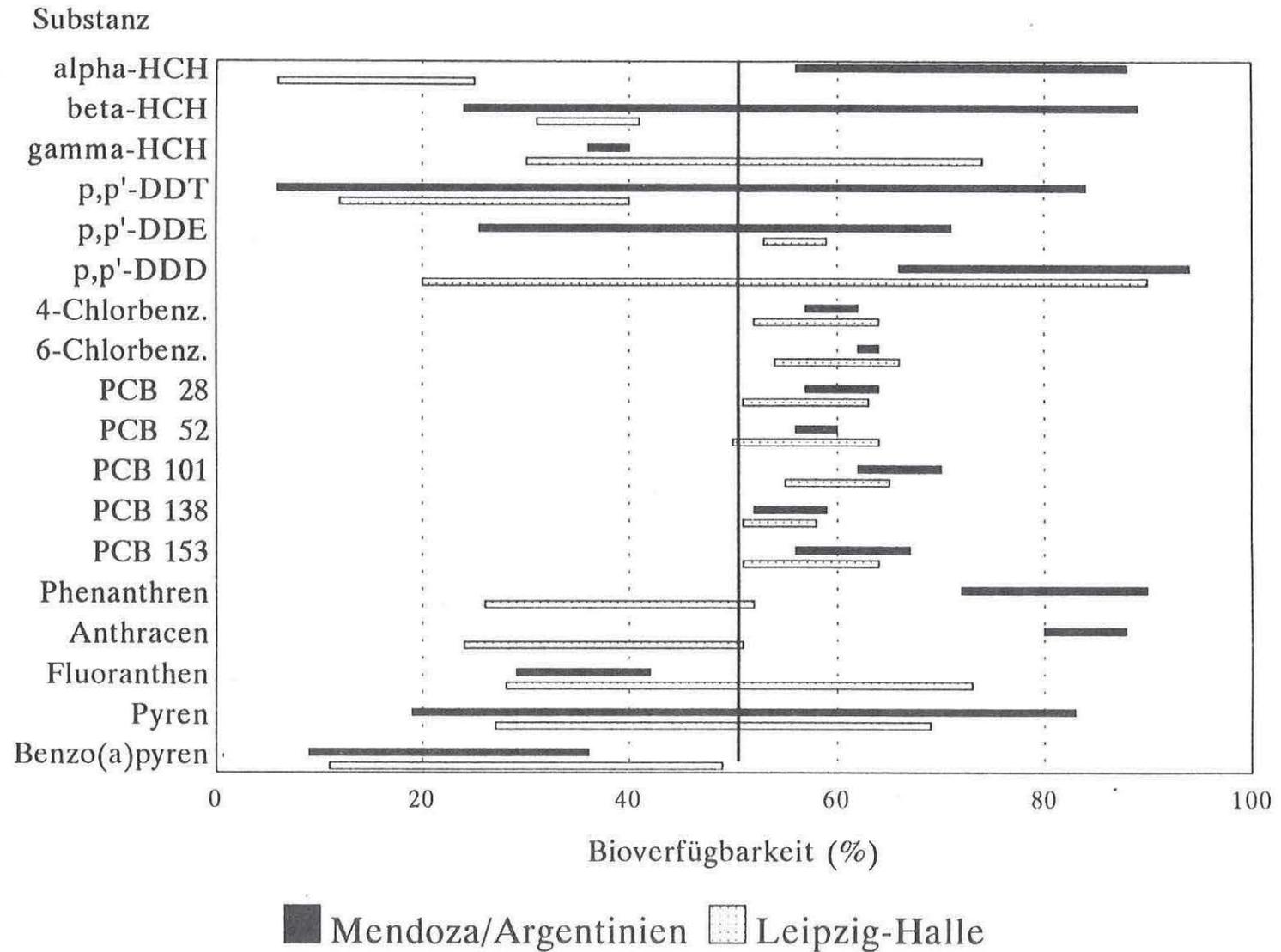


Fig.1: Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe in Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) in klimatisch unterschiedlichen Regionen

ganischen Substanzen innerhalb einer Größenordnung liegt. Dies bestätigt prinzipiell die globale Verbreitung dieser anthropogenen persistenten organischen Schadstoffe.

- In der Region Leipzig-Halle wurden gegenüber der Region Mendoza 3- bis 5fach höhere Werte für das ökotoxikologisch interessante Hexachlorbenzen gemessen. Diese höheren Werte sind typisch für Regionen mit einem hohen industriellen Entwicklungsstand.

Aus der Bestimmung der bioverfügbaren Anteile der organischen Schadstoffe in den Kiefernna-deln (Abb. 1) ließen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- Die separate Analyse der Schadstoffkonzentrationen in den beiden Nadelfraktionen Wachsschicht und innere Nadel ergab zum Teil unterschiedliche Verteilungsmuster für Substanzen mit ähnlichen physikochemischen Eigenschaften (siehe Tab. 3).
- Die Verteilung von α - und γ -HCH zwischen den beiden Nadelfraktionen unterscheidet sich an deutschen und argentinischen Standorten grundlegend voneinander. Die bioverfügbaren Anteile an α -HCH liegen an den argentinischen Standorten im Bereich von 55-90 %, während hier γ -HCH (Lindan) bevorzugt in der Wachsschicht lokalisiert ist. In der Region Leipzig-Halle sind dagegen nur etwa 6-24 % des α -HCH in der inneren Nadel deponiert und somit bioverfügbar, während durchschnittlich mehr als 50 % des γ -HCH in der inneren Nadel vorliegen.
- Ähnliche Verhältnisse wie bei α - und γ -HCH treffen auch auf p,p'-DDT, p,p'-DDE und die PAHs Phenanthren, Anthracen und Fluoranthen zu (siehe Abb. 1). Als mögliche Ursache für die unterschiedliche Schadstoffverteilung der genannten Substanzen in den Kiefernna-deln beider Regionen könnten u. a. bestehende klimatische Unterschiede zwischen beiden Re-gionen mit z.B. daraus resultierendem unterschiedlichen Wassergehalt der Nadeln (Tab. 2) an-gesehen werden. Des weiteren sind die unterschiedliche Art der Deposition (extrem hohe Werte für Flugstaub in der argentinischen Region Mendoza, Tab. 2) und größere Differenzen im atmosphärischen Milieu (Ozongehalt, Strahlungsintensität) als mögliche Einflußfaktoren zu berücksichtigen.

4. Schlußfolgerungen

- Die im Zentrum der Stadt Mendoza gemessenen hohen Konzentrationen deuten für eine Anzahl organischer luftgetragener Schadstoffe auf bestehende anthropogene Einträge hin (Insektizide, Autoabgase).
- An Referenzstandorten ergab die Bestimmung der Gehalte an p,p'-DDT, p,p'-DDE, HCH-Isomeren, Hexachlorbenzen, PCBs und PAHs für beide Regionen Schadstoffwerte, die sich um weniger als Faktor 10 voneinander unterschieden. Dies spiegelt bei allen spezifi-schen Differenzen die globale Verteilung der analysierten anthropogenen Schadstoffe in der Vegetation wider.
- Die erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, daß Aufnahme und Verteilung luftgetragener organischer Schadstoffe in der Vegetation zwar in höherem Maße von der Pflanzenspezies

und den physikochemischen Eigenschaften dieser Substanzen abhängen, aber auch von klimatischen Faktoren beeinflusst werden können.

Danksagung

Ein Großteil der Forschungsarbeit war Bestandteil einer argentinisch-deutschen Regierungsvereinbarung über Zusammenarbeit in Forschung und Technologie und wurde durch das internationale Büro der GKSS, die CONICET und die SECyT (Projekt ENV 15) gefördert.

Autoren

Gerrit SCHÜÜRMAN, Ludwig WEISSFLOG, Klaus-Dieter WENZEL

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Chemische Ökotoxikologie
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Enrique PULIAFITO

Universidad de Mendoza
Instituto para es Estudios del Medio Ambiente
Av. Boulonge Sur Mer 665
5500 Mendoza

Literatur

CALAMARI, D.; TREMOLADA, P. X.; Di GUARDO, A.; VIGHI, M.: Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe: Fingerprint for the past and recent use. *Environ. Sci. Technol.* 28/1994, S. 429-434.

REISCHL, A.; REISSINGER, M.; HUTZINGER, O.: Occurrence and distribution of organic micropollutants in conifer needles. *Chemosphere* 16/1987, S. 2647-2652.

SCHREIBER, L.; SCHÖNHERR, J.: Uptake of organic chemicals in conifer needles: Surface adsorption and permeability of cuticles. *Environ. Sci. Technol.* 26/1992, S. 153-159.

SCHÜÜRMAN, G.; WENZEL, K.-D.; WEISSFLOG, L.: Exposition und Bioverfügbarkeit mittelflüchtiger Organika in der Umgebung von Leipzig. In: ALEF, K.; FIEDLER, H.; HUTZINGER, O. (Hrsg.): *Ecoinforma '94*, Bd. 5, Umweltbundesamt Wien 1994, pp. 183-200.

WEISSFLOG, L.; ROLLE, W.; WENZEL, K.-D.; KÜHNE, R.; SCHÜÜRMAN, G.: Ökologische Situation der Region Leipzig-Halle. II. Modellierung der Partikelgröße der Flugstäube. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6/1994, S. 135-138.

WENZEL, K.-D.; MOTHES, B.; WEISSFLOG, L.; SCHÜÜRMAN, G.: Bioavailability of airborne organochloro xenobiotics to conifers. Fresenius Environ. Bull. 3/1994, S. 734-739.

WENZEL, K.-D.; KÜHNE, R.; WEISSFLOG, L.; SCHÜÜRMAN, G.: Uptake of Airborne Semivolatile Organochloro Compounds in Pine Needles. In: FLOUSEK, J.; ROBERTS, G. C. S. (Eds.): Proceedings International Conference „Mountain National Parks and Biosphere Reserves: Monitoring and Management“. Spindleruv Mlyn (Czech Republic) 20.-23.9.1993, Vrchlabi 1995.

WENZEL, K.-D.; PALADINI, E.; GANTUZ, M.; PULIAFITO, J. L.; GUERREIRO, P.; WEISSFLOG, L.; SCHÜÜRMAN, G.: Immission patterns of airborne pollutants in Argentina and Germany. II. Semivolatile organic compounds. Chemosphere, (submitted 1996).

Nr. 3/1997

Regionalökologie

Tagungsbericht und wissenschaftliche
Beiträge des Deutsch-Argentinischen
Workshops
Mendoza - Argentinien

Brigitte Großer (Hrsg.)