



# UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

UFZ - Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Nr. 14/1997

Dissertation

---

**Untersuchungen zum Eintrag  
von Polycyclischen aromatischen  
Kohlenwasserstoffen (PAK)  
über den Luftpfad in ländlichen  
Gebieten des Raumes Halle/Saale**

---

Katja Schäfer<sup>†</sup>

ISSN 0948-9452

## **Nachruf für Frau Dr. Katja Schäfer**

Am 31. August 1997 verstarb unsere Mitarbeiterin, Frau Dr. Katja Schäfer, völlig unerwartet im Alter von 32 Jahren in ihrem Elternhaus in Remscheid-Lennep.

Katja Schäfer studierte an der Universität Heidelberg Chemie. Danach begann sie im Februar 1994 ihre Tätigkeit als Doktorandin in der Sektion Bodenforschung des Umweltforschungszentrums in Bad Lauchstädt. Sie arbeitete mit Engagement an ihrer Dissertation, die sie an der chemischen Fakultät der Universität Heidelberg am 24. Juni diesen Jahres erfolgreich mit der Promotionsprüfung abschließen konnte. Die Ergebnisse ihrer Arbeit haben hohen Neuheitswert und finden große Anerkennung.

Durch ihr besonderes Interesse an Kunst, Kultur und Landschaft in den neuen Bundesländern sowie durch ihr offenes Wesen fand sie Bestätigung und Akzeptanz in ihrem neuen Arbeitskreis.

Katja Schäfer hat nicht nur zielstrebig an ihrer Dissertation gearbeitet, sondern hat sich als Sprecherin der Doktoranden des Umweltforschungszentrums sowie als Mitglied des Betriebsrates für die Belange der Doktoranden eingesetzt. Dank ihres Engagements entwickelte sich ein Zusammengehörigkeitsgefühl zwischen den Doktoranden der verschiedenen Sektionen. Dadurch wurde es einfacher, Probleme gemeinsam anzugehen.

Für ihre Freunde hatte Katja immer ein offenes Ohr. Durch ihren Optimismus, ihre scheinbar unerschöpfliche Energie und ihr aufmunterndes Wesen half sie mit, schwierige Situationen sowohl im beruflichen wie auch im persönlichen Bereich zu meistern.

Für ihre Freunde und Kollegen ist ihr Tod unfassbar.

Wir verlieren eine menschlich und fachlich von allen geschätzte Freundin und Mitarbeiterin und werden ihr Andenken stets in Ehren halten.

**INAUGURAL - DISSERTATION**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom - Chemikerin Katja Schäfer

aus Remscheid

Tag der mündlichen Prüfung: 24.6.1997

**Untersuchungen zum Eintrag von Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) über den Luftpfad in ländlichen Gebieten des Raumes Halle/Saale**

Gutachter: Prof. Dr. Klaus Ebert  
Prof. Dr. Eckhard Dinjus

## Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von 1994 bis 1997 am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Bodenforschung, in Bad Lauchstädt angefertigt und ich bedanke mich für die Möglichkeit, daß ich diese Arbeit dort durchführen konnte.

Bei Herrn Prof. Dr. Ebert möchte ich mich für die wissenschaftliche Betreuung dieser Dissertation bedanken. Außerdem danke ich ihm für seine fachlichen Anregungen, seine Unterstützung im Laufe der Arbeit und die Begutachtung der Arbeit

Mein herzlicher Dank gilt Frau Dr. Schulz für die Überlassung dieses interessanten Themas sowie ihre stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Darüberhinaus erleichterte mir ihre freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe den Start im anfangs für mich doch sehr fremden Sachsen-Anhalt.

Herrn Prof. Dr. Körschens als Leiter der Sektion Bodenforschung möchte ich für die Aufnahme in der Sektion danken sowie für die großzügige Unterstützung bei der Teilnahme an internationalen Konferenzen und Exkursionen.

Herrn Prof. Dr. Dinius danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Sektion Bodenforschung möchte ich für die gemeinsame Zeit danken. Die fachlichen Diskussionen sowie Hilfe bei konkreten apparativen Problemen trugen sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Mein besonderer Dank gilt dabei allen Mitarbeiterinnen der Arbeitsgruppe Bodenchemie für die gewährte Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima.

Den Mitarbeiterinnen der Vegetationsstation danke ich für die praktische Hilfe bei der Pflanzenanzucht.

Herrn Dr. Dürbeck und Herrn Niehaus vom Institut für Angewandte Physikalische Chemie im Forschungszentrum Jülich danke ich für die Möglichkeit, mich in Jülich in die Immissionskonzentrationsmeßmethodik einzuarbeiten.

Ursula Schmitz, Svenje Mehlert, Eva Ritzkowski, Martin Brändle und Karsten Kalbitz möchte ich für die gemeinsame Zeit am UFZ sowie alle praktischen und seelischen Hilfestellungen im Verlauf der Arbeit recht herzlich danken. Claudia Konrad danke ich für ihre Bereitschaft, mich jederzeit in Heidelberg in ihre Wohnung aufzunehmen. Hartmut Malinka danke ich für die Hilfe bei den Korrekturen.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie, die immer für mich da war, ganz herzlich bedanken

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Kenntnisstand</b> .....	3
2.1 PAK-Immissionkonzentrationsmessungen .....	3
2.2 PAK in Böden und Pflanzen .....	5
2.3 Atmosphärische Deposition der PAK .....	6
2.4 PAK-Biomonitoring .....	8
<b>3. Material und Methoden</b> .....	11
3.1 Standortcharakterisierung des Versuchsfeldes Bad Lauchstädt .....	11
3.2 Aktivsammler zur Immissionskonzentrationsbestimmung .....	12
3.2.1 Luftprobenahme .....	12
3.2.2 Analytik .....	13
3.3 Passivsammler zur Bestimmung der Depositionsmenge .....	14
3.3.1 Boden als Depositionsmatrix .....	14
3.3.2 Grünkohl als Depositionsmatrix .....	15
3.3.3 Aufarbeitung und Analytik des Boden- und Pflanzenmaterials .....	16
3.4 Probenaufbereitung und Nachweis .....	18
3.4.1 Clean-up der Probenextrakte .....	18
3.4.2 Nachweis der PAK mittels HPLC .....	19
3.5 Chemikalien .....	20
3.6 Verfahrensvalidierung .....	20
3.6.1 Standards .....	20
3.6.2 Wiederfindung .....	21
3.6.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen .....	22
3.6.4 Ringversuch zur Qualitätskontrolle der Immissionsmessungen .....	22
3.6.5 Vergleich der angewandten Methoden der Boden- und Pflanzenun- tersuchungen mit herkömmlichen Standardextraktionsmethoden .....	24

## **Inhaltsverzeichnis**

---

<b>4. Ergebnisse</b> .....	27
4.1 PAK-Immissionskonzentrationen am Untersuchungsstandort .....	27
4.2 Nachweis der PAK-Deposition in zwei unterschiedlichen Depositions- matrices .....	31
4.2.1 Boden als Depositionsmatrix für PAK .....	31
4.2.2 Pflanzen als Depositionsmatrix für PAK .....	36
<b>5. Diskussion</b> .....	40
5.1 Konzentrationsprofilanalyse - eine Methode zum Vergleich der Konzen- trationen in unterschiedlichen Matrices .....	40
5.2 Bewertung der PAK-Immissionskonzentration am Standort Bad Lauchstädt im Vergleich zu anderen Standorten .....	43
5.3 Vergleich der Immissionskonzentration mit Emissionsprofilen .....	45
5.4 PAK-Depositionsmessungen mittels Passivsammlern .....	47
5.4.1 PAK-Konzentrationsverlauf im Oberbodenmaterial .....	47
5.4.2 PAK-Konzentrationsverlauf im Unterbodenmaterial .....	49
5.4.3 PAK-Deposition im Boden .....	51
5.4.4 PAK-Konzentration in Archivproben .....	55
5.4.5 PAK-Konzentration in Pflanzen .....	56
5.4.6 Vergleich der Depositionsmessungen mittels zwei verschiedener passiver Sammler .....	58
5.5 Vergleich der PAK-Deposition mit der PAK-Immissionskonzentration .....	60
<b>6. Bewertung und Ausblick</b> .....	61
<b>7. Zusammenfassung</b> .....	64
<b>8. Literaturverzeichnis</b> .....	66

<b>9. Anhang</b> .....	73
Meßwerte .....	75
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis .....	84
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen .....	87



### 1. Einleitung

Das Verhalten von Schadstoffen im Spurenbereich in der Umwelt ist seit Jahren Gegenstand der Forschung geworden. Auch geringe Schadstoffmengen akkumulieren in Boden, Pflanzen, Gewässern und Sedimenten und können nachfolgend biotische Organismen schädigen sowie in die menschliche Nahrungskette gelangen. Im Bereich der anorganischen Schadstoffe stehen vor allem Schwermetalle und Luftschadstoffe anlässlich des Waldsterbens im Mittelpunkt des Interesses.

Im Bereich der organischen Schadstoffe sind neben Pestiziden, Dioxinen/Furanen sowie Polychlorierten Biphenylen die Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) typisch für weit verbreitete Xenobiotika. Die ubiquitären PAK entstehen durch unvollständige Verbrennung organischer Stoffe; die Hauptquelle ist die Verbrennung fossiler Energieträger. Sie werden fast ausschließlich über den Luftpfad in die Umwelt eingetragen und können daher als Modellsubstanzen für atmogene Deposition von Spurenstoffen betrachtet werden.

Vor allem der Boden bildet für die PAK eine wichtige Schadstoffsенке. Geringe, aber stetige Einträge führten seit Beginn der Industrialisierung zu einer beträchtlichen Akkumulation der Stoffe. Für die Stoffgruppe der PAK ist die atmosphärische Deposition die Hauptkontaminationsquelle für Böden<sup>1</sup>. Während die Emissionsquellen der PAK bekannt sind, sind Verweildauer und Transportdistanz der PAK in der Luft sowie die jährlichen Eintragsmengen selbst jedoch noch weitgehend unbekannt. Bisherige Angaben beruhen meist auf großräumigen Schätzungen<sup>2,3</sup>.

Für eine standortgerechte Bewertung chemischer Bodenbelastungen ist es daher wichtig, nicht nur den status quo der Kontamination zu kennen, sondern auch eine Abschätzung der zukünftigen Einträge treffen zu können. Dies gilt besonders für agrarisch genutzte Böden und Waldböden im Rahmen von Vorsorgemaßnahmen, um Belastungen des Bodens zu vermindern. Neben einer Eintragsanalyse ist auch der Verbleib der Schadstoffe im Boden wichtig; Gefährdungspotentiale liegen in den Austragswegen, wie beispielsweise Aufnahme durch Pflanzen oder Versickerung mit nachfolgender Grundwasserkontamination.

## 1. Einleitung

---

Für die Stoffgruppe der PAK ist vor allem der direkte atmogene Eintrag auf Blätter und Sproß von Bedeutung, wohingegen eine Pflanzenaufnahme über den Wurzelkörper kaum stattfindet<sup>4</sup>. Der Beitrag von Pflanzen als intermediäre Schadstoffsenke ist noch weitgehend unbekannt<sup>5</sup>; ihr Beitrag spiegelt sich vor allem in Waldböden wieder, die durch ihre Humusaufgabe im Vergleich zu Standorten mit weniger Vegetation höhere PAK-Gehalte aufweisen<sup>6</sup>. Im Falle der Kulturpflanzen können PAK durch atmosphärische Deposition auf Pflanzenoberflächen (Blätter und Früchte) in die Nahrungskette gelangen.

Eine Erfassung der Belastung von Böden und Pflanzen durch luftgetragene Schadstoffe ist über Depositionsmessungen möglich. Hier bestehen noch große Forschungsdefizite. Bisherige Untersuchungen zu Standortbelastungen beschränken sich meist entweder auf Immissionsmessungen oder Boden- bzw. Sedimentbelastungen. Vergleichende Untersuchungen über PAK-Gehalte in verschiedenen Umweltmedien am gleichen Untersuchungsstandort sind dem Bereich der Forschung zu Depositionsmechanismen zuzuordnen und behandeln meist Verteilungsgleichgewichte zwischen den Systemen Luft-Boden bzw. Luft-Pflanze<sup>7-9</sup>.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, für die Stoffgruppe der PAK am Untersuchungsstandort Bad Lauchstädt den Stofftransport Luft-Boden bzw. Luft-Pflanze zu charakterisieren. Der Standort am Rande des industriellen Ballungszentrums Halle-Leipzig-Bitterfeld repräsentiert einen ländlichen Raum mit einer für die Neuen Länder typischen Immissionssituation (Braunkohlehausbrand). Durch Messung der Immissionskonzentration mittels Aktivsammler sowie der atmosphärischen Deposition über zwei unterschiedliche Passivsammler (Boden und Pflanze) sollen Zusammenhänge zwischen den PAK-Gehalten in den verschiedenen Umweltmedien sowie die jährliche Durchschnittsdeposition auf Boden und Pflanze untersucht werden.

## 2. Kenntnisstand

PAK entstehen durch unvollständige Verbrennung organischer Stoffe. Hauptquelle der Emission ist die Verbrennung fossiler Energieträger<sup>10,11</sup>. Schätzungen gehen von einem weltweiten PAK-Ausstoß von 4,3 Mio t·a<sup>-1</sup> aus<sup>12</sup>, in der BRD (alte Länder)<sup>2</sup> entspricht dies 500 - 1000 t·a<sup>-1</sup> bzw. 20 - 40 g·ha<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup>. Da Verbrennungsprozesse global stattfinden, sind PAK überall in der Umwelt nachweisbar. PAK werden somit über den Luftpfad in die Umwelt eingetragen, wobei Böden und Sedimente eine Schadstoffsенke darstellen.

Über die Toxizität ist wenig bekannt, jedoch wird über eine hohe Karzinogenität<sup>13</sup> und vereinzelt Mutagenität<sup>1,14,15</sup> wird berichtet. Da die Zahl der PAK-Isomere praktisch unbegrenzt ist, haben WHO, EPA sowie die EU 16 Leitsubstanzen definiert, die aufgrund ihrer Nachweishäufigkeit, Konzentration in Umweltsystemen, physikalisch-chemischer Eigenschaften, Reaktivität, biologischen Aktivität relevant sind bzw. Beispielcharakter haben, sogenannte „priority pollutants“. Die 16 EPA-Substanzen sind im einzelnen: Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benz[a]pyren, Dibenz[ah]anthracen, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Benzo[ghi]perylen. Desweiteren werden in PAK-Messungen oft die Stoffe Benz[e]pyren, Perylen, Coronen und der Schwefelhomologe Benzo[b]naphtho[2.1-d]thiophen einbezogen. Das Spektrum der umweltrelevanten PAK umfaßt also sowohl leichtflüchtige als auch in der Luft partikelgebundenen Verbindungen mit 4- und mehr kernigen Aromaten.

### 2.1 PAK-Immissionskonzentrationsmessungen

PAK-Immissionskonzentrationsmessungen werden seit vielen Jahren zur Beurteilung der Luftqualität ausgewählter Standorte vorgenommen<sup>16-20</sup>. Die Immissionskonzentrationen sind jahreszeiten- und witterungsabhängig<sup>21</sup>, auch Tageskonzentrationen können beträchtlich schwanken. Während die Konzentration ein Maß für die Belastung der Umwelt ist, kann man aus dem Konzentrationsprofil, d.h. dem Ver-

## 2. Kenntnisstand

---

hältnis einzelner Komponenten zueinander, auf die Emissionsquelle schließen. Immissionsprofile<sup>16-18,22-25</sup> definierter Herkunft, z.B. Autoabgase, Kokereiemissionen oder Hausbrand, sind auch bei verschiedenen Immissionskonzentrationen und Meßmethoden ähnlich und ähneln entsprechenden Emissionskonzentrationsprofilen, die typisch für die jeweiligen Verbrennungen sind<sup>10,26,27</sup>. Darüber hinaus werden Immissionskonzentrationsmessungen zur Bestimmung von Konzentrationsgradienten abhängig von der Entfernung zu Emittenten durchgeführt.

Typische Immissionskonzentrationen sind sowohl für Benz[a]pyren als auch für Benz[e]pyren bis zu  $0.4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  in Reinluftgebieten,  $5\text{-}40 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  in Städten und bis zu  $200 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  an Straßen. Die Schadstoffkonzentrationen sind im Winterhalbjahr doppelt so hoch wie im Sommer, was vor allem auf Heizungs- bzw. Hausbrandemissionen zurückzuführen ist. Eine Ausnahme bilden Standorte mit verkehrsbedingten Immissionen, z.B. stark befahrene Straßen oder Innenstadtbereiche. Hier gibt es keinen jahreszeitlichen Gang der Immissionskonzentration<sup>28,29</sup>. Sowohl Benz[a]- als auch Benz[e]pyren sind zu jeweils 10 % in der Gesamt-PAK-Immissionskonzentration vorhanden, weshalb Immissionskonzentrationsprofile üblicherweise auf eine der beiden Substanzen normiert sind. Als Leitsubstanz für Steinkohlebrikett- und Braunkohleverbrennung ist Benzo[b]naphtho[2.1-d]thiophen charakteristisch, daher werden Immissionsmessungen oft um diesen Schwefelhomologen ergänzt.

Einen Überblick über verschiedene Konzepte zur Luftprobenahme geben Kloster<sup>30</sup>, Davis et. al<sup>31</sup> sowie Leinster und Evans<sup>32</sup>. Als Immissionsmeßmethodik haben sich Sammler bewährt, bei denen ein definiertes Luftvolumen innerhalb einer bestimmten Zeit über einen Partikelfilter (Teflon- oder Glasfaserfilter) und ein nachgeschaltetes Adsorbens (PU-plugs) angesaugt wird<sup>21,22,24,31, 33-37</sup>. Diese Sammler werden nicht nur für PAK-, sondern auch für andere Immissionsmessungen im Spurenbereich, z.B. PCB und Dioxine/Furane eingesetzt.

Bei Reaktionen der PAK mit anderen Luftschadstoffen und Licht sind vor allem  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie die Photooxidation<sup>38,39</sup> von Bedeutung. Lediglich für Benz[a]pyren konnte ein signifikanter Abbau durch Ozon<sup>40</sup> nachgewiesen werden.  $\text{SO}_2$  zeigte keinen Einfluß auf PAK-beladene Filter<sup>41</sup>, Experimente mit  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  ergaben kein einheitliches Bild<sup>31,42</sup>. Alle Untersuchungen wurden mit Test-At-

mosphären durchgeführt. Es ist fraglich, ob die Ergebnisse für die Interpretation von Immissionsmessungen herangezogen werden können<sup>31</sup>.

### 2.2 PAK in Böden und Pflanzen

Böden und Pflanzen stellen eine Senke für luftgetragene Schadstoffe dar<sup>43-46</sup>. PAK sind wenig wasserlöslich, stark an Partikel adsorbiert und haben eine hohe Akkumulationstendenz im Boden. Typische Konzentrationsbereiche<sup>4,47,48</sup> für "unbelastete" Böden sind 1 - 10 µg·kg<sup>-1</sup>, im ländlichen Raum 0,5 mg·kg<sup>-1</sup>, in Ballungsgebieten 1 - 5 mg·kg<sup>-1</sup> und auf Altlastenstandorten bis zu 10 g·kg<sup>-1</sup>. Hierbei können neben Kokereissionen vor allem auch Kontaminationen durch Rohöl oder Kraftstoffe ursächlich für die hohe Belastung sein. Waldböden haben meist höhere PAK-Gehalte als Standorte mit geringerer Vegetationsdichte. Ursache ist eine zusätzliche PAK-Deposition in Blättern und der Humusaufgabe<sup>6,48,49</sup>.

Weltweit lassen sich PAK in Böden und Sedimenten nachweisen und ihre Konzentration steigt in Siedlungsnähe an. Analysen von älteren Böden und Sedimenten bestätigen, daß die Hauptkontamination durch PAK anthropogenen Ursprungs ist und während der letzten 150 Jahre zugenommen hat<sup>50</sup>. Seit Mitte der siebziger Jahre konnte aber auch vereinzelt eine Abnahme der PAK-Deposition in Sedimenten festgestellt werden<sup>51</sup>. Böden und Sedimente in unmittelbarer Nähe von Emissionsquellen zeigen ähnliche PAK-Konzentrationsprofile wie der Emittent<sup>52-54</sup>.

Pflanzen werden aus verschiedenen Gründen auf ihre PAK-Gehalte untersucht: PAK können bei Kulturpflanzen Schädigungen auslösen<sup>55</sup> oder in die Nahrungskette gelangen<sup>56</sup>. Darüber hinaus werden Pflanzen als PAK-Schadstoffsенke betrachtet und ihr Beitrag zur Entfernung von PAK aus der Atmosphäre diskutiert<sup>5,9,45,46,57</sup>. Nicht zuletzt werden Pflanzen im Rahmen von passivem und aktivem Biomonitoring genutzt, um kostengünstig Aussagen zur Immissionssituation an verschiedenen Standorten treffen zu können<sup>28,58-69</sup>.

## **2. Kenntnisstand**

---

Im Zusammenhang mit dem Umweltverhalten von PAK in Böden und Pflanzen interessiert unter anderem ihre Wasserlöslichkeit, Sorptions- und Versickerungsverhalten, Bioverfügbarkeit sowie ihre Halbwertszeit in verschiedenen Matrices.

Sims und Overcash<sup>4</sup> geben eine Zusammenfassung über das Verhalten von PAK in Pflanzen. Dabei wird vor allem auf den Metabolismus und die Abbaugeschwindigkeit eingegangen. Die Untersuchungen behandeln jedoch zum größten Teil Modellversuche oder es wurden Methoden entwickelt, um stark kontaminierte Standorte zu sanieren. Die Übertragbarkeit auf Systeme mit niedrigen PAK-Gehalten ist daher fraglich.

Über das Sorptions- und Versickerungsverhalten der PAK in Böden ist wenig bekannt. Dzombak und Luthy<sup>70</sup> geben einen Überblick zum Sorptionsverhalten. Danach zeigen PAK lineares Sorptionsverhalten nach Freundlich. Darüber hinaus lassen sich Zusammenhänge zwischen  $K_d$ -Werten, organischem Kohlenstoffgehalt im Boden ( $K_{oc}$ -Wert) sowie  $K_{ow}$ -Koeffizienten herstellen<sup>71,72</sup>. Viele physikalisch-chemische Konstanten der PAK sind nicht bekannt oder nur rechnerisch bestimmt und mit großen Fehlern behaftet, wie z.B. die Henry-Konstante<sup>75</sup> oder die Flüchtigkeit<sup>8</sup>.

Felix-Henningsen et al.<sup>73</sup> untersuchten die Verlagerung von PAK im Boden. Für Oberbodenproben ergab sich kein signifikanter Zusammenhang zwischen Bodeneigenschaften und PAK-Gehalt bzw. Konzentrationsprofil. Die vertikale Schadstoffverteilung in Böden<sup>74</sup> zeigt üblicherweise eine Abnahme der PAK-Summenkonzentrationen von oben nach unten. Dabei haben die wasserlöslicheren Komponenten, insbesondere Fluoranthen, eine höhere Versickerungstendenz.

### **2.3 Atmosphärische Deposition der PAK**

Es gibt nur wenige Untersuchungen zur Deposition von Schadstoffen. Dabei werden hauptsächlich Aerosole und anorganische Verbindungen untersucht, im Vordergrund stehen meist Substanzen, die als Verursacher des Waldsterbens gelten. Allgemein gilt, daß die Depositionsprozesse noch weitgehend ungeklärt sind.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen. Zum einen gibt es Untersuchungen zum physikalischen Prozeß der Deposition<sup>67,77</sup>. Diese setzen meist Sammler ein, die unter unterschiedlichen Expositionsbedingungen ausgesetzt werden. Die Ergebnisse werden mathematisch modelliert. Quantitative Ergebnisse über die Mengen an deponierten Stoffen sind dabei nur bedingt zu erreichen, vielmehr interessiert hier die Depositionskinetik.

Auf der anderen Seite gibt es einige quantitative Untersuchungen zur Deposition anthropogener luftgetragener Schadstoffe. Als Senke werden Böden, Sedimente oder Blattoberflächen<sup>43,44,57,78</sup> betrachtet. Die Schadstoffkonzentrationen der Proben werden mit ihrem Alter korreliert, z.B. Konzentrationsunterschiede in unterschiedlich alten Kiefernadeln<sup>58,59,79</sup> oder Bodenproben verschiedenen Alters aber gleicher Probenahmestelle<sup>50</sup> verglichen. Untersuchungen mit Bergerhoff-Gefäßen zur Deposition erfassen nur die feste Deposition, die gasförmige wird nicht berücksichtigt. Da die PAK aber zu einem großen Teil gasförmig eingetragen werden, werden Bergerhoff-Gefäße bevorzugt bei Schwebstaubmessungen<sup>67</sup> verwendet, um Schwermetalleinträge zu untersuchen.

In der Literatur wird nur wenig über die Deposition von PAK berichtet<sup>18,76,80</sup>, jedoch wurden Depositionsmechanismen anderer Luftschadstoffe wie  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{NO}_3^-$  untersucht. Zu diesem Zweck wurden Sammler in Form von Petrischalen<sup>43</sup>, Teflonplatten<sup>77</sup> oder anderen glatten Oberflächen verwendet. Daraus ergibt sich, daß die Depositionsrate der trockenen Deposition stark von der jeweiligen Umgebung abhängt, also auch, wo eingetragen wird (Boden, Pflanze, Oberflächengewässer).

Bidleman<sup>76</sup> gibt einen sehr ausführlichen Überblick über die Rolle der Gas/Partikel-Verteilung semivolatiler organischer Stoffe bei Depositionsprozessen. Die Phasenverteilung einzelner Schadstoffe ist demnach entscheidend für die Abschätzung der Depositionsrate, jedoch sind die Messungen, die die Berechnungen bestätigen, oft mit großen Fehlern behaftet bzw. unvollständig.

Quaghebeur et al.<sup>81</sup> untersuchten den Gehalt an PAK in Regenwasser, zwischen 100 und 170  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  PAK werden bei einer mittleren Regenwasserkonzentration von 140  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  pro Jahr nass deponiert. Die Werte unterlagen auch hier starken jahres-

## 2. Kenntnisstand

---

zeitlichen Schwankungen. Innerhalb vergleichbarer Zeiträume war die eingetragene PAK-Menge proportional zur Regenwassermenge. Ähnliche Regenwasserkonzentrationen werden auch von Morselli und Zappoli<sup>82</sup> sowie von Chan und Perkins<sup>83</sup> berichtet, jedoch finden sich keine Angaben über die daraus resultierende nasse Deposition.

Für chlororganische Schadstoffe schätzen Eisenreich et al.<sup>84</sup> die trockene Deposition etwa 1.5 bis 5 mal höher ein als die nasse. Untersuchungen<sup>18</sup> zum atmosphärischen Eintrag von organischen Substanzen über den Luftpfad können für PCDD/F, nicht aber für PAK eine Ähnlichkeit zwischen Luftkonzentration bzw. Konzentrationsprofil und Konzentrationsprofilen in Oberflächenwässern nachweisen. Untersuchungen zum Eintrag von PAK ergaben eine Depositionsrate von  $0,35 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  in Stadtnähe in den USA<sup>85</sup> sowie eine Rate von  $4.56 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  in Rothamsted, GB als Mittelwert über 100 Jahre<sup>50</sup>. Letzteres entspricht in der Größenordnung den für die BRD<sup>2</sup> geschätzten  $2\text{-}4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ .

### 2.4 PAK-Biomonitoring

Eine dritte Methode der Depositionserfassung beginnt sich zu etablieren: Da auch die Sammleroberfläche einen entscheidenden Beitrag zur Depositionsgeschwindigkeit leistet und um mögliche Schädwirkungen von deponierten Stoffen besser abschätzen zu können, wird häufiger auf Biomonitoring zurückgegriffen.

Die Begriffe Bioindikation und Biomonitoring werden in der Literatur nicht einheitlich verwendet. Markert<sup>86</sup> gibt einen kurzen Überblick über Ziele, Grenzen und Möglichkeiten des Biomonitorings. Er definiert einen Bioindikator als einen Organismus, der eine oder mehrere Information(en) über die Qualität der Umwelt liefert. Ein Biomonitor ist ein Organismus, der Information(en) über die Quantität der Umweltbelastung beinhaltet. Die Grenzen zwischen beiden sind fließend, vor allem, da bislang kein Biomonitor gefunden wurde, der einer echten Quantifizierung in bezug auf Raum und Zeit standhält. Ferner wird zwischen aktivem und passivem Monitoring unterschieden: Passive Biomonitore (Indikatoren) sind Organismen, die bereits im Un-

tersuchungsgebiet vorhanden sind, wohingegen aktive Biomonitore (Indikatoren) für eine bestimmte Zeit im Untersuchungsgebiet exponiert werden.

Passives Biomonitoring, z.B. mit Hilfe von Kiefernadeln, für organische Luftverunreinigungen wurde vor allem durchgeführt<sup>58,59,79</sup>, um eine mögliche Ursache des Waldsterbens zu diskutieren. Untersuchungen mit passivem Biomonitoring zur Bestimmung der Immission von PAK sind wenige bekannt<sup>59</sup>. Aktives Biomonitoring, also Anzucht der Pflanzen und Ausbringung für eine bestimmte Zeit zur PAK-Untersuchung wurde mit dem Moos *Hypnum cupressiforme*<sup>68</sup> und von verschiedenen Autoren mit Grünkohl (*Brassica oleracea* var. *acephalia*)<sup>7,28,62,67,68,87</sup> durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß ein standardisiertes Grünkohlverfahren durchaus Ergebnisse zur Immissionsbelastung verschiedener Standorte liefert.

Die Vorteile des Biomonitoring gegenüber der "klassischen" Analytik sind vor allem sein problemloser Einsatz in der Umweltüberwachung: Sie können flächendeckend über große Areale eingesetzt werden, ohne hohe Kosten zu verursachen. Ferner können die analytischen Ergebnisse in ein biologisches Gesamtsystem einbezogen werden und bei passivem Monitoring sind auch retrospektive Analysen z.B. durch Hochmoorprofilanalysen oder Jahresringanalysen an Bäumen möglich. Der größte Nachteil dieser Verfahren liegt sicherlich in der schweren Standardisierbarkeit, die einen Vergleich mit herkömmlichen Messungen kaum ermöglicht.

Die Vorteile von Grünkohl gegenüber anderen Pflanzen sind vor allem seine relative Unempfindlichkeit gegenüber hohen Schadstoffkonzentrationen, seine unproblematische Anzucht und vor allem seine jahreszeitlich späte Wachstumsperiode bzw. Frosthärte, so daß die im Winterhalbjahr stark erhöhten PAK-Immissionskonzentrationen erfaßt werden können. Grünkohl als Indikatorpflanze für anorganische luftgetragene Schadstoffe (F, Cl, S, Pb) wurde erstmals von Haut<sup>87</sup> eingesetzt. Hettche<sup>63</sup> untersuchte die Eignung verschiedener Pflanzenwachse als Sammler für PAK. Demnach halten die stark gekräuselten Grünkohlblätter staubförmige Luftverunreinigungen besonders gut fest, ferner adsorbiert die Wachsschicht auf der Blattoberfläche die PAK und schützt sie vor Oxidation. Der Verlust an organischen Substanzen durch Windabrieb an Blättern wurde von Rogge et al.<sup>57</sup> untersucht; dabei konnten

## 2. Kenntnisstand

---

lediglich 3 PAK im Windabrieb nachgewiesen werden. Verluste an PAK sind auf der Blattoberfläche also nicht zu erwarten.

Eine umfangreiche Untersuchung zur Bioindikation mit Grünkohl der PAK im Großraum Frankfurt/Main von Poos<sup>28</sup> zeigt, daß die Schadstoffbelastung der Pflanzen im Stadtgebiet 3-5 mal höher ist als im Umland, daß jahreszeitliche Schwankungen der Immissionsbelastung nachweisbar sind und daß die Konzentrationsprofile der Kontaminanten im Pflanzenmaterial dem Kontaminationsprofil aus Luftmessungen entspricht. PAK-metabolisierende Prozesse in der Pflanze (falls überhaupt vorhanden) sind also gegenüber der exogenen Belastung zu vernachlässigen. Ferner zeigt sich im Vergleich zu anderen Pflanzen (Weißkohl, Tabak), die als Sammler eingesetzt wurden, daß die Blattoberfläche die den Kontaminationsgrad bestimmende Größe ist. Ein quantitativer Vergleich zwischen Immissionskonzentration und Pflanzenbelastung fehlt ebenso wie eine Abschätzung der jährlichen Depositionsmenge der PAK.

Eine Studie von Franzaring<sup>88</sup> bestätigt die Eignung von Grünkohl als Biomonitor zur Abschätzung der Immissionsbelastung. Emissions-/Immissionspfade konnten nicht dokumentiert werden; interessant ist jedoch die Feststellung, daß die Schadstoffbelastung nicht linear von der Expositionsdauer abhängt, sondern sich vielmehr nach einiger Zeit ein Gleichgewicht Pflanze/Atmosphäre einzustellen scheint. Dies berichten auch Reischl et al<sup>86</sup> in einer Untersuchung über den Gehalt an chlororganischen Schadstoffen in Kiefernadeln unterschiedlichen Alters.

In einer Studie zur Immissionsbelastung im südlichen Sachsen-Anhalt<sup>67</sup> wurden herkömmliche Immissionsmessungen durch Exposition von Grünkohl ergänzt. Dabei zeigte sich, daß beide Verfahren durchaus vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Belastungsunterschiede mehrerer Standorte liefern, aber auch hier konnte ein Vergleich zwischen Immissions- und Pflanzenkonzentration aufgrund methodischer Ursachen nicht angestellt werden.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 Standortcharakterisierung des Versuchsfeldes Bad Lauchstädt

Standort für die Untersuchungen ist Bad Lauchstädt am Rande des industriellen Ballungszentrums Halle-Leipzig-Bitterfeld, das durch chemische Industrie und Braunkohletagebau geprägt ist, wegen seiner ertragreichen Schwarzerdeböden aber auch intensiv agrarisch genutzt wird. Bis 1992 herrschte Braunkohle-Hausbrand vor, der seitdem durch andere Heizungssysteme ersetzt wird. Darüber hinaus wird Braunkohle zur Verstromung genutzt.



Abb. 1: Geographische Lage des Untersuchungsstandortes

Bad Lauchstädt liegt im Windschatten und Regenschatten südöstlich des Harzes im Mitteldeutschen Trockengebiet<sup>89</sup> mit durchschnittlich 483 mm Jahresniederschlag sowie einem langjährigen Temperaturmittel von 8,7 °C (1896-1996). Damit ist der Versuchsstandort charakteristisch für die Region „Querfurter Platte“ im südlichen Sachsen-Anhalt. Der Boden ist ein tiefgründiger humoser Lößlehm (haplic phaeozem, FAO-Klassifikation); ausgewählte wichtige Bodencharakteristika sind in Kapitel 3.3.1, Tabelle 1, beschrieben.

### 3. Material und Methoden

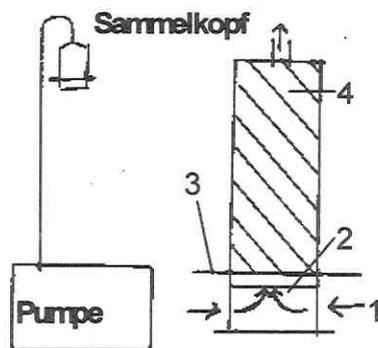
---

## 3.2 Aktivsammler zur Immissionskonzentrationsbestimmung

### 3.2.1 Luftprobenahme

Die Immissionskonzentrationsmessungen erfolgten nach einer Methode, die von Niehaus und Kloster<sup>33-35</sup> entwickelt und beschrieben wurde.

Für die Probenahme wurden zwei Kleinfiltergeräte GS 050 / 3C (Ingenieurbüro Purucker, Berlin, Vertrieb durch Ingenieurbüro Derenda, Berlin) parallel betrieben. Das Kleinfiltergerät, ein low-volume Sammler, ist im unregelmäßigen Betrieb für Außenluftmessungen in der VDI-Richtlinie 2463 Bl.7, das Probenahmesystem dieses Gerätes in der VDI-Richtlinie 2463 Bl. 8 (Basisverfahren für die Schwebstaubmessung) beschrieben.



- |   |                |   |             |
|---|----------------|---|-------------|
| 1 | Luftstrom      | 3 | Regenschutz |
| 2 | Partikelfilter | 4 | 2 PU-plugs  |

**Abb. 2: Schematische Darstellung des Luftprobenahmegerätes**

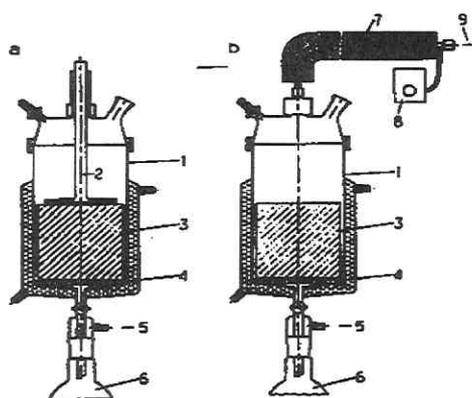
Der Sammelkopf war mit zwei PU-Schaumstoffplugs und vorgeschaltetem Teflon-Filter ausgestattet<sup>34</sup>. Die Schaumstoffplugs wurden von der Firma Purucker bezogen, sie waren jeweils 5 cm lang bei 5 cm Durchmesser. Der zweite PU-plug wurde als back-up Filter verwendet, um einen möglichen Durchbruch der Schadstoffe zu erkennen. Als Partikelfilter wurden Teflonfilter der Firma Sartorius, 5 cm Durchmesser, Porendurchmesser 5 µm verwendet.

Für die Luftprobenahme der PAK wurde das Gerät geringfügig modifiziert: Das Sammelrohr wurde verlängert, so daß sich der Sammelkopf in 2,20 m Höhe befand. Ferner wurde das Sammelrohr mit einem Anschlußstutzen am unteren Ende versehen, so daß der Druckabfall am Rohr gemessen werden konnte. Dies war nötig, um ggf. den Partikelfilter während der Sammelperiode auszuwechseln, da sich das Gerät bei zu hohem Druckabfall ausschaltet.

Sämtliche Gewinde am Sammelgerät wurden mit Teflonband abgedichtet. Es wurde ein Wetterschutz sowohl für das Sammelgehäuse als auch für den Ansaugkopf installiert und das vorgegebene Ansaugvolumen sowie der Druckabfall am Sammelrohr regelmäßig überprüft.

Die Luftprobenahme erfolgte über einen Zeitraum von jeweils 14 Tagen bei einem Ansaugstrom von  $1,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ; das entspricht einem Luftvolumen von ca.  $500 \text{ m}^3$ . Ausgetauschte Partikelfilter wurden in einem Glaskolben in Toluol im Dunkeln bis zur Analyse aufbewahrt.

### 3.2.2 Analytik



1	Glasgefäß	6	Vorlage
2	Kolben	7	Heizschlauch
3	PU-plug	8	Heizregler
4	Wasserbad	9	Stickstoffzufuhr
5	Vakuum		

**Abb. 3: Schema der Extraktionsapparatur zur PAK-Extraktion aus PU-Plugs<sup>35</sup>**

Die PAK-Gehalte der PU-Plugs und Filter wurden getrennt voneinander bestimmt<sup>18</sup>. Die Filter wurden 1 h mit 150 ml Toluol unter Rückfluß heiß extrahiert. Die PU-Plugs wurden mit  $120 + 90 + 90 \text{ ml}$  Toluol kalt extrahiert, wobei die Plugs während der Extraktion gepreßt und die Extrakte anschließend vereinigt wurden. Die Konditionierung der Plugs erfolgte mittels zweimaliger Extraktion mit Toluol bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , einmaliger Extraktion mit siedendem Aceton und Trocknung im Stickstoffstrom bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Extraktionsapparatur ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

Eine Einsparung von Lösemittel gelang durch die Extraktion der PU-plugs mittels ASE (Accelerated Solvent Extractor, Firma Dionex) bei folgenden Bedingungen: Einmalige Extraktion mit n-Hexan/Aceton 1:1 (Vol:Vol) bei 100 bar und  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 Minuten Aufheizphase, 5 Minuten statische Extraktionszeit. Ein Vergleich beider Ex-

### **3. Material und Methoden**

---

traktionsmethoden sowohl mit Standard dotierter Plugs als auch mit Realproben ergab keine signifikanten Unterschiede. (Vgl. Kap. 3.6)

Alle Extrakte wurden im Vakuum (85 torr) bei 40 °C fast bis zur Trockne eingeeengt, in ein konisches Mikroreaktionsgefäß von 5 ml Volumen überführt, das restliche Lösemittel bei RT im Stickstoffstrom entfernt, der Rückstand in 300 µl n-Hexan aufgenommen und einem clean-up mit Kieselgel unterzogen. Die Quantifizierung erfolgte mittels HPLC/F. (Vgl. Kap. 3.4)

### **3.3 Passivsammler zur Bestimmung der Depositionsmenge**

Aus Immissionskonzentrationsmessungen läßt sich nicht ableiten, welche Menge an PAK auf Boden und Pflanze gelangt. Böden sind als Schadstoffsенke auch für PAK bekannt<sup>43,44</sup>. Für die Bestimmung von Stoffdepositionsmengen können Passivsammler eingesetzt werden, wobei unterschiedliche Depositionsmatrices Anwendung finden. Dabei ist zu beachten, daß die Depositionsmenge in hohem Maße von der Depositionsmatrix beeinflusst wird <sup>43,76,77</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb zwei unterschiedliche Matrices ausgewählt: Boden und Pflanze (Grünkohl).

#### **3.3.1 Boden als Depositionsmatrix**

Seit Beginn der Industrialisierung werden Böden kontinuierlich mit PAK belastet. Aufgrund der ubiquitären Verbreitung der PAK ließ die Hintergrundbelastung im Boden erwarten, daß geringe Depositionsmengen innerhalb einer kurzen Zeit quantitativ nicht faßbar sind, da sie innerhalb der Meßungenauigkeit bzw. der Inhomogenität des Probenmaterials liegen.

Um Boden dennoch als Depositionsmatrix nutzen zu können, wurde ein äußerst gering belasteter Boden aus einem tieferen Bodenhorizont (Unterboden aus der Schicht 70 - 150 cm) des Standortes Bad Lauchstädt verwendet.

Dazu wurde im Juni 1994 wurde auf dem Versuchsfeld Bad Lauchstädt eine 450 · 200 cm große Fläche 40 cm tief ausgehoben und mit diesem Unterbodenmaterial

verfüllt. Die Expositionsfläche wurde bewuchsfrei gehalten und diente als Matrix für Depositionsmessungen.

Beide Expositionsflächen (Schwarzbrache und Unterbodenmaterial) wurden regelmäßig beprobt und auf PAK untersucht. Ausgewählte Bodencharakteristika sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tab. 1: Korngrößenverteilung und organischer Kohlenstoffgehalt der Löß-Schwarzerde (haplic phaeozem) am Versuchsstandort Bad Lauchstädt**

	Korngrößenverteilung [%]			C <sub>org</sub> -Gehalt [%]
	Sand 20-2000 µm	Schluff 2-20 µm	Ton <2 µm	
<b>Oberboden 0-25 cm</b>	11,2	67,8	21	2,07
<b>Unterboden 70-80 cm</b>	9,5	77,9	12,6	0,66

Alle Proben wurden nach der Entnahme gesiebt ( 2 mm Maschenweite ) und bis zur Extraktion bei -20 °C eingefroren. Der Probenahme folgte vor der Analyse eine Bodenfeuchtebestimmung.

### 3.3.2 Grünkohl als Depositionsmatrix

Grünkohl (*Brassica oleracea*, var. *sabellica* „Halbhoher grüner Krauser“) wurde in einem nicht klimatisierten Gewächshaus angezogen und in Tongefäße vereinzelt. Die Hälfte der Gefäße wurde mit 4 kg Oberboden, die anderen Gefäße mit 6 kg Unterboden, jeweils vom Standort Bad Lauchstädt, gefüllt. Der Boden wurde mit einer Nährlösung vermischt sowie bei 60 % der maximalen Wasserkapazität gehalten (100 ml Nährlösung je Gefäß, bestehend aus 58 g·l<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 85 g·l<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>, 53 g·l<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, das entspricht ca. 3 g N, 2,5 g P, 5 g K je Gefäß). Der Grünkohl wurde im Gewächshaus mittels Gaze-Überhängen vor Raupenfraß und Intensiv-Sonnenbestrahlung geschützt.

### 3. Material und Methoden

---

Die Pflanzen wurden auf die Versuchsfläche am Standort Bad Lauchstädt umgesetzt, nachdem sie eine Mindesthöhe von 20 cm erreicht hatten und dort für einen definierten Zeitraum exponiert. Zum Zeitpunkt des Expositionsbeginns wurden einige Blätter für eine Nullwertbestimmung entfernt.

Nach 2 Monaten wurden die Pflanzen geerntet: Die großen, ausgewachsenen Blätter wurden mit einer Schere abgeschnitten, in Alufolie verpackt und sofort bei -20 °C tiefgefroren bis zur Extraktion.

#### 3.3.3 Aufarbeitung und Analytik des Boden- und Pflanzenmaterials

Sowohl Boden- als auch Pflanzenproben wurden mittels ASE (Accelerated Solvent Extractor, Firma Dionex) extrahiert. Die ASE-Bedingungen für beide Matrices sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2: ASE-Extraktionsbedingungen für Boden- und Pflanzenproben

	Bodenproben	Pflanzenproben
<b>Probeneinwaage</b>	10 bis 20 g mit Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vermischt	10 bis 15 g mit Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vermischt
<b>Lösemittel</b>	Aceton / CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 1:1 (Vol:Vol)	Aceton / n-Hexan 1:1 (Vol:Vol)
<b>Extraktionstemperatur</b>	160 °C	100 °C
<b>Extraktionsdruck</b>	100 bar	100 bar
<b>Aufheizphase</b>	7 min	5 min
<b>statische Extraktionszeit</b>	8 min	5 min
<b>Extraktionscyclen</b>	2	2
<b>Lösemittelverbrauch</b>	ca 45 ml	ca 45 ml

10 bis 20 g Boden (bezogen auf Trockensubstanz) wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vermischt sowie mit 2,2'-Binaphthyl als internem Standard dotiert.

Die Pflanzenblätter wurden getrennt von den Blattstielen untersucht. Das Probenmaterial wurde grob zerkleinert und 10 bis 15 g Pflanzenmaterial mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vermischt sowie ebenfalls mit 2,2'-Binaphthyl als internem Standard dotiert.

Der Rohextrakt wurde zur Abtrennung der wässrigen Phase mit 5 ml n-Hexan versetzt, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösemittel bei 40 °C im Vakuum entfernt, der Rückstand in 300 µl n-Hexan aufgenommen, an Kieselgel gereinigt und mittels HPLC/F quantifiziert. (Vgl. Kap. 3.4)

Da die Extraktion mittels ASE eine neue Methode der Extraktion von Organochemikalien aus festen Matrices ist, wurden Vergleichsuntersuchungen mit herkömmlichen, bereits bewährten Methoden durchgeführt.

1. Automatisierte Soxhlet-Extraktion mit einem Soxtec-Gerät der Firma Perstorp Analytical: 10 g Boden (bezogen auf Trockensubstanz) wurden mit 50 ml Toluol 3 h unter Rückfluß extrahiert, das LM entfernt, die Probe in n-Hexan aufgenommen und einem Kieselgel-clean-up unterzogen (Vgl. Kap. 3.4.1).
2. Kaltextraktion (in Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift des VDLUFA): 10 g Boden wurden unter Anrechnung des aktuellen Bodenfeuchtegehaltes mit insgesamt 25 ml Wasser befeuchtet und mit 75 ml Aceton/Petrolether 40-60 (2:1 Vol:Vol) 12 h im Überkopfschüttler kalt extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert und mit einer Spatelspitze NaCl sowie 50 ml n-Hexan zur Phasentrennung versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und nochmals mit 50 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, mit Dodecan versetzt, bis zur Trockne eingeeengt und in einer definierten Menge Acetonitril aufgenommen.
3. Verseifung mit methanolischer Kalilauge: 25 g Pflanzenmaterial wurde mit 100 ml 2 N methanolischer KOH 4 h unter Rückfluß gekocht. Die noch warme Lösung wurde mit 100 ml MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (9:1, Vol:Vol) versetzt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Cyclohexan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit 100 ml MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, Vol:Vol) sowie mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeschüttelt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das LM wurde bei 40 °C im Vakuum entfernt, in 10 ml Cyclohexan : Essigester (1:1, Vol:Vol) aufgenommen und mittels GPC gereinigt: 5 ml der Lösung wurden auf eine Säule (Polymer Standards Service, PSS Gel SDV, 100 Å, 5 µm, 20\*300 mm)

### **3. Material und Methoden**

---

gegeben und bei einem Fluß von 2 ml/min eluiert. (Vorlauf 60 ml, PAK-Fraktion 240 ml). Das LM wurde bei 40 °C im Vakuum entfernt, die Probe im Stickstoffstrom bis zur Trockne eingengt und in einer definierten Menge Acetonitril aufgenommen.

Die Quantifizierung der PAK erfolgte mittels HPLC/F (vgl. Kap. 3.4.2)

Ein Vergleich der Extraktionsmethoden ergab keine signifikanten Unterschiede. (Vgl. Kap. 3.6.5) Die ASE-Extraktion wurde vor allem der schnellen Extraktionszeit (30 min je Probe) und des geringen Lösemittelverbrauchs wegen (40-60 ml je Probe) gewählt.

### **3.4 Probenaufbereitung und Nachweis**

#### **3.4.1 Clean-up der Probenextrakte**

Zur Reinigung der Proben<sup>90</sup> wurde eine chromatographische Säule mit folgendem Aufbau verwendet: Eine Glassäule mit 5 mm Innendurchmesser wurde bis zu der Höhe von 7,5 cm mit Kieselgel 60 (0,063 bis 0,2 mm /230 bis 70 mesh ) und weiteren 0,5 cm eines Kieselgel 60 (unter 0,063 mm / < 230 mesh ) gefüllt. Das Kieselgel wurde mit n-Hexan aufgeschlämmt und naß eingefüllt. Die Konditionierung erfolgte mit 3 ml Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1 (Vol:Vol) und mit 12 ml n-Hexan.

Die Probe wurde aufgegeben und mit 5 ml n-Hexan als Vorlauf eluiert. Anschließend wurde die PAK-Fraktion mit 4,5 ml Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4: 1 (Vol:Vol) eluiert, das LM im Stickstoffstrom abgeblasen, die Probe in einer definierten Menge (250 µl bis 10 ml ) Acetonitril aufgenommen und mittels HPLC/F quantifiziert.

3.4.2 Nachweis der PAK mittels HPLC

Die Analysen wurden an einem Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (HPLC) der Firma Kontron (Modell P322, mit UV-Detektor UV 432 und Fluoreszenzdetektor SFM 25) durchgeführt.

Für die Analyse der PAK wurde eine RP-Säule der Firma Sepserv (125·2 mm, Ultrasep ES PAK GMY) verwendet. Die Detektion erfolgte mittels wellenlängenprogrammierbaren Fluoreszenz-Detektor, bzw. mittels UV-Detektion bei 254 nm für 2.1-BNT. Der Lösungsmittelgradient ist in Tabelle 3, sowie die Wellenlängen des Fluoreszenzdetektors in Tabelle 4 beschrieben.

**Tab.3: HPLC-Bedingungen zur PAK-Trennung: Acetonitril/Wasser-Gradient**

Zeit [min]	ACN/H <sub>2</sub> O- Gradient [% Acetonitril]
0	35
1	35
2	55
40	80
50	100
57	100

**Tab. 4: HPLC-Bedingungen zur PAK-Detektion: Einstellungen Fluoreszenzdetektor**

Zeit [min]	Anregung [nm]	Emission [nm]	detektierte PAK
0-24	267	430	Flu, Pyr, BcPhen, BghiF, BaA, Chr
24-45	284	410	BiNaph, 2.1-BNT, BeP, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP
45-57	295	460	Ind-Pyr, Anthan, Cor

### 3. Material und Methoden

---

#### 3.5 Chemikalien

Für die PAK-Standards und die Analysen wurden nur hochreine (nanograde) Lösungsmittel der Firma Merck, Darmstadt sowie Acetonitril (gradient grade) der Firma Promochem, Wesel verwendet.

Die PAK-Standards wurden von den Firmen Baker, Deventer, NL (16 EPA-PAK Mix in Acetonitril) und Dr. Ehrenstorfer, Augsburg (6 Trinkwasserverordnungs-PAK) sowie Einzelstandards von der Firma Promochem, Wesel erworben.

#### 3.6 Verfahrensvalidierung

##### 3.6.1 Standards

Zur Quantifizierung der PAK wurde ein Urstandard hergestellt, der folgende Verbindungen enthielt:

Fluoranthren	(Flu)	Benzo(c)phenanthren	(BcPhen)
Pyren	(Pyr)	Benzo(ghi)fluoranthren	(BghiF)
Benz(a)anthracen	(BaA)	Benzo(b)fluoranthren	(BbF)
Chrysen	(Chr)	Benzo(k)fluoranthren	(BkF)
Benz(e)pyren	(BeP)	Dibenz(a,h)anthracen	(DBahA)
Benz(a)pyren	(BaP)	Benzo(ghi)perylene	(BghiP)
Anthanthren	(Anthran)	Indeno(1,2,3-cd)pyren	(Ind-Pyr)
Coronen	(Cor)	2,2'-Binaphthyl	(BiNaph)
		Benzo(b)naphtho-2,1-d-thiophen	(2,1-BNT)

Standards wurden durch Einwaage der Einzelsubstanzen ( mindestens 10 mg) hergestellt und durch Verdünnung wurde ein Urstandard erhalten. Ferner wurden Standardmischungen der 16 EPA-PAK sowie der Trinkwasserverordnungs-PAK verwendet. Die Standards wurden im dunkeln und gekühlt aufbewahrt. Für die Quantifizierung wurden verschiedene Standardlösungen in Acetonitril verwendet.

Alle Substanzen wurden abhängig von ihrer Nachweisempfindlichkeit im Bereich 1 bis 1000 ng/ml kalibriert.

#### 3.6.2 Wiederfindung

Alle Aufarbeitungsschritte wurden Wiederfindungsversuchen unterzogen. Die Wiederfindungsraten sind in nebenstehender Tabelle angegeben.

**Tab. 5: PAK-Wiederfindungsraten bei verschiedenen Probenmatrices**

(5-fache Wiederholung, Standardabweichungen zwischen 2 und 15 %)

	Luft	Oberbode	Unterboden	Pflanze
Wiederfindung	[%]	n [%]	[%]	[%]
Flu	85	90,9	85,74	95,82
Pyr	105	91,14	83,42	91,93
BcPhen	96,98	89,86	88,3	90,11
BghiF	92,84	82,8	74,84	89,43
BaA	100,09	104,27	87,01	89,75
Chr	98,56	101,73	102,09	91,95
BeP	94,05	63,72	91,14	90,61
BbF	85,81	85,58	102,15	87,7
BkF	94,86	80,97	92,25	95,33
BaP	100,1	75,13	79,92	78,74
DBahA	95,8	82,34	90,65	81,9
BghiP	94,03	78,16	117,06	78,84
Ind-Pyr	90,53	78,87	80,3	80,75
Anthan	103,73	9,11	37,39	72,12
Cor	88,77	70,97	81,8	84,39
2.1-BNT	96,46	127,67	90,58	108

Für die Wiederfindungsraten in Boden und Pflanze wurde unbelastetes bzw. gering belastetes Probenmaterial mit einem Standard dotiert, für die Wiederfindungsraten

### **3. Material und Methoden**

---

der Luftmessungen wurden PU-Schäume und Filter dotiert und einer vollständigen Aufarbeitung unterzogen; einige Aufarbeitungsschritte wurden einzeln untersucht.

Die Wiederfindungen waren für alle PAK befriedigend, mit der Ausnahme Anthanthren. Die Wiederfindungsrate war hier deutlich zu niedrig, jedoch reproduzierbar und zeigt, daß Anthanthren vom untersuchten Boden sehr schnell sorbiert wird und als gebundener Rückstand (bound residue) aus dem Boden nicht vollständig extrahierbar ist.

#### **3.6.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen**

Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ergibt sich aus dem gerätespezifischen Detektionslimit und der angewandten Extraktionsmethode für die einzelnen Matrices. Für die Berechnung der Grenzen wurde das Programm Chromcalib 2.0 (© J. Kramer, THLM Merseburg) verwendet, welches mit Hilfe einer ANOVA die Berechnung von Kalibrierfunktionen erlaubt, sowie die Eignung der Kalibrierfunktion testet. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Medien Luft, Boden und Pflanze sowie das gerätespezifische Detektionslimit sind in Tabelle 6 aufgeführt.

#### **3.6.4 Ringversuch zur Qualitätskontrolle der Immissionsmessungen**

Die Validierung für die Luftmessungen wurde durch einen Ringversuch ergänzt. Vom 11. 8. bis 22. 8. 1995 wurden in München-Attaching drei Luftprobenahmegeräte parallel betrieben. Die Probenahme erfolgte wie in Kap. 3.1 beschrieben. Filter und PU-plugs wurden von drei Instituten unabhängig voneinander auf ihre PAK-Gehalte untersucht. Die Ergebnisse für die höher kondensierten PAK sind in Tabelle 7 dargestellt.

Die Standardabweichung für die Ergebnisse liegt je nach Substanz zwischen 5 und 20 % (Ausnahme BaP, Ind-Pyr, Cor). Alle drei Institute benutzten unterschiedliche Analysemethoden, dennoch sind die Ergebnisse zufriedenstellend.

Tab. 6: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in den Medien Luft, Boden, Pflanze

	Gerätespezifisches Detektionslimit		Luft		Boden, Pflanze	
	Nachweis- grenze	Bestimmungs- grenze	Nachweis- grenze	Bestimmungs- grenze	Nachweis- grenze	Bestimmungs- grenze
	[ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	[ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
Flu	17,381	34,005	0,035	0,068	0,217	0,425
Pyr	59,801	118,084	0,12	0,236	0,748	1,476
BcPhen	21,029	41,481	0,042	0,083	0,263	0,519
BghiF	34,841	68,19	0,07	0,136	0,436	0,852
BaA	20,303	39,678	0,041	0,079	0,254	0,496
Chr	40,218	77,182	0,08	0,154	0,503	0,965
BiNaph	51,328	99,073	0,103	0,198	0,642	1,238
BeP	18,12	35,799	0,036	0,072	0,226	0,447
BbF	20,312	39,696	0,041	0,079	0,254	0,496
BkF	6,46	12,717	0,013	0,025	0,081	0,159
BaP	15,453	30,343	0,031	0,061	0,193	0,379
DBahA	14,943	29,356	0,03	0,059	0,187	0,367
BghiP	25,483	51,694	0,051	0,103	0,319	0,646
Ind-Pyr	28,857	56,011	0,058	0,112	0,361	0,7
Anthran	64,245	123,434	0,128	0,247	0,803	1,543
Cor	15,548	30,601	0,031	0,061	0,194	0,383
2.1-BNT	84,097	163,626	0,168	0,327	1,051	2,045

### 3. Material und Methoden

Tab. 7: Ergebnisse eines Ringversuchs über Luftprobenanalysemethoden

	KFA-IPC <sup>I</sup> [ng·m <sup>-3</sup> ]	GSF-IÖC <sup>II</sup> [ng·m <sup>-3</sup> ]	UFZ-Bad Lauchstädt [ng·m <sup>-3</sup> ]
Flu	1,830	1,421	2,037
Pyr	1,190	0,929	1,249
BcPhen + BghiF	0,207		n.n.
BaA	0,110	0,097	0,106
Chr	0,310	0,282	0,294
BeP	0,160		0,080
BbF	0,320	0,152	0,126
BkF		0,054	0,069
BaP	0,090	0,058	0,090
DBahA	n.a.		n.n.
BghiP	n.a.	0,180	0,161
Ind-Pyr	n.a.	0,094	0,168
Cor	0,08		0,039

I R. Niehaus, Institut für Angewandte Physikalische Chemie, KFA Jülich

II A. Krainz, Institut für Ökologische Chemie, GSF Freising

n.a.: nicht auswertbar

n.n.: nicht nachweisbar

#### 3.6.5 Vergleich der angewandten Methoden der Boden- und Pflanzenuntersuchungen mit herkömmlichen Standardextraktionsmethoden

Die ASE als Methode zur Extraktion von PAK aus Boden- und Pflanzenproben ist erst seit 1995 bekannt. Daher wurden Vergleichsmessungen mit herkömmlichen Standardextraktionsmethoden durchgeführt. Die Tabellen 8 und 9 zeigen die Ergebnisse für den Oberboden sowie das Pflanzenmaterial. Dabei wird deutlich, daß die ASE und die Verseifung von Pflanzenproben gleiche Konzentrationen ergeben. Bei den Bodenproben zeigt sich ein differenzierteres Ergebnis: Die niedrig-kondensierten

PAK werden in geringerer Konzentration, die höher kondensierten PAK in größerer Konzentration mit der ASE erfaßt als mit der Soxtec- bzw. Kaltextraktion.

Tab. 8: Vergleich der Bodenextraktionsmethoden

	Kaltextraktion		Soxtec		ASE		Vergleich	
	Konzentra- tion [µg·kg <sup>-1</sup> ]	σ [%]	Konzentra- tion [µg·kg <sup>-1</sup> ]	σ [%]	Konzentra- tion [µg·kg <sup>-1</sup> ]	σ [%]	ASE/ Kalt- extraktion	ASE/ Soxtec
Flu	106,12	15,72	106,48	14,91	92,24	10,56	0,87	0,87
Pyr	85,3	2,88	62,74	17,22	52,59	17,85	0,62	0,84
BcPhen <sup>I</sup>	7,73	35,83	6,57	33,75	4,22	18,24	0,55	0,64
BghiF <sup>II</sup>	n.n.		7,99	103,92	n.n.			
BaA	28,14	10,22	31,5	25,46	20,69	14,17	0,74	0,66
Chr	36,2	5,59	44,53	16,8	48,89	13,48	1,35	1,1
BeP	13,69	11,55	17,66	18,52	28,82	10,76	2,11	1,63
BbF	46,72	1,93	70,15	26,27	49,61	7,51	1,06	0,71
BkF	15,88	4,95	25,65	21,85	23,44	16,55	1,48	0,91
BaP	26,47	26,66	20,43	24,26	24,18	17,03	0,91	1,18
DBahA	32,6	3,89	n.n.		2,87	12,38		
BghiP	n.n.		26,85	24,06	106,79	14,87		
Ind-Pyr	77,44	4,28	n.n.		29,67	21,2	0,38	
Cor	4,74		6,97	11,32	7,03	22,73	1,48	1,01
2.1-BNT	n.n.		n.n.		n.n.			

I Bestimmungsgrenze: 4,15 ppb

II Bestimmungsgrenze: 6,8 ppb

### 3. Material und Methoden

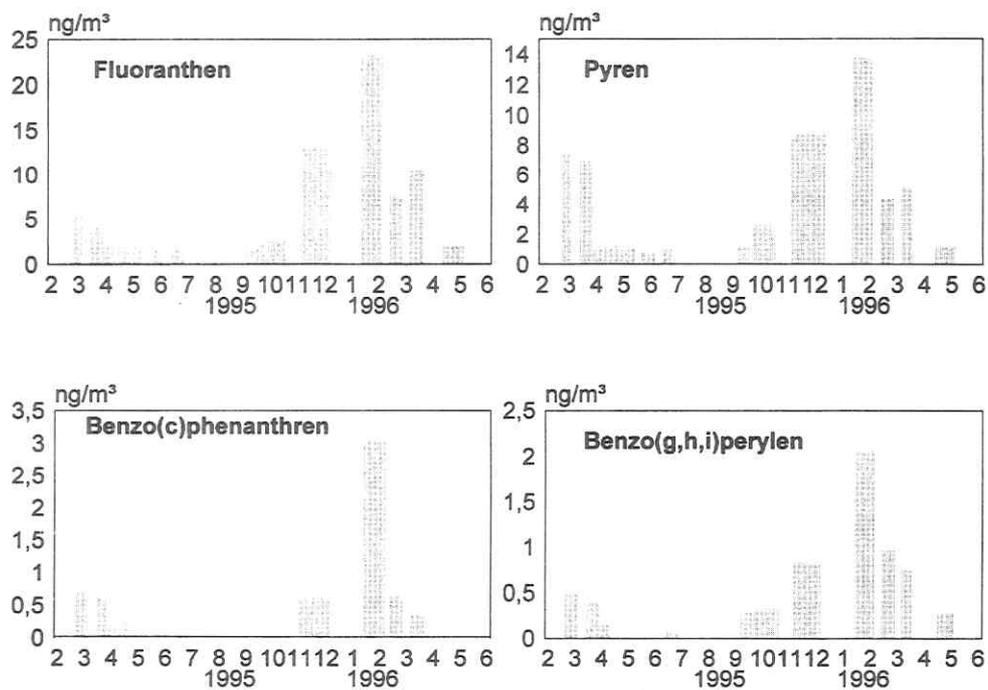
Tab. 9: Vergleich der Pflanzenextraktion mittels ASE mit der Verseifung mit methanolischer KOH

	Verseifung mit methanolischer KOH		Extraktion mit ASE		Vergleich ASE / Verseifung
	Konzentration [µg·kg <sup>-1</sup> ]	σ [%]	Konzentration [µg·kg <sup>-1</sup> ]	σ [%]	
Flu	75,04	20,41	76,75	21,76	1,02
Pyr	53,77	21,75	46,4	22,77	0,86
BcPhen	6,18	11,21	5,97	28,16	0,97
BghiF	n.n.		n.n.		
BaA	5,4	15,86	5,67	16,06	1,05
Chr	14,38	10,82	15,43	13,66	1,07
BeP	2,15	70,21	1,88	7,07	0,87
BbF	3,34	3,18	3,27	16,5	0,98
BkF	1,96	1,44	2,18	10,96	1,11
BaP	2,55	6,39	2,48	14,54	0,97
DBahA	n.n.		n.n.		
BghiP	4,42	12,97	4,08	15,6	0,92
Ind-Pyr	4,77	4,6	5,62	14,22	1,18
Anthran	n.n.		n.n.		
Cor	0,29	24,38	0,35	29,61	1,21
2.1-BNT	4,81	53,05	4,62	17	0,96

## 4. Ergebnisse

### 4.1 PAK-Immissionskonzentrationen am Untersuchungsstandort

Von Juni 94 bis Mai 1996 wurden am Standort Bad Lauchstädt Immissionsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in den Abbildungen 4 bis 17 dargestellt sind. Die Immissionskonzentration ist jeweils der Mittelwert aus zwei unabhängigen Messungen, die zahlenmäßigen Werte für alle gemessenen PAK sowie die Standardabweichungen sind im Anhang (Anhang I, Tab. I-II) aufgeführt.



**Abb. 4-7: Immissionskonzentration von Fluoranthren, Pyren, Benzo(c)phenanthren und Benzo(g,h,i)perylene am Untersuchungsstandort von Februar 1995 bis Juni 1996**

#### 4. Ergebnisse

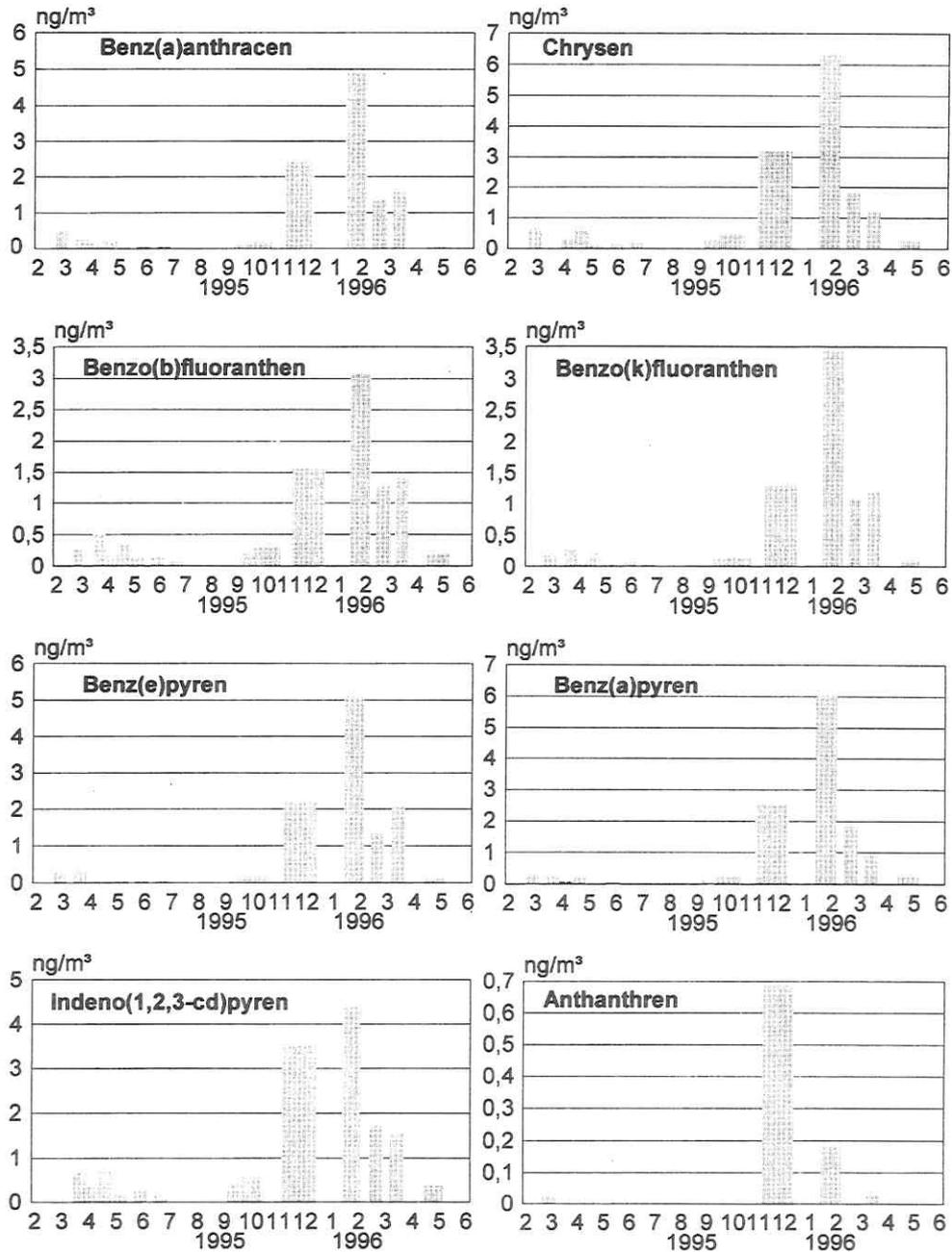
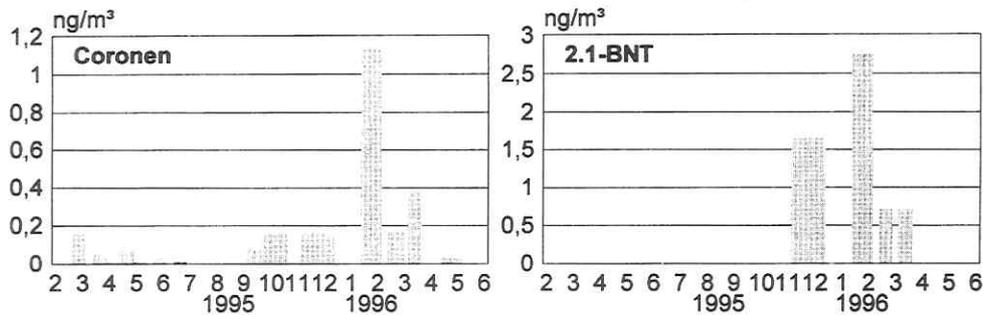


Abb. 8-15: Immissionskonzentration von Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benz(e)pyren, Benz(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren und Anthanthren am Untersuchungsstandort von Februar 1995 bis Juni 1996



**Abb. 16 und 17: Immissionskonzentration von Coronen und 2.1-BNT am Untersuchungsstandort von Februar 1995 bis Juni 1996**

Die Immissionskonzentrationen sind jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen: Im Winterhalbjahr während der Heizperiode waren die Immissionskonzentrationen deutlich höher als im Sommerhalbjahr. Während bei Flu, Pyr, BghiP und Ind-Pyr die Winterkonzentrationen ca. 6 bis 10 mal so hoch waren wie im Sommer, waren die Immissionskonzentrationen von BkF und BaP im Winter um das ca. 25fache erhöht. Die Immissionskonzentrationen von BcPhen, Chrysen und Coronen im Sommerhalbjahr bewegten sich im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze.

Der jahreszeitliche Gang der Immissionskonzentration ist für ausgewählte PAK exemplarisch in Abbildung 18 dargestellt.

Zur Vergleichbarkeit verschiedener Immissionsmessungen und zur Bestimmung der möglichen Emissionsquellen wurden die Konzentrationen normalisiert. Die auf BeP=1 normalisierten Immissionskonzentrationsprofile sind in der Abbildung 19 dargestellt.

Das Konzentrationsprofil zeigte sich im jahreszeitlichen Verlauf in Bezug auf die Rangfolge der PAK stabil. Im Winter war die Rangfolge der Konzentrationsprofile jedoch nicht so stark ausgeprägt durch die im Vergleich zum Sommer stark erhöhte Immissionskonzentration der höherkondensierten PAK. Eine Ausnahme bildete Pyren, welches in der Übergangsjahreszeit die Fluoranthren-Konzentration übersteigt.

#### 4. Ergebnisse

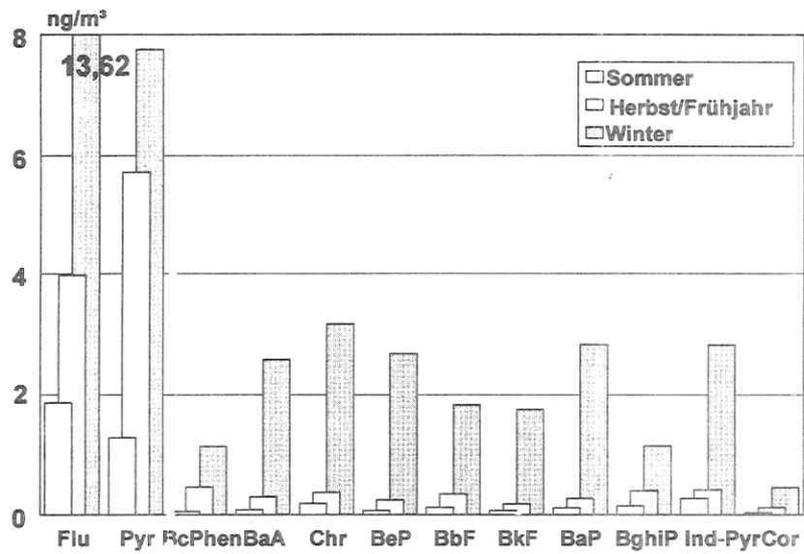


Abb. 18: Mittlere Immissionskonzentration ausgewählter PAK zu unterschiedlichen Jahreszeiten am Untersuchungsstandort

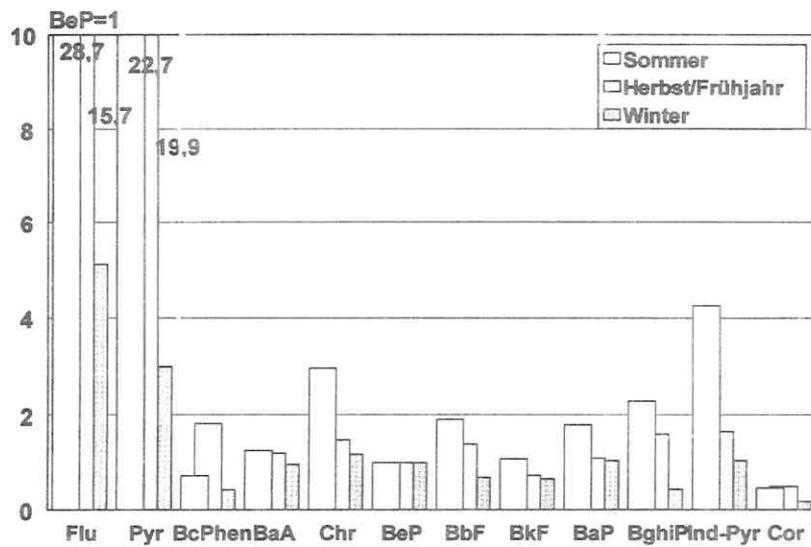


Abb. 19: Auf BeP=1 normalisierte mittlere PAK-Immissionskonzentrationen zu unterschiedlichen Jahreszeiten am Untersuchungsstandort

## 4.2 Nachweis der PAK-Deposition in zwei unterschiedlichen Depositionsmatrices

### 4.2.1 Boden als Depositionsmatrix für PAK

Seit Juni 1994 wurden auf dem Versuchsfeld Bad Lauchstädt mit Ober- und Unterbodenmaterial PAK-Depositionsmessungen auf den als Brache belassenen Flächen durchgeführt.

Die Probenahmeterminale sind in Tabelle 10 aufgeführt. Tabelle 11 zeigt die Gehalte an ausgewählten PAK zu Beginn der Messungen im Lauchstädter Ober- und Unterboden auf dem Meßfeld im Juni 1994. Da das Unterbodenmaterial frisch ausgebracht wurde und der Oberboden regelmäßig gepflügt wurde, wurde eine Probenahmetiefe von 0-5 cm gewählt. Bei späteren Probenahmen wurden kleinere Entnahmetiefen gewählt, um die Depositionsprozesse, die in den obersten cm stattfinden, beobachten zu können. Der zeitliche PAK-Konzentrationsverlauf auf der Depositionsmeßfläche ist in den Abbildungen 20 bis 23 dargestellt. Die Mittelwerte der Messungen sowie Standardabweichungen sind im Anhang I, Tab. III und IV dokumentiert.

**Tab. 10: Termine und Tiefe der Bodenprobenahme auf dem Depositionsmeßfeld**

Probenahmetermin	Unterbodenmaterial		Oberbodenmaterial	
	Probenahmetiefe [cm]	Wiederholungen	Probenahmetiefe [cm]	Wiederholungen
<b>16.6.94</b>	0-5	3	0-5	3
<b>4.7.95</b>	0-1	4	0-1	3
	1-2	2	1-2	2
<b>16.11.95</b>	0-1	2	0-1	2
	1-2	2	1-2	2
<b>16. 4. 96</b>	0-1	5	0-1	2
	1-2	2	1-2	2
<b>17.11.96</b>	0-1	3	0-1	2
	1-2	3	1-2	2

#### 4. Ergebnisse

Tab. 11: PAK-Ausgangskonzentration im Lauchstädter Boden zu Beginn der Depositionsmessungen im Juni 1994

	Oberboden 0 - 5 cm		Unterboden 70-150 cm	
	Konzentration [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$ (n=4) [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	Konzentration [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$ (n=4) [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
Flu	92,24	9,74	2,67	0,43
Pyr	52,59	9,39	2,29	0,33
BcPhen	4,22	0,77	n.n.	
BghiF	n.n.		n.n.	
BaA	20,69	2,39	0,65	0,03
Chr	48,89	6,59	1,48	0,34
BeP	28,82	3,1	0,88	0,18
BbF	49,61	3,73	1,04	0,08
BkF	23,44	3,88	0,48	0,07
BaP	24,18	4,12	0,54	0,06
BghiP	106,79	15,88	1,59	0,32
Ind-Pyr	29,67	6,29	1,17	0,34
Cor	7,03	1,6	n.n.	
2.1-BNT	n.n.		n.n.	

n.n.: nicht nachweisbar

$\sigma$ : Standardabweichung

Vor allem im Unterbodenmaterial zeigten sich starke Konzentrationsschwankungen mit insgesamt zunehmender Tendenz. Der zeitliche Konzentrationsverlauf im Oberbodenmaterial zeigte unterschiedliche Trends: Bei den niedrig-kondensierten PAK traten Verluste auf, während bei den höher-kondensierten PAK eine Konzentrationszunahme beobachtet wurde. Eine eingehendere Beschreibung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs in beiden Bodenmaterialien ist in den Kapiteln 5.4.1 und 5.4.2 vorhanden.

Die Konzentrationsprofile waren bei allen Proben gleich (vgl. Kap. 5.1).

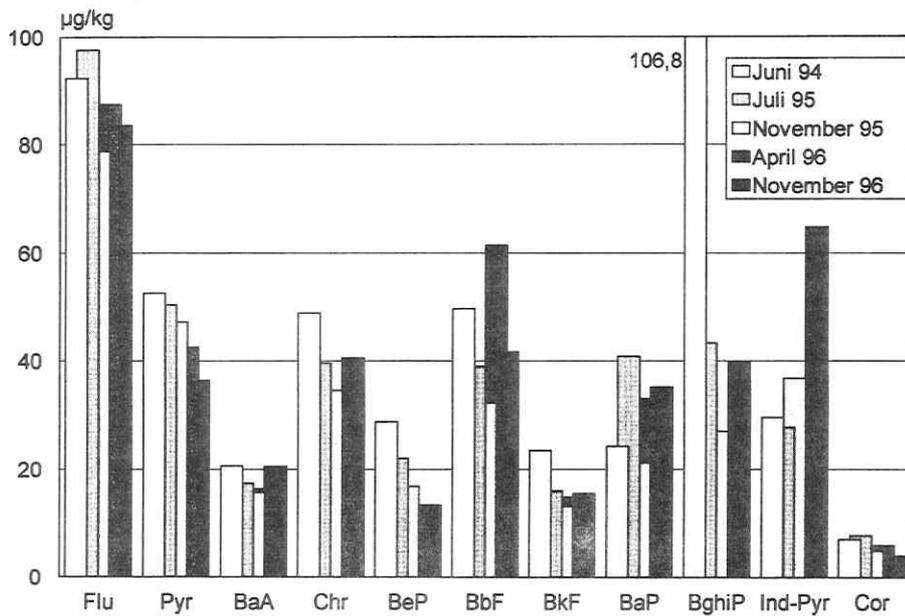


Abb.20: PAK-Konzentration im Lauchstädter Oberbodenmaterial (0-1 cm) zu verschiedenen Depositionsmeßpunkten

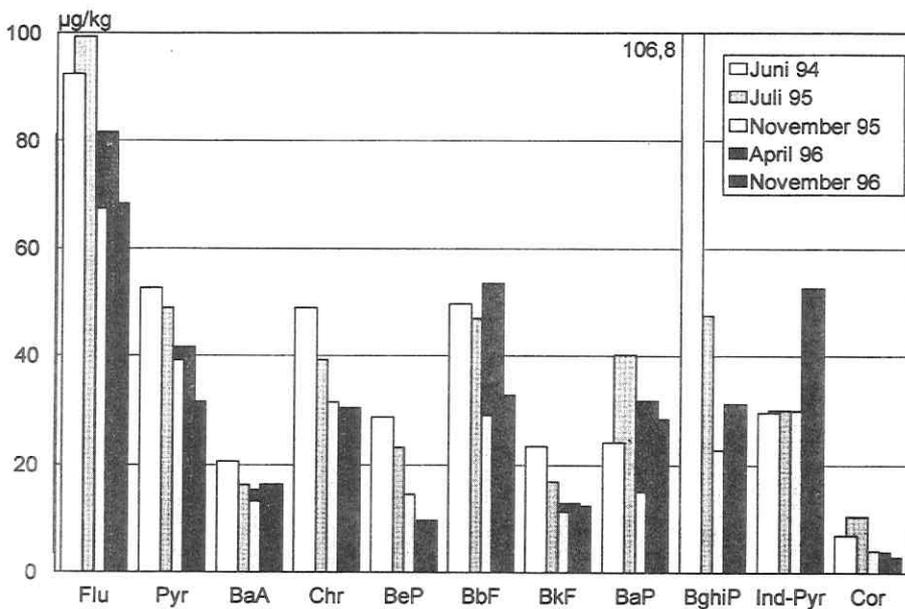


Abb.21: PAK-Konzentration im Lauchstädter Oberbodenmaterial (1-2 cm) zu verschiedenen Depositionsmeßpunkten

#### 4. Ergebnisse

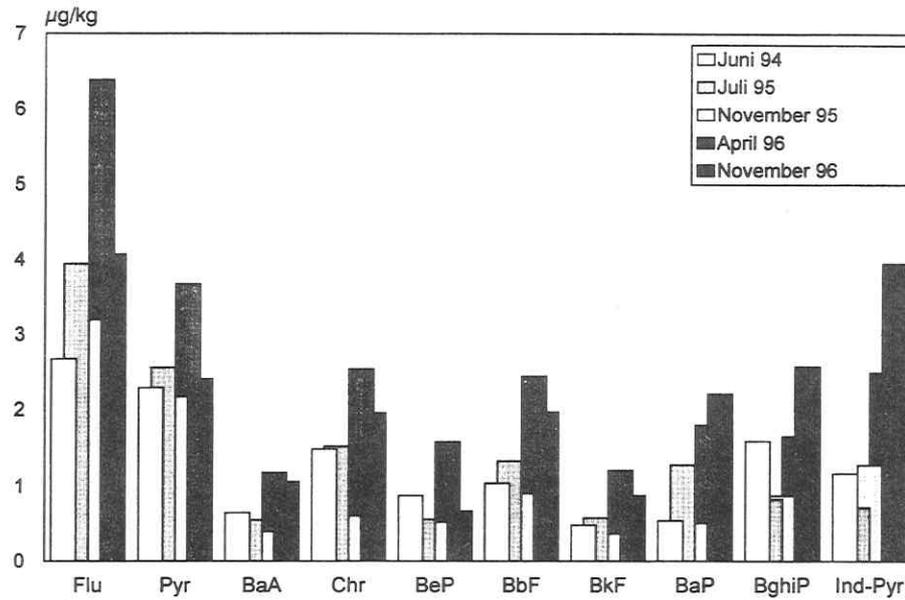


Abb. 22: PAK-Konzentration im Lauchstädter Unterbodenmaterial (0-1 cm) zu verschiedenen Depositionsmeßpunkten

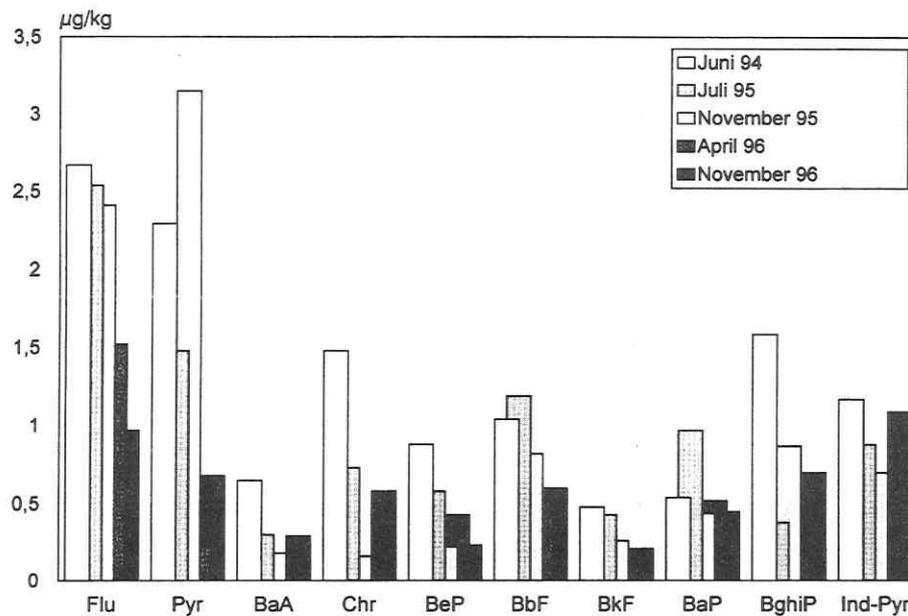


Abb.23: PAK-Konzentration im Lauchstädter Unterbodenmaterial (1-2 cm) zu verschiedenen Depositionsmeßpunkten

Zusätzlich zu den Bodenmaterialien auf der Depositionsmeßfläche wurden Bodenproben aus den Jahren 1956 und 1977 auf ihren PAK-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt. Die Bodenproben stammen aus dem Bodenarchiv des UFZ und waren auf 2 mm gesiebt und luftgetrocknet in verschlossenen Glasbehältern aufbewahrt worden. Die Bodenproben der Fläche A entstammten einer Ackerfläche unter ortsüblicher Bewirtschaftung, die Bodenproben der Fläche B wurden dem langjährigen Dauerdüngungsversuch Bad Lauchstädt, Variante Mineraldüngung entnommen.

**Tab. 12: PAK-Konzentration im Oberboden (0-30 cm) am Standort Bad Lauchstädt in den Jahren 1956 und 1977**

	1956 Fläche A		1956 Fläche B		1977 Fläche B	
	Konzentration [µg·kg <sup>-1</sup> ]	σ (n=5) [%]	Konzentration [µg·kg <sup>-1</sup> ]	σ (n=5) [%]	Konzentration [µg·kg <sup>-1</sup> ]	σ (n=5) [%]
<b>Flu</b>	131,42	2,86	155,4	9,39	192,16	5,26
<b>Pyr</b>	58,9	2,94	82,27	12,76	83,33	8,05
<b>BcPhen</b>	2,8	29,85	3,31	86,6	n.n.	
<b>BaA</b>	16,66	8,34	45,62	24,12	16,98	5,91
<b>Chr</b>	31,1	11,49	56,43	16,32	32,66	2,4
<b>BeP</b>	8,96	13,83	16,41	1,24	9,34	1,67
<b>BbF</b>	27,4	3,43	51,64	11,02	26,94	2,02
<b>BkF</b>	11,52	5,05	25,55	15,62	11,13	2,99
<b>BaP</b>	26,37	9,24	81,09	21,74	21,49	2,17
<b>DBahA</b>	n.n.		n.n.		n.n.	
<b>BghiP</b>	28,27	6,15	62,39	21,57	18,88	18,73
<b>Ind-Pyr</b>	44,68	11,06	78,7	13,46	37,69	20,92
<b>Cor</b>	2,65	13,41	3,72	16,05	3,42	13,65
<b>2.1-BNT</b>	n.n.		n.n.		n.n.	

## 4. Ergebnisse

---

### 4.2.2 Pflanzen als Depositionsmatrix für PAK

In den Jahren 1994 und 1995 wurden Grünkohlpflanzen auf dem Depositionsmeßfeld exponiert. Tabelle 13 zeigt die Anzahl der Pflanzen und die Zeiträume der Grünkohlexposition. Von allen Pflanzen wurden zu Beginn der Exposition Blätter abgenommen, um den Startwert zu bestimmen (vgl. Abb. 24). Für die Bestimmung der PAK-Gehalte wurden die Blätter von der Mittelrippe getrennt untersucht. Die Gehalte an ausgewählten PAK in Pflanzenstengeln und Blättern nach verschiedenen Expositionszeiträumen sind in den Abbildungen 25 - 29 dargestellt, die Konzentrationen aller gemessenen PAK sowie die Standardabweichungen sind im Anhang I, Tab. V-X dokumentiert.

**Tab. 13: Anzahl der Grünkohlpflanzen und ihr Expositionszeitraum auf der Depositionsmeßfläche am Untersuchungsstandort**

Expositionszeitraum	Anzahl der Grünkohlpflanzen	
	Oberbodenmaterial	Unterbodenmaterial
14.9.-16.11.94	6	7
5.8.-11.10.95	4	3
5.8.-13.12.95	3	4
11.10.-13.12.95	4	6

Die PAK-Gehalte in den Blättern waren abhängig von der Expositionsdauer und der Jahreszeit. Im Winter waren die Konzentrationen deutlich höher als im Sommer. Die Blätter zeigten keine Konzentrationsunterschiede in Abhängigkeit vom Bodenmaterial, auf dem sie kultiviert wurden. Die Pflanzenstengel hatten deutlich niedrigere PAK-Gehalte als die Blätter.

Die Konzentrationsprofile waren in allen Proben gleich (vg. Kap. 5.1).

Eine eingehendere Diskussion der PAK-Gehalte der Grünkohlpflanzen ist in Kapitel 5.4.5 enthalten.

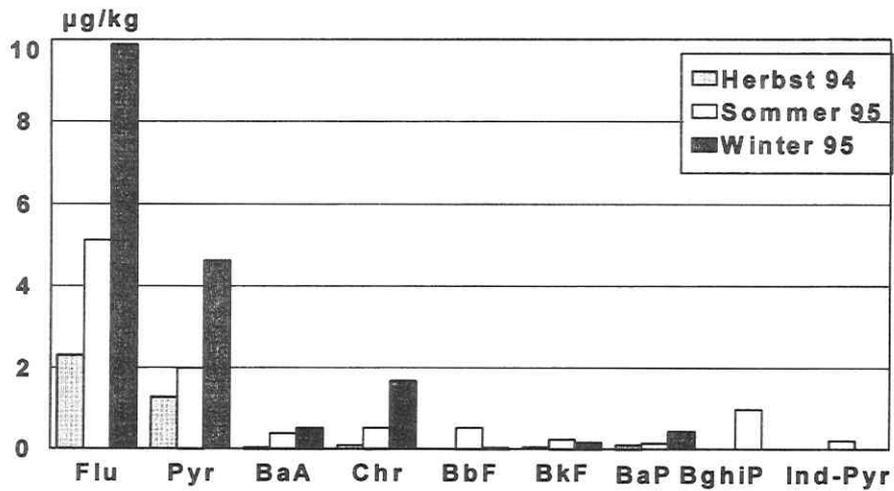


Abb. 24: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern zu Beginn der Exposition auf dem Depositionsmeßfeld zu unterschiedlichen Jahreszeiten

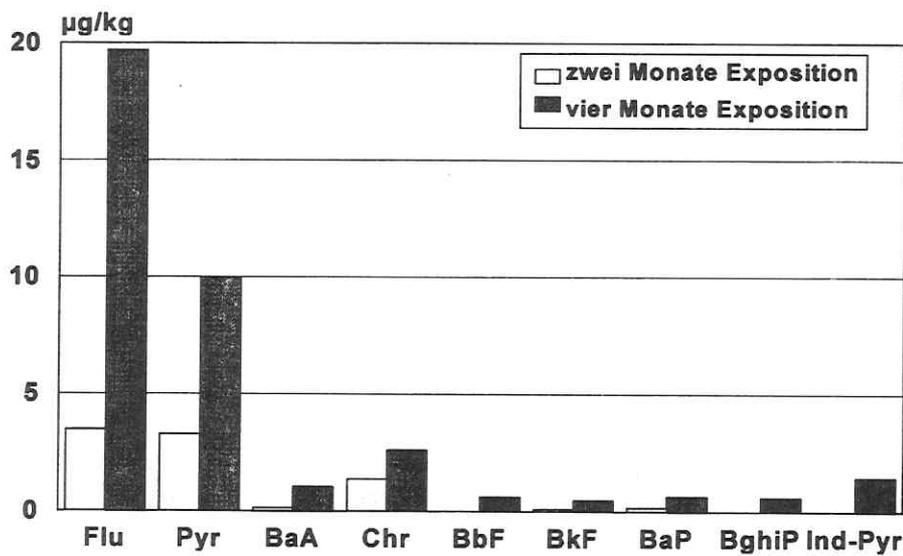


Abb. 25: PAK-Konzentration in den Mittelrippen von Grünkohl nach zwei- sowie viermonatiger Exposition im Freiland

#### 4. Ergebnisse

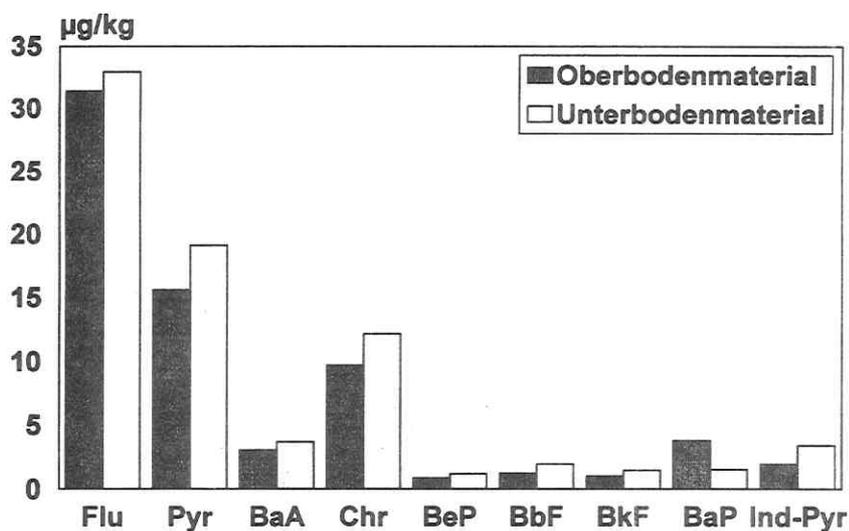


Abb. 26: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern (auf Ober- bzw. Unterbodenmaterial kultiviert) nach zweimonatiger Exposition im Herbst im Freiland (Exposition 14. 9. - 16. 11. 94)

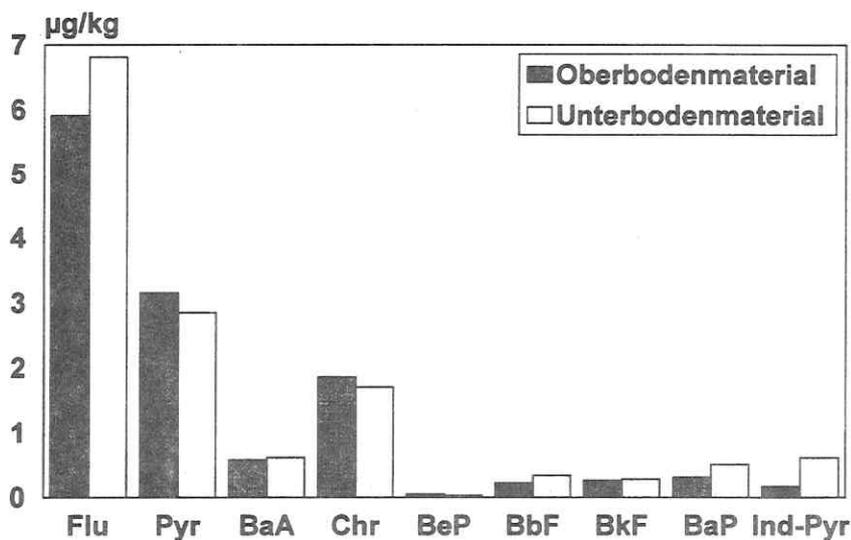


Abb. 27: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern (auf Ober- bzw. Unterbodenmaterial kultiviert) nach zweimonatiger Exposition im Sommer im Freiland (Exposition 5. 8. - 11. 10. 95)

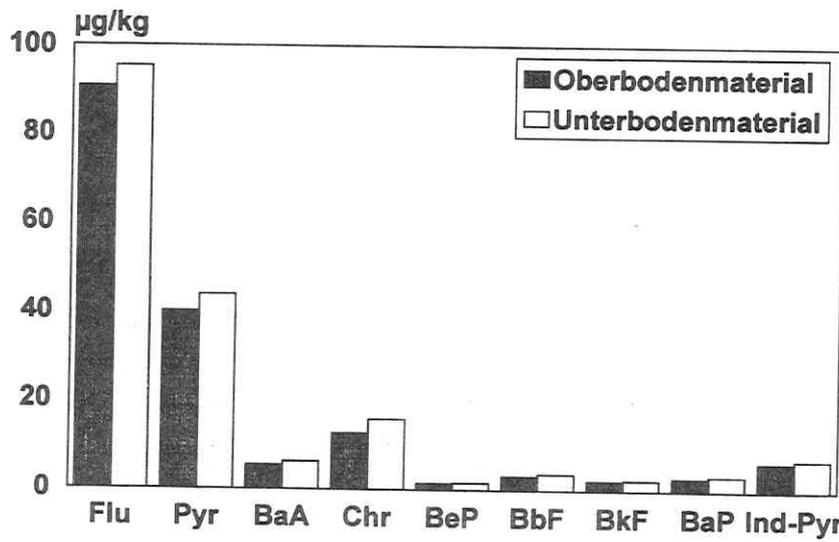


Abb. 28: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern (auf Ober- bzw. Unterbodenmaterial kultiviert) nach zweimonatiger Exposition im Winter im Freiland (Exposition 11. 10. - 13. 12. 95)

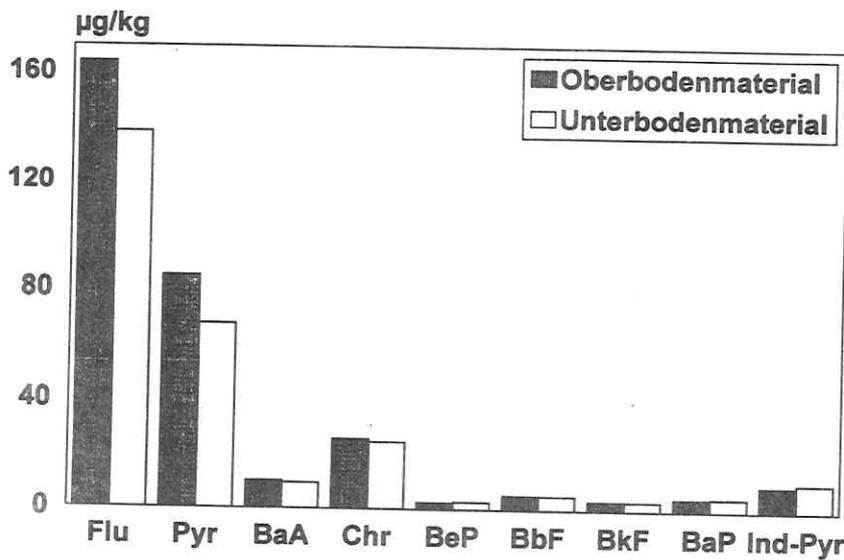


Abb. 29: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern (auf Ober- bzw. Unterbodenmaterial kultiviert) nach viermonatiger Exposition in der zweiten Jahreshälfte im Freiland (Exposition 5. 8. - 13. 12. 95)

## 5. Diskussion

---

### 5. Diskussion

#### 5.1 Konzentrationsprofilanalyse - eine Methode zum Vergleich der Konzentrationen in unterschiedlichen Matrices

Konzentrationsprofilanalysen erlauben Aussagen zur Vergleichbarkeit der PAK-Konzentrationen in verschiedenen Matrices<sup>16,18,74</sup>. Sie sind beispielsweise eine bewährte Methode zur Bestimmung der Emissionsquellen bei diffuser Luftschadstoffverteilung bzw. einer Bodenhintergrundkontamination (vgl. auch Kap. 2). Daher wurden auch die vorliegenden Ergebnisse einer Konzentrationsprofilanalyse unterzogen, um zunächst die grundsätzliche Eignung von Boden und Pflanzen als Matrix für Depositionsmessungen zu zeigen. Darüber hinaus können Aussagen über die Herkunft der PAK erwartet werden.

Für einen Konzentrationsprofilvergleich wurden alle Messungen auf BeP=1 normiert und verschiedenen statistischen Tests (Programm Statistica©Statsoft Inc. 1993) unterzogen. Die über alle Messungen gemittelten Konzentrationsprofile sind in Abbildung 30 dargestellt.

Eine Korrelationsanalyse (Pearson R,  $p < 0,05$ ) über alle Messungen der einzelnen PAK zeigte starke lineare Korrelationen ( $r > 0,7$ ) vor allem zwischen den Komponenten Flu, Pyr, BaA, Chr, BkF, BaP und Ind-Pyr, etwas schwächere Korrelationen ( $r > 0,5$ ) dieser PAK mit Anthen und BbF. BcPhen und 2.1-BNT korrelierten nur schwach miteinander ( $r = 0,34$ ), was vor allem auf ihre geringen Konzentrationen in den meisten Proben bzw. Nicht-Nachweisbarkeit in den anderen Fällen zurückzuführen ist. BcPhen korrelierte in der gleichen Größenordnung zusätzlich mit Flu und Pyr. Zwischen den PAK DBahA, BghiP, Cor konnten keine Korrelationen untereinander, noch mit anderen PAK gefunden werden.

Flu, Pyr, BaA, Chr, BkF, BaP und Ind-Pyr können aufgrund ihrer starken linearen Korrelation wohl derselben Hauptemissionsquelle (vgl. Kap 5.3) zugeordnet werden, während die anderen PAK andere Emissionsursachen haben können.

Eine Spearman-Ranganalyse der Konzentrationsprofile von Luft, Boden und Pflanze zeigte eine Korrelation aller Profile in allen PAK ( $r > 0,7$ ;  $p < 0,05$ ). Die Ähnlichkeit der Konzentrationsprofile von Boden und Pflanze zeigen, daß beide passiven Sammler eine geeignete Matrix für Depositionsmessungen darstellen. Da die Ranganalyse ein nicht-parametrisches Verfahren ist, wurden die Profile zusätzlich einer MANOVA unterzogen, um genauere Aussagen treffen zu können.

Die Varianzanalyse der Profile des Ober- und Unterbodenmaterials zeigte keine signifikanten Unterschiede ( $p < 0,05$ ) bis auf die PAK BcPhen und 2,1-BNT, die im Unterboden nicht nachgewiesen werden konnten. Daher wurden die Bodenkonzentrationsprofile aus verschiedenen Bodentiefen und Bodenmaterialien in eine Gruppe zusammengefaßt und die genannten zwei PAK aus der weiteren Bodenprofilanalyse ausgeschlossen.

Die Konzentrationsprofile der Luft wurden zunächst in drei Gruppen eingeteilt: Sommer, Winter und Übergangszeit. Es zeigten sich signifikante jahreszeitliche Unterschiede der Immissionsprofile bei den Komponenten Flu ( $F=11,4$ ), BbF ( $F=6,9$ ), BkF ( $F=12,8$ ) und Ind-Pyr ( $F=37,8$ ). Darüberhinaus waren die Unterschiede nicht ganz so stark ausgeprägt bei Pyr und BaA ( $F=4,2$ ;  $p=0,06$  für beide PAK). Die Komponenten Chr, Cor, 2.1-BNT konnten nur im Winter mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Für alle anderen PAK ist das Konzentrationsprofil im jahreszeitlichen Gang ohne statistisch signifikante Unterschiede. Die PAK mit einem jahreszeitlichen Gang konnten aufgrund ihrer linearen Korrelation untereinander derselben Emissionsquelle zugeordnet werden, die entweder kontinuierlich emittiert oder eine lange Verweildauer der PAK in der Luft anzeigt. Diese Emissionsquelle (Braunkohleverbrennung, vgl. Kap. 5.3) hat jedoch einen unterschiedlichen prozentualen Anteil an der Immissionskonzentration, auch wenn sie als Hauptemissionsquelle identifiziert werden konnte. Darüber hinaus gibt es noch eine zweite Emissionsquelle, die im Sommerhalbjahr die Immissionskonzentrationsprofile wesentlich prägt.

Die Varianzanalyse der Konzentrationsprofile von Boden und Luft (Sommerhalbjahr und Winterhalbjahr) ergab für das Sommerhalbjahr signifikante Unterschiede für die PAK Flu ( $F=49$ ) und Pyr ( $F=17$ ). Im Winterhalbjahr ließen sich für alle PAK außer

## 5. Diskussion

---

BghiP und BbF keine signifikanten Unterschiede in den Konzentrationsprofilen nachweisen.

Die PAK werden somit grundsätzlich proportional zu ihrem Anteil in der Luft in den Boden eingetragen, wobei der Boden eine Senke darstellt und die Schadstoffe sehr persistent sind. Nicht nur die Höhe der PAK-Konzentration, sondern auch das Profil zeigen, daß andere Kontaminationsquellen im Boden ausgeschlossen werden können und die PAK-Bodenbelastung ausschließlich von luftgetragenen PAK herrührt. Die im Sommer höheren Flu- und Pyr-Anteile in der Immissionskonzentration schlagen sich nicht in einem höheren Anteil im Boden nieder. Ursache dafür ist vor allem die im Winter höhere Gesamtkonzentration an PAK in der Luft, die einen höheren Gesamteintrag in den Boden zur Folge hat. Darüber hinaus kann dies ein Hinweis auf einen möglichen Verlust an Flu und Pyr im Boden im Sommer sein.

2.1-BNT konnte in den Pflanzenproben nachgewiesen, aber nicht quantifiziert werden. Die Komponente wurde daher bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt. Die Konzentrationsprofile im Grünkohl lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Das Konzentrationsprofil von der Exposition von August bis Oktober 95 ist deutlich anders als die Profile der anderen Expositionszeiträume, die sich nur in den PAK Flu und Pyr signifikant voneinander unterscheiden. Das Konzentrationsprofil August bis Oktober 95 ist aus den Pflanzen berechnet, die die niedrigste absolute PAK-Konzentration in den Blättern aufwiesen. Ferner lag zum Expositionszeitpunkt eine Immissionssituation vor, welche typisch ist für das Sommerhalbjahr. Die übrigen Konzentrationsprofile repräsentieren Expositionszeiträume der Übergangs- sowie Winterperiode, was sowohl durch die Höhe der absoluten PAK-Konzentration in den Pflanzen als auch durch die Immissionskonzentrationen zum Expositionszeitraum nachgewiesen werden konnte.

Eine MANOVA zwischen den Immissionskonzentrationsprofilen im Sommer bzw. während der Heizperiode und den Pflanzenkonzentrationsprofilen der entsprechenden Jahreszeit zeigte signifikante Unterschiede in den Profilen für alle PAK außer BcPhen, DBahA, BghiP und Cor.

Die absolute PAK-Aufnahme der Pflanzenblätter ist zwar proportional der Immissionskonzentration, das Konzentrationsprofil der Pflanzen entspricht jedoch nur ein-

geschränkt (Spearman-Ranganalyse signifikant) dem Luftkonzentrationsprofil. Grundsätzlich sind Grünkohlpflanzen als Depositionssammler für PAK geeignet, wenn auch hier die Sammleroberfläche offensichtlich einen selektiven Beitrag zur PAK-Deposition leistet. Emissionsquellen können aufgrund von Pflanzenproben also nicht unbedingt bestimmt werden.

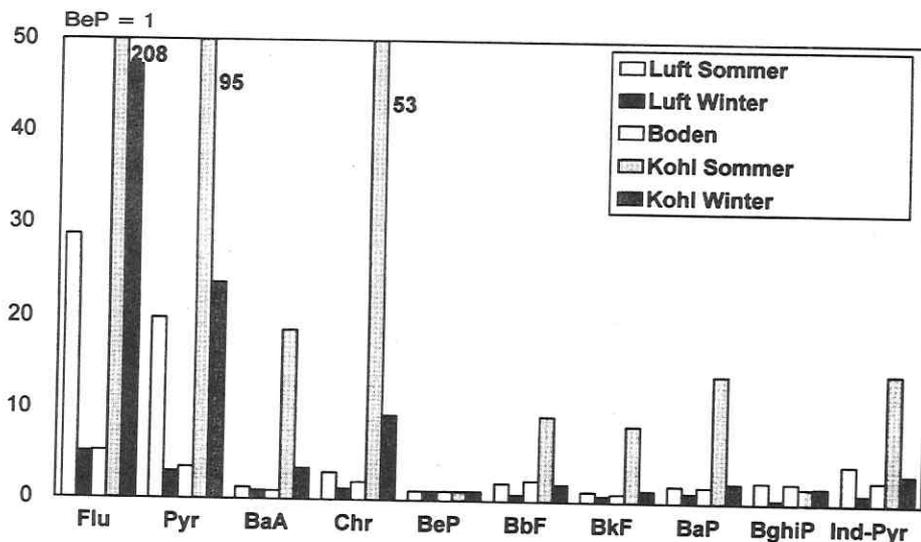


Abb. 30: Vergleich der mittleren Konzentrationsprofile von Luft, Boden und Grünkohlblättern am Untersuchungsstandort zu verschiedenen Jahreszeiten

## 5.2 Bewertung der PAK-Immissionskonzentration am Standort Bad Lauchstädt im Vergleich zu anderen Standorten

Eine Beurteilung der PAK-Immissionssituation am Standort Bad Lauchstädt kann in zwei Punkte gegliedert werden: Wie ist die Höhe der PAK-Luftkonzentration einzuschätzen und welche Emittenten sind als Ursache für die Immissionssituation zu identifizieren?

Ein Vergleich mit Immissionsmessungen an anderen Standorten erweist sich als schwierig, da die Sammelmethode sehr unterschiedlich ist<sup>30</sup>: High-Volume Messungen werden bevorzugt verwendet, da sie kürzere Probenahmezeiten erlauben und mobil einsetzbar sind. Low-volume Messungen über einen langen Zeitraum sind da-

## 5. Diskussion

---

gegen unempfindlich gegenüber Tageszeitenschwankungen und liefern bis um die Hälfte niedrigere Immissionskonzentrationen<sup>34</sup>. Darüberhinaus haben nicht alle Sammler eine Kombination von Filter und PU-plug, bei Sammlern, die nur mit Filtern ausgestattet sind, werden vor allem Flu und Pyr nicht quantitativ erfaßt<sup>31</sup>.

Um eine Bewertung der Immissionsbelastung des Standortes vornehmen zu können, wurden die absoluten Immissionskonzentrationen von drei weiteren Standorten zum Vergleich herangezogen. Immissionsmessungen in Jülich<sup>33,34</sup> und Attaching (vgl. Kap. 3.6.4) wurden mit den gleichen Sammlern wie in Bad Lauchstädt betrieben. Ferner wurden noch Daten aus Schweden<sup>18</sup> zum Vergleich benutzt, da auch hier die low-volume Sammeltechnik betrieben wurde.

Der Standort Jülich mit seiner ländlichen Umgebung ist dem in Bad Lauchstädt am ähnlichsten. An beiden Standorten existiert Braunkohleverstromung, jedoch werden unterschiedliche Heizungsformen genutzt. Der Standort Attaching ist eine mittelgroße Stadt, in der hauptsächlich verkehrsbedingte Immissionen zu erwarten sind. In Schweden wurden Messungen sowohl in der Stockholmer Innenstadt als auch in einiger Entfernung zur Großstadt durchgeführt.

Die Immissionskonzentration aller gemessenen PAK variiert in Bad Lauchstädt jahreszeitenabhängig zwischen 4 und 45 ng·m<sup>-3</sup>. Damit ist die PAK-Belastung im Sommer mit den Standorten Jülich und Attaching vergleichbar und entspricht der eines ländlichen Standortes mit hoher Siedlungsdichte in der näheren Umgebung. Im Winter ist die PAK-Immissionskonzentration erheblich höher als an den Vergleichsstandorten. Aus Langzeitmessungen an Standorten in den alten Ländern der BRD<sup>17</sup> ist bekannt, daß im Winterhalbjahr im ländlichen Bereich und in Wohngebieten eine doppelt so hohe PAK-Immissionskonzentration auftritt wie im Sommerhalbjahr. Standorte mit hauptsächlich verkehrsbedingten Immissionen, z.B. Frankfurt/Main, zeigen keine jahreszeitliche Variabilität der Immissionen<sup>28,29</sup>. Die große jahreszeitliche Variabilität am Untersuchungsstandort deutet auf stärkere Emissionsquellen im Winter als in den alten Ländern der BRD. Messungen in der Umgebung der Städte Weißenfels und Naumburg<sup>67</sup> zeigen jedoch, daß die PAK-Belastung am Untersuchungsstandort niedriger ist als in Städten und kleinen Ortschaften der Region.

Beim Vergleich der Immissionskonzentrationsprofile können auch Messungen mit high-volume Sammlern miteinbezogen werden, da die Konzentrationsprofile unabhängig von der eingesetzten Sammelmethodik sind.

Das Winter-Immissionsprofil konnte durch eine Pearson R-Korrelation eindeutig der Gruppe der Braunkohle-Hausbrand-bedingten Immissionsprofile zugeordnet werden. Ein Vergleich mit Immissionsprofilen aus der Region Weißenfels/Naumburg<sup>67</sup> ergab eine positive Korrelation ( $r > 0,9$ ) der PAK Flu, Pyr, Ind-Pyr untereinander sowie der PAK BbF, DBahA und Cor untereinander. Die Stoffe BaA, BkF und BaP zeigen schwächere Korrelationen ( $r > 0,7$ ) mit der ersten PAK-Gruppe. Die Anwesenheit von 2.1-BNT in der Luft am Untersuchungsstandort ist ein zusätzlicher Indikator für Braunkohleverbrennung, da die Braunkohle in den Neuen Ländern stark schwefelhaltig ist.

Das Sommer-Immissionsprofil in Bad Lauchstädt läßt sich mit verkehrsbedingten Immissionsprofilen eines Straßentunnels<sup>17</sup>, sowie den Städten Attaching und einer Kleinstadt nördlich Londons<sup>91</sup> vergleichen. Besonders starke Korrelationen ( $r > 0,9$ ) ergaben sich zwischen den PAK Flu-Pyr, Pyr-BaA, BghiP-BkF, sowie Ind-Pyr-BaP.

### 5.3 Vergleich der Immissionskonzentration mit Emissionsprofilen

Die Herkunft der luftgetragenen PAK am Untersuchungsstandort läßt sich durch einen Vergleich der Immissionskonzentrationsprofile mit Emissionskonzentrationsprofilen ermitteln. 1986 wurden an einem Kachelofen, der mit Braunkohle befeuert wurde, in der Anheiz- und in der Durchbrandphase Staubemissionsmessungen durchgeführt<sup>92</sup>. Sowohl die Braunkohle, als auch der Ofen waren typisch für den Hausbrand zu dieser Zeit in Ostdeutschland. Der emittierte Staub wurde auf Einzelsubstanzen untersucht, darunter auch ausgewählte PAK. In der Abbildung 30 ist das Emissionsprofil der Braunkohle neben einem Immissions- und einem Bodenkonzentrationsprofil von Bad Lauchstädt dargestellt. Für das Emissionsprofil wurden die Staubkonzentrationen der PAK, die auch in Bad Lauchstädt untersucht wurden, ausgewählt und auf BeP normalisiert. Zusätzlich wurden Emissionsprofile einer

## 5. Diskussion

Steinkohlenbrikettheizung<sup>17</sup>, eines Ottomotors<sup>26</sup> und eines Ofens mit Befeuerung durch Braunkohle aus der Ville<sup>27</sup> zum Vergleich herangezogen.

Bei einer Spearman Rangkorrelation der Profile der Immissionskonzentration, Bodenbelastung und Braunkohleverbrennungsemission konnte eine signifikante Ähnlichkeit der Profile mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit  $<0,05$  nachgewiesen werden. Dabei ist bei den Substanzen Fluoranthren und Pyren anzumerken, daß sie in der Luft hauptsächlich nicht an Partikel gebunden sind, sie wurden kaum auf den Partikelfiltern, sondern in den PU-Plugs nachgewiesen. Bei den Ofenemissionen durch Braunkohleverbrennung wurde nur der Staub<sup>92</sup> bzw. das Kondensat<sup>27</sup> untersucht, man kann also davon ausgehen, daß die tatsächlichen Emissionen von Fluoranthren und Pyren erheblich höher liegen, während die höherkondensierten PAK in den Emissionsmessungen einen höheren Anteil am Profil haben als bei den Immissionen.

Darüber hinaus ließen sich die Immissionskonzentrationsprofile der Sommer- und der Übergangszeit mit Emissionen eines Fahrzeugs mit Ottomotor korrelieren. Während also das gesamte Jahr über Emissionen aus Braunkohleverbrennungsprozessen in der Luft am Untersuchungsstandort nachweisbar sind, sind diese im Sommer so niedrig, daß zusätzlich verkehrsbedingte Emissionen für die Gesamt-PAK-Immissionssituation relevant werden.

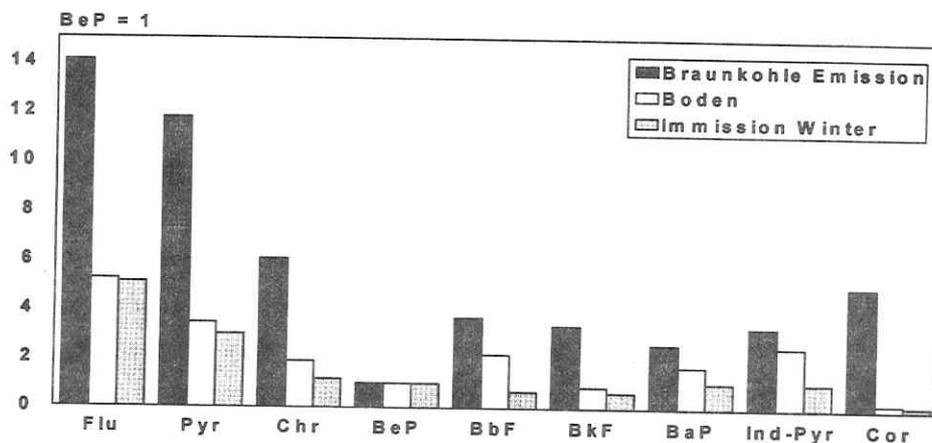


Abb. 31: Vergleich eines Braunkohleemissionsprofils [nach 92] mit einem Immissionskonzentrationsprofil und einem Bodenkonzentrationsprofil am Untersuchungsstandort Bad Lauchstädt

## 5.4 PAK-Depositionsmessungen mittels Passivsammlern

### 5.4.1 PAK-Konzentrationsverlauf im Oberbodenmaterial

Über eine Konzentrationsprofilanalyse der Boden- und Luftmessungen konnte gezeigt werden, daß PAK proportional zu ihrem Anteil in der Luft in den Boden eingetragen werden und andere Kontaminationsquellen am Untersuchungsstandort ausgeschlossen werden können (vgl. Kap. 5.1). Darüber hinaus wurden Emissionen aus Braunkohleverbrennung eindeutig als Hauptursache der PAK-Gehalte im Boden identifiziert (vgl. Kap. 5.3).

Insgesamt ist die PAK-Bodenkonzentration sehr niedrig, sie befindet sich im Bereich der "natürlichen" Hintergrundbelastung durch atmosphärische Deposition. Vergleichbare Konzentrationen werden auch von anderen ländlichen und als Reinluftgebiet ausgewiesenen Regionen in Nordrhein-Westfalen berichtet<sup>74</sup>.

**Tab. 14: Lineare Regressionskoeffizienten ( $p < 0,05$ ) zwischen PAK-Konzentration und zeitlichem Konzentrationsverlauf im Oberbodenmaterial während des Beobachtungszeitraumes Juni 94 bis November 96**

Schicht	0-1 cm	1-2 cm
Flu		-0,58
Pyr	-0,62	-0,72
Chr	-0,33	-0,76
BeP	-0,68	-0,79
BbF		-0,46
BkF	-0,48	-0,79
DBahA		-0,86
BghiP	-0,53	-0,79
Ind-Pyr	0,648	0,51

Die PAK-Konzentration im Oberbodenmaterial wurde zunächst einer Varianzanalyse hinsichtlich der Konzentration in den Bodenschichten 0-1 und 1-2 cm sowie ihrem zeitlichen Verlauf unterzogen (vgl. Tab. 14). Dabei zeigte sich, daß die PAK-Konzentration sowohl hinsichtlich ihrer Schicht als auch ihrem zeitlichen Verlauf variiert ( $p < 0,05$ ). Die Varianzanalyse zwischen den einzelnen Bodenschichten ein Jahr nach

## 5. Diskussion

---

dem letzten Pflügen erwies sich lediglich beim BbF positiv, im Laufe des Beobachtungszeitraumes bis November 96 wurden die Konzentrationsunterschiede jedoch bei allen Komponenten bis auf BcPhen, DBahA, Cor und 2.1-BNT signifikant.

Um Aussagen über den zeitlichen Konzentrationsverlauf treffen zu können, wurden daher die Schichten getrennt voneinander betrachtet. Dabei war die Schicht 1-2 cm empfindlicher hinsichtlich des zeitlichen Konzentrationsverlaufs. Die signifikanten ( $p < 0,05$ ) linearen Regressionskoeffizienten für beide Bodenschichten sind in Tabelle 14 dargestellt. Auffällig ist dabei, daß die Konzentrationen für mehrere PAK im Laufe des Beobachtungszeitraumes abnehmen. Diese Tendenz ist in der 1-2 cm Schicht ausgeprägter als in der 0-1 cm Schicht. Ursache dafür könnte ein Verlust einiger PAK im Boden sein, der in der obersten Schicht durch Depositionsprozesse abgeschwächt, nivelliert oder überkompensiert wird.

Die Verluste können auf unterschiedliche Prozesse zurückgeführt werden, die jedoch im Rahmen dieser Untersuchungen nicht quantifizierbar waren. Mikrobielle Abbauprozesse haben möglicherweise den größten Anteil an den Verlusten, was aus den jahreszeitlichen Unterschieden der Verlustraten abgeleitet werden könnte (vgl. Kap. 5.4.2). Darüber hinaus können Ausgasung der PAK sowie Photo-Oxidation an der Oberfläche eine Rolle spielen. Zusätzlich könnte auch ein Transport in untere Bodenhorizonte stattfinden, da auch tiefergelegene Bodenschichten am Untersuchungsstandort, wie das Unterbodenmaterial, geringe Mengen PAK enthalten. Der Transport ist möglich durch Versickerung, Bodenmischungsprozesse wie Wühltieraktivitäten, entlang Hohlräumen, z.B. Regenwurmgänge oder entlang Pflanzenwurzalgängen (Durchwurzelungstiefe am Untersuchungsstandort ca. 2 m).

Die Konzentrationsabnahme während des Untersuchungszeitraumes zeigt, daß die Immissionskonzentrationen am Untersuchungsstandort abnehmen. Das Gleichgewicht zwischen Deposition und Verlusten ist zugunsten der Verluste verschoben; die Einträge verringern sich also, was durch die Immissionsmessungen allein nicht festgestellt werden konnte, da der Untersuchungszeitraum zu kurz war.

### 5.4.2 PAK-Konzentrationsverlauf im Unterbodenmaterial

Die geringe Belastung des Unterbodenmaterials zu Beginn der Untersuchungen zeigt, daß PAK im Boden nur langsam in tiefere Schichten verlagert werden.

Auch beim Unterbodenmaterial wurden die Schichten 0-1 cm und 1-2 cm des Depositionsmeßfeldes getrennt voneinander zunächst einer Multiplen Varianzanalyse unterzogen. Dabei zeigte sich, daß in beiden Schichten eine signifikante Konzentrationsänderung mit der Zeit stattfand. Um jahreszeitliche Unterschiede im Konzentrationsverlauf untersuchen zu können, wurden außerdem die Probenahmeterminen im Sommer getrennt von den Probenahmeterminen im Winter betrachtet.

Die Bodenschichten zeigten sehr unterschiedliche PAK-Konzentrationsverläufe. Die Schicht 0-1 cm reagiert, wie schon beim Oberbodenmaterial gezeigt, sehr empfindlich auf Depositionsprozesse; die Regressionskoeffizienten sind in Tabelle 15 enthalten. Für die nicht aufgeführten PAK ergaben sich keine signifikanten Konzentrationsänderungen bzw. die Konzentrationen lagen dicht an oder unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze.

BaA, BkF, BaP und Ind-Pyr zeigten nur geringe jahreszeitliche Unterschiede im Vergleich mit der Regression über den gesamten Zeitraum. Flu, Pyr, BeP und BbF haben hingegen einen ausgeprägten jahreszeitlichen Gang hinsichtlich ihres Konzentrationsverlaufs (vgl. Abb. 22). Die Konzentrationen dieser PAK sind bei den Probenahmen im Sommer höher als im darauf folgenden Winter.

Der Probenahmetermin im Sommer repräsentiert die PAK-Deposition vom davorliegenden Winterhalbjahr. Diese ist bestimmend für die Gesamt-PAK-Konzentration im Boden. Die Probenahmeterminen im Winter zeigen dagegen die PAK-Deposition vom Sommerhalbjahr. Sie ist in der Regel niedriger als im Winter und hat daher nicht so große Auswirkungen auf den Gesamtkonzentrationsverlauf. Zusätzlich können im Sommer vor allem mikrobielle Abbauprozesse die PAK-Konzentration beeinflussen. Folglich ist die PAK-Konzentration im Unterbodenmaterial die Summe aus Deposition und Verlust. Abbauprozesse verlaufen negativ exponentiell, d.h. bei einer niedrigen Anfangskonzentration kann die Deposition höher sein als der Abbau, bis

## 5. Diskussion

es zur Gleichgewichtseinstellung kommt. Bei hohen Anfangskonzentrationen und geringen Depositionen kann es zu einem Nettoverlust an PAK im Boden kommen. Pyr und BeP zeigen demzufolge nur im Winterhalbjahr eine signifikante Konzentrationszunahme.

**Tab. 15: Lineare Regressionskoeffizienten ( $p < 0,05$ ) zwischen PAK-Konzentration und zeitlichem Konzentrationsverlauf im Unterbodenmaterial (0-1 cm) während des Beobachtungszeitraumes Juni 94 bis November 96**

	Regression über alle Probenahmeterminale	Regression über die Deposition des Winterhalbjahres	Regression über die Deposition des Sommerhalbjahres
<b>Flu</b>	0,267	0,724	0,608
<b>Pyr</b>		0,471	
<b>BaA</b>	0,482	0,499	0,646
<b>BeP</b>		0,418	
<b>BbF</b>	0,373	0,437	0,721
<b>BkF</b>	0,412	0,562	0,603
<b>BaP</b>	0,614	0,483	0,782
<b>BghiP</b>			0,689
<b>Ind-Pyr</b>	0,709	0,583	0,726

Die Differenzierung nach Probenahmeterminen bei der Analyse des Oberbodens war lediglich bei Flu und BbF signifikant. Nur in der Schicht 1-2 cm wurden für die Probenahmeterminen im Winter Regressionskoeffizienten von -0,757 (Flu) und -0,789 (BbF) gefunden.

Im Unterbodenmaterial wurde BghiP als einziger PAK ausschließlich während des Sommerhalbjahres signifikant deponiert. Das entspricht seiner Rolle als Leitsubstanz bei verkehrsbedingten Emissionen<sup>17,20,74</sup> und seinem niedrigen Profilanteil bei Braunkohleverbrennung<sup>27</sup>. Der Gesamtkonzentrationsverlauf von BghiP änderte sich jedoch auch hier während des Untersuchungszeitraumes nicht.

Die Schicht 1-2 cm enthielt nur sehr geringe Mengen PAK. Ein zeitlicher Konzentrationsverlauf konnte jedoch auch hier beobachtet werden. BbF und BkF zeigten negative Regressionskoeffizienten von -0,364 und -0,44. Bei Flu wurde ein Regressionskoeffizient von -0,592 gefunden, für Pyr lag er bei -0,463. Für beide PAK konnte zudem ein leichter jahreszeitlicher Trend im Konzentrationsverlauf festgestellt werden (vgl. Abb. 23).

### 5.4.3 PAK-Deposition im Boden

Zur Berechnung der jährlichen Durchschnittsdeposition auf das exponierte Unterbodenmaterial kann prinzipiell der Konzentrationsunterschied im Unterbodenmaterial zu verschiedenen Zeitpunkten, dividiert durch den Meßzeitraum, genutzt werden. Wie gezeigt (vgl. Kap. 5.4.2), treten jedoch bei einigen PAK Verluste auf, die nicht vernachlässigt werden können. Zur Abschätzung der jährlichen Durchschnittsdeposition wurden alle Zeitintervalle über einem Jahr berücksichtigt. Der Verlust an PAK wurde genähert durch die Verlustrate multipliziert mit der Konzentration zu Beginn der Exposition und der Expositionszeit. Es wurden nur die statistisch signifikanten Verlustraten berücksichtigt.

$$d = (c_{t_2} - c_{t_1} - \alpha c_{t_1} \Delta t) / \Delta t$$

d jährliche Deposition

c PAK-Konzentration zum Zeitpunkt  $t_1$

$\alpha$  Verlustrate, berechnet aus der Geradensteigung der linearen Regression des PAK-Konzentrationsverlaufs in der Schicht 1-2 cm

$\Delta t$  Beobachtungszeit  $t_2 - t_1$ ;  $\Delta t \geq 12$  Monate

Für das Unterbodenmaterial wurden aus 6 Beobachtungszeiträumen Depositionsmengen berechnet und gemittelt. Die für das Unterbodenmaterial berechneten Durchschnittsdepositionen sowie die zu berücksichtigenden Verlustraten sind in Tabelle 16 aufgeführt.

## 5. Diskussion

**Tab. 16: Jährliche PAK-Durchschnittsdeposition, berechnet aus dem PAK-Konzentrationsverlauf in der Schicht 0-1 cm unter Berücksichtigung von Verlusten im Unterbodenmaterial am Untersuchungsstandort**

	Verlustrate $\alpha$	jährliche Durchschnittsdeposition [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ]	Depositions- profil BaP = 1
Flu	-0,0688	4,4	1,51	5,95
Pyr	-0,0696	2,33	0,79	3,15
BcPhen		0,03	0,03	0,04
BaA		0,21	0,31	0,28
Chr		0,29	0,82	0,39
BeP		0	0,25	0
BbF	-0,0209	0,92	0,51	1,24
BkF	-0,0096	0,31	0,24	0,42
BaP		0,74	0,55	1
DBahA		-0,02	0,03	-0,03
BghiP		0,37	0,96	0,5
Ind-Pyr		1,1	1,24	1,49
Cor		0,12	0,08	0,16

Die jährliche Gesamt-PAK-Durchschnittsdeposition am Untersuchungsstandort beträgt demnach  $10,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ . Bei einer Bodendichte von  $1,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  beträgt die PAK-Durchschnittsdeposition umgerechnet ca.  $1,5 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$  (Schicht 0-1 cm).

Es konnten nicht für alle PAK Depositionen berechnet werden. Für DBahA wurde eine negative Deposition berechnet. Ursache ist die kleine Datenbasis, die die Berechnung von Verlustraten nicht erlaubt, sowie die insgesamt sehr niedrige PAK-Konzentration im Boden, die zu sehr starken relativen Schwankungen der berechneten Depositionen führt, was in den hohen Standardabweichungen erkennbar wird. Die jährlichen Durchschnittsdepositionsraten können daher nur einen ersten Näherungswert darstellen, der durch Fortführung der Messungen und Ausweitung des Datenmaterials präzisiert werden kann.

Eine Plausibilitätsüberprüfung der Ergebnisse kann über eine Depositionsprofilanalyse durchgeführt werden. Abweichend von bisherigen Konzentrationsprofilen mußte auf BaP normiert werden, da für BeP keine Deposition berechnet werden konnte. BaP hat im Winter dieselbe Immissionskonzentration wie BeP, daher wurde das Depositionsprofil mit den auf BeP=1 normierten Winterimmissionsprofil verglichen. Eine Varianzanalyse zwischen den Konzentrationsprofilen von Winterluft, Boden und Deposition ergab für Flu, Pyr und Ind-Pyr keine signifikanten Unterschiede, für BcPhen sind lediglich die Konzentrationsprofile von Boden und Deposition signifikant nicht unterschiedlich. Die Spearman-Ranganalyse ergab signifikante Korrelationen zwischen den jeweiligen Konzentrationsprofilen. Trotz geringer Datenbasis und hohen Standardabweichungen der Depositionsberechnungen ist es also möglich, Eintragungsmengen mit Hilfe von gering vorbelastetem Unterbodenmaterial über einen relativ kurzen Zeitraum zu bestimmen.

Im Oberbodenmaterial war es nicht möglich, eine Depositionsmengenbestimmung unter Berücksichtigung von Verlustraten vorzunehmen. Die Verlustraten konnten nicht durch eine lineare Regression genähert werden wie im Unterboden, da der absolute Näherungsfehler bei den hohen PAK-Gehalten im Oberbodenmaterial größer als die Depositionsmenge ist. Ohne Berücksichtigung der Verlustraten erhält man für alle PAK außer BaP und Ind-Pyr eine negative Deposition. Da die Bodenprozesse im Oberbodenmaterial für den PAK-Konzentrationsverlauf einen großen Einfluß haben, jedoch im Rahmen dieser Untersuchung nicht bestimmt werden konnten, wurde ein anderer Weg zur Depositionsmengenbestimmung gewählt:

Für die Probenahmeterminale Juli 95 bis November 96 wurde die Konzentrationsdifferenz zwischen den Schichten 0-1 und 1-2 cm berechnet und durch den Meßzeitraum dividiert. Die Mittelwerte aus vier Messungen für die jährliche Deposition sind für Ober- und Unterbodenmaterial in Tabelle 17 dargestellt.

Im Oberbodenmaterial ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Depositionsmengen, die aus dem zeitlichen Konzentrationsverlauf im Unterbodenmaterial berechnet wurden, wenngleich die Ergebnisse mit sehr hohen Standardabweichungen behaftet sind. Da die PAK-Verluste klein gegenüber den

## 5. Diskussion

PAK-Gehalten im Boden sind, ist diese Differenzbildung eine geeignete Methode, um Bodenprozesse bei der Berechnung von Depositionsmengen vernachlässigen zu können. Für das Unterbodenmaterial wurden kleinere Depositionsmengen berechnet, da hier die PAK-Verluste im Boden nicht berücksichtigt wurden, sie aber im Vergleich zum absoluten Gehalt im Boden groß sind. Eine Depositionsmengenbestimmung über Konzentrationsdifferenzen in den obersten Bodenschichten kann also immer nur eine grobe Näherung sein und ist nur dann zuverlässig, wenn der PAK-Gehalt groß ist im Verhältnis zum PAK-Konzentrationsverlauf, der durch Bodenprozesse beeinflusst wird.

**Tab. 17: Jährliche PAK-Durchschnittsdeposition im Ober- und Unterbodenmaterial am Untersuchungsstandort, berechnet aus Konzentrationsunterschieden in den Schichten 0-1 cm und 1-2 cm**

	Oberbodenmaterial		Unterbodenmaterial	
	jährliche Durchschnittsdeposition [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ]	jährliche Durchschnittsdeposition [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ]
Flu	3,98	4,35	1,49	0,89
Pyr	2,42	2,28	0,75	1,09
BcPhen	0,04	0,07		
BaA	1,29	0,56	0,35	0,22
Chr	2,04	1,59	0,77	0,45
BeP	0,46	1,36	0,25	0,28
BbF	0,63	5,72	0,47	0,48
BkF	0,7	1,09	0,27	0,21
BaP	2,14	1,78	0,45	0,33
DBahA	-0,08	-0,02	0,01	0,01
BghiP	0,77	3,51	0,49	0,35
Ind-Pyr	2,51	3,42	0,68	0,68
Cor	-0,19	1,75	0,04	0,09
2.1-BNT	0,29	0,5		

### 5.4.4 PAK-Konzentration in Archivproben

Die PAK-Gehalte von Bodenproben unterschiedlichen Alters unterscheiden sich beträchtlich voneinander (vgl. Tab. 12). Auch ihre PAK-Konzentrationsprofile unterscheiden sich deutlich von den PAK-Konzentrationsprofilen der Gegenwart, identifizieren aber dennoch Braunkohleverbrennung als Haupt-PAK-Quelle. Der Gesamt-PAK-Gehalt zeigt eine leicht abnehmende Tendenz während der letzten 40 Jahre. Aussagen hinsichtlich eines langjährigen PAK-Konzentrationsverlaufs, wie in Rothamsted, England, an Hand archivierter Bodenproben nachweisbar<sup>50</sup>, können aus den Archivproben nicht getroffen werden. Bei dieser Untersuchung konnte auf Probenmaterial zurückgegriffen werden, das bis zu 150 Jahre alt war. Aber auch hier zeigte sich, daß die PAK-Gehalte innerhalb des Zeitintervalls 1944 bis 1986 sehr stark schwanken und nur im Vergleich zu wesentlich älteren Proben (1846 bis 1893) Aussagen ermöglichen.

Für die unterschiedlichen PAK-Gehalte selbst im gleichen Probenahmejahr sind verschiedene Ursachen möglich: Staubeintrag während der Trocknung oder Lagerung der Bodenproben, ackerbauliche Maßnahmen (z.B. Anwendung von Pflanzenschutzmitteln), die die Bodenfauna und -flora und damit mikrobielle Abbauprozesse beeinflussen, Einträge aus anderen Quellen als Luft, z.B. durch die Zahl der Überfahrten der Flächen mit landwirtschaftlichen Nutzfahrzeugen oder einen nahe gelegenen Feldweg.

## 5. Diskussion

---

### 5.4.5 PAK-Konzentration in Pflanzen

Die Ähnlichkeit der Konzentrationsprofile von Blättern und Luft und die Eignung von Grünkohl als Depositionsmatrix wurde bereits in Kapitel 5.1 diskutiert. Die niedrigen PAK-Gehalte der Mittelrippen (vgl. Abb. 25) zeigen, daß ein Transport der PAK von der Blattoberfläche in die Pflanze nicht stattfindet. Ferner wurde durch eine Varianzanalyse nachgewiesen, daß das Bodenmaterial, in das der Kohl gepflanzt wurde, keinen Einfluß auf den PAK-Gehalt der Pflanzen ausübt. Die Blätter werden demnach nur aus der Luft mit PAK kontaminiert, wobei die PAK von der Blattoberfläche nicht in die Pflanze transportiert werden.

Die PAK-Aufnahme der Blätter ergibt sich aus den PAK-Gehalten am Ende der Exposition abzüglich der Blattkonzentration zu Beginn der Exposition. Die durchschnittliche PAK-Aufnahme der Blätter während vier unterschiedlicher Expositionszeiträume ist in Tabelle 18 dargestellt. 2.1-BNT als Leitsubstanz für Braunkohleverbrennung konnte in den Pflanzen zwar nachgewiesen werden; die Probenmatrix machte jedoch eine Quantifizierung nicht möglich.

Die PAK-Gehalte in den Grünkohlpflanzen am Untersuchungsstandort sind eher niedrig im Vergleich zu ähnlichen Messungen an anderen Standorten: In der Frankfurter Innenstadt<sup>28</sup> wurden Gesamt-PAK-Gehalte von über 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  in Grünkohlblättern nach zweimonatiger Exposition gemessen, selbst im Frankfurter Umland betrug die Summe im Jahresmittel ca. 300  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . In der Stadt Wittlich in der Eifel<sup>88</sup> wurden im Winter PAK-Gehalte in Grünkohl nach ein- bzw. zweimonatiger Exposition in vergleichbarer Höhe wie in Bad Lauchstädt gemessen; die Messungen im Sommer ergaben erheblich höhere Werte als in Bad Lauchstädt. Messungen im Süden Sachsens-Anhalts<sup>67</sup> von September bis November 1992 zeigten für BaP Blattkonzentrationen zwischen 1,9 bis 6,0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , wobei hohe BaP-Akkumulationen in den Städten Zeitz, Weißenfels und Naumburg beobachtet wurden, niedrige Anreicherungskonzentrationen hingegen in ländlicher Umgebung. Die in Bad Lauchstädt von September bis November 1994 gemessene BaP-Akkumulation von 2,57  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  ist mit Werten dieser Studie vergleichbar.

Tab. 18: Mittlere PAK-Deposition auf Grünkohlblättern während vier Expositionszeiten von September 94 bis Dezember 95 in Bad Lauchstädt

	14.9.-16.11.1994		5.8.-11.10.95		11.10.-13.12.95		5.8.-13.12.95	
	PAK-Aufnahme [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$ (n=6) [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	PAK-Aufnahme [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$ (n=9) [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	PAK-Aufnahme [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$ (n=6) [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	PAK-Aufnahme [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$ (n=8) [ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
<b>Flu</b>	29,86	5,54	1,88	1,33	84,05	20,73	149,29	51,28
<b>Pyr</b>	16,06	3,63	1,12	0,83	37,93	12,25	76,49	21,82
<b>BcPhen</b>	2,67	0,75	0,03	0,08	4,69	1,02	8,83	2,02
<b>BaA</b>	3,36	0,68	0,25	0,22	5,4	1,39	9,55	4,66
<b>Chr</b>	10,82	2,71	1,27	0,62	13,02	3,91	24,91	10,93
<b>BeP</b>	1,04	0,22			1,6	0,24	2,62	0,54
<b>BbF</b>	1,6	0,52			3,52	1,09	4,82	2,36
<b>BkF</b>	1,21	0,34	0,04	0,12	2,21	0,62	3,26	1,45
<b>BaP</b>	2,57	2,81	0,32	0,16	2,76	0,82	4,65	1,95
<b>BghiP</b>	1,55	0,81			3,15	1	4,3	1,66
<b>Ind-Pyr</b>	2,69	1,01	0,31	0,49	6,76	2,72	9,58	5,14
<b>Anthran</b>	0,29	0,7	0,07	0,12	1,08	0,86	0,87	1,33
<b>Cor</b>	0,28	0,38	0,01	0,02	0,19	0,12	0,36	0,16
<b>Summe</b>	<b>74</b>		<b>5,3</b>			<b>167</b>		<b>300</b>

Die PAK-Akkumulation der Grünkohlblätter nach zweimonatiger Exposition am Untersuchungsstandort ist im Winter um den Faktor 30 höher als im Sommer (Winter/Sommer-Verhältnis der Immissionskonzentration: 11). Bei einem spezifischen Blattflächengewicht von  $0,55 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$  <sup>28</sup> entspricht dies einer PAK-Aufnahme nach zwei Monaten von  $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  im Sommer,  $42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  im Herbst und  $92 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  im Winter. Die Pflanzen reagieren also sehr empfindlich auf Änderungen der Immissionskonzentrationen. Sowohl 1994 als auch 1995 wurden etwa  $80 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  PAK je Monat in der Heizungsperiode (ab Mitte Oktober) auf den Blättern akkumuliert. Nach viermonatiger Exposition ist der PAK-Gehalt höher als nach zweimonatiger Exposition, eine Sättigung der Blattoberfläche nach zwei Monaten kann demnach ausgeschlossen werden. Die PAK-Konzentration in den Pflanzen nach viermonatiger Exposition ist jedoch deutlich höher als die Gesamtgehalte in Pflanzen nach zwei

## 5. Diskussion

---

mal zweimonatiger Exposition im selben Untersuchungszeitraum. Das Alter der Pflanzenblätter hat offensichtlich einen sehr starken Einfluß auf die Fähigkeit, PAK zu akkumulieren. Mit zunehmendem Alter der Pflanze nimmt die Dicke der Wachsschicht auf der Kutikula zu. Die Wachsschicht ist in der Lage, PAK besonders gut zu adsorbieren. Dieser Effekt wird noch dadurch verstärkt, daß die Blätter selbst nicht mehr wachsen und die Blattmassenzunahme bei jüngeren Blättern den PAK-Gehalt verdünnt. Auch bei Konzentrationsbestimmungen in Blättern derselben Pflanze lag ein Konzentrationsgradient von jungen zu älteren Blättern hin vor. Es ist daher wichtig, stets ausgewachsene Blätter gleichen Alters bei Konzentrationsbestimmungen zu vergleichen. Vergleiche mit Untersuchungen von Pflanzenmaterial sind daher sehr schwierig und nur bei gleichem methodischen Ansatz zulässig.

Die Anreicherung von 4-Ring PAK (Flu, Pyr, BaA, Chr) ist stärker als die der höher kondensierten, partikelgebundenen im Vergleich zu ihrem Anteil in der Luft. Bei den Pflanzen spielt also die Akkumulation von aus der Gasphase deponierten PAK eine sehr große Rolle.

Eine Abschätzung der PAK-Deposition mit Hilfe der Konzentrationen in den Pflanzenblättern kann daher nur eine Näherung sein, da die Blätter die niedrig-kondensierten PAK bevorzugt anreichern. Bei einer Akkumulation von  $5,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  PAK in zwei Sommermonaten und  $167 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  PAK in zwei Wintermonaten sowie einer Heizperiodendauer von Mitte Oktober bis Mitte März ergibt sich eine Gesamt-Deposition von ca.  $430 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$  bzw.  $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  PAK.

### 5.4.6 Vergleich der Depositionsmessungen mittels zwei verschiedener passiver Sammler

Der Vergleich der über unterschiedliche Sammelmatrices ermittelten Depositionsmengen ergab, daß die Eintragungsmengen sehr stark von der Sammelmatrix abhängig sind. Während für Bodenmaterial eine Deposition von ca.  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  Bodenfläche bestimmt werden konnte, wurden für die Pflanzen Einträge von ca.  $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  Blattoberfläche berechnet.

Dabei wurde festgestellt, daß die Pflanzen PAK in beträchtlichem Maße und nicht unbedingt proportional zu ihrem Anteil an der Luft (vgl. Kap. 5.1) akkumulieren. Eine lineare Beziehung zwischen Immissionskonzentration und Schadstoffakkumulation in den Blättern konnte nicht gefunden werden. Die niedrig-kondensierten PAK Flu, Pyr, BaA und Chr wurden wesentlich stärker in den Pflanzen akkumuliert als im Boden. Diese PAK werden hauptsächlich gasförmig eingetragen. Die Pflanzen scheinen demnach empfindlicher auf die gasförmige Deposition zu reagieren als der Boden bzw. eine Ausgasung der PAK aus dem Boden ist größer als von den Pflanzenblättern. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von 2 bis 4-Ring-PAK, PCB und PCDD/F berichtet<sup>7</sup>. Schätzungen gehen davon aus, daß mittels Pflanzen lediglich etwa 4 % der emittierten PAK aus der Luft entfernt werden<sup>46</sup>. Nasse und feste Deposition, die bei den Pflanzen nicht entscheidend für die PAK-Konzentration sind, haben demnach einen sehr viel größeren Anteil an der Gesamt-Deposition als die gasförmige. Als passiver Sammler zur Bestimmung der PAK-Gesamt-Deposition ist Grünkohl daher nur bedingt geeignet

Bei den Depositionsmengenbestimmungen mittels zweier unterschiedlicher Bodenmaterialien zeigte sich, daß die PAK im Boden verschiedenen Verlustprozessen unterworfen sind, die nicht vernachlässigt werden konnten. Langfristige Aussagen über den PAK-Konzentrationsverlauf im Boden über Archivproben sind daher nicht möglich. Für die Jahre 1994 bis 1996 wurden aus zwei Bodenmaterialien (Ober- und Unterbodenmaterial) gleiche Depositionsmengen berechnet, wenn auch nach unterschiedlichen Methoden. Die Unterschiede zwischen den Bodenmaterialien, vor allem hinsichtlich ihres organischen Kohlenstoffgehalts, scheinen bei der Fest-Gas-Phasen-Verteilung der PAK keine entscheidende Rolle zu spielen. Die PAK wurden proportional ihres Anteils an der Luftkonzentration in den Boden eingetragen, ein jahreszeitlicher Gang der Deposition konnte beobachtet werden. Die Bodenmaterialien sind daher als passive Sammler zur Bestimmung der PAK-Gesamt-Deposition besonders gut geeignet.

## 5. Diskussion

---

### 5.5 Vergleich der PAK-Deposition mit der PAK-Immissionskonzentration

Ein Vergleich von Immissionskonzentration und Deposition am Untersuchungsstandort zielt auf die Frage, ob von einer Immissionssituation auf Depositionsmengen geschlossen werden kann. Die Frage muß vorläufig verneint werden, jedoch zeigen die vorliegenden Ergebnisse einige Trends im Verhalten der PAK. Die Immissionskonzentrationsmessungen beschreiben die Mobilität der PAK. Die Stoffe zeigen einen ausgeprägten jahreszeitlichen Gang in ihrer Immissionskonzentration und sind hinsichtlich ihrer Herkunft auf Braunkohleverbrennung (Hausbrand sowie Verstromung) und Verkehr zurückzuführen. Die Grünkohlgehalte bestätigen dies. Hier ist der jahreszeitliche Gang noch viel ausgeprägter, die Pflanzen reagieren sehr empfindlich auf Konzentrationsänderungen in der Luft. Die PAK-Profile der Pflanzen lassen jedoch eine Herkunftsbestimmung nur eingeschränkt zu. Bei der Berechnung eines PAK-Depositionsflusses über deren Konzentrationen in Pflanzen über einen sehr kurzen Zeitraum ergeben sich sehr hohe Eintragswerte, die durch matriximmanente Faktoren stark beeinflusst werden und hauptsächlich die gasförmige Deposition berücksichtigen.

Über Konzentrationsbestimmungen in Bodenmaterialien konnte die Deposition über einen mehrjährigen Zeitraum bestimmt werden. Die Bodenmaterialien zeigten keine Selektivität in Bezug auf die Akkumulation von PAK, allerdings konnten Verluste der PAK im Boden ausgemacht werden. Die Einträge in den Boden fanden analog dem jahreszeitlichen Gang der Immissionskonzentration bevorzugt im Winterhalbjahr statt und waren eindeutig auf Emissionen durch Braunkohleverbrennung zurückzuführen. Der Verkehr hatte nur einen sehr geringen Anteil an den Einträgen in den Boden. Mit Hilfe der Bodenmessungen konnte zudem gezeigt werden, daß die Immissionskonzentrationen in den letzten Jahren abnahmen.

Depositionsmengenbestimmungen im Boden orientierten sich an Zeiträumen von über einem Jahr Expositionszeit der Bodenmaterialien. Diese sehr langen Zeiträume lassen sich nicht direkt mit Immissionskonzentrationsmessungen korrelieren, wenn auch die Merkmale der Immissionskonzentrationen sich in den Depositionen wieder spiegeln. Für eine Korrelation der Werte ist die Datenbasis jedoch zu gering und

sollte mit langjährig fortgeführten Messungen am Untersuchungsstandort und an anderen Standorten mit anderen Immissionsituationen ergänzt werden.

### 6. Bewertung und Ausblick

Luft-, Boden- und Pflanzenkonzentrationsbestimmungen von Schadstoffen (speziell PAK) werden zur Beurteilung von Standorten eingesetzt. Eine Kombination dieser Methoden an einem Standort läßt Möglichkeiten und Grenzen der einzelnen Methoden deutlich werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit praktizierte Methode der Immissionskonzentrationsbestimmung mittels low-volume Sammler liefert zuverlässige Werte über einen Zeitraum von zwei Wochen. Zufällige Tagesschwankungen werden ausgeglichen. Der Vorteil der analytischen Genauigkeit ist zugleich auch der größte Nachteil des Geräts: Low-volume Sammler sind nicht sehr mobil, sie sind auf eine Stromquelle angewiesen, benötigen zumindest im Winter tägliche Kontrolle und einen Standplatz, der sie vor Vandalismus schützt.

Auch high-volume Sammler kompensieren durch ihre kurzen Meßzeiten (1 h ) diesen Nachteil nicht, da bei ihnen durch die hohe Streuung der Meßwerte die Messungen entsprechend oft wiederholt werden müssen. Die hohe analytische Genauigkeit der Immissionskonzentrationsbestimmung wird also nur mit einem großen Zeitaufwand bzw. eingeschränkter räumlicher Unabhängigkeit erreicht.

Um die Schadstoffbelastung an einem Standort genau zu dokumentieren, z.B. durch Identifizierung von Emissionsquellen oder um den Stofftransport entlang eines Gradienten zu beobachten, sind dennoch Immissionskonzentrationsmessungen, vorzugsweise mittels low-volume Sammlern, unverzichtbar.

Als eine Alternative zu Immissionskonzentrationsmessungen mit hohem apparativem Aufwand hat sich Biomonitoring mittels Grünkohl empfohlen. Die Pflanzen sind ohne größeren Aufwand leicht anzuziehen und unempfindlich hinsichtlich ihres Standortes. Sie reagieren sehr empfindlich auf Immissionskonzentrationschwankungen. Inzwischen liegen genügend Daten<sup>67,28,88</sup> vor, die die Vergleichbarkeit von PAK-

## 6. Bewertung und Ausblick

---

Pflanzenkonzentrationen an den unterschiedlichsten Standorten zeigen. Vor allem für großräumig angelegte Untersuchungen können mit Hilfe von Grünkohlpflanzen Aussagen zur Luftqualität getroffen werden. Die Fähigkeit von Grünkohl, PAK in hohen Mengen auch innerhalb kürzerer Zeiträume zu akkumulieren, erlaubt relativ kurze Expositionszeiten von 2 Monaten.

Damit ist die Grünkohlexposition anderen Biomonitoring-Verfahren wie dem Sammeln von Baumblättern<sup>45,46</sup> oder Kiefernadeln<sup>58,59,79</sup> eindeutig überlegen, zumal die natürliche Vegetationsperiode und das Vorkommen bestimmter Pflanzenarten am Untersuchungsstandort nicht berücksichtigt werden müssen, die Untersuchungen also zeitlich und räumlich unabhängig sind. Nachteil des Biomonitoring ist der im Vergleich zu den Immissionsmessungen erhöhte analytische Aufwand im Labor und die Tatsache, daß keine standardisierten Immissionskonzentrationen angegeben werden können. Außerdem werden die Schadstoffe nicht proportional ihrem Anteil in der Luft von den Pflanzen aufgenommen, Emissionsquellen können also nicht eindeutig identifiziert werden.

PAK-Bodenkonzentrationsbestimmungen können nur im Rahmen von langfristig angelegten Untersuchungen zur Beurteilung eines Standortes herangezogen werden. PAK-Eintragsmengen lassen sich vor allem durch an der Oberfläche exponiertes Unterbodenmaterial zuverlässig bestimmen, aber auch langjährige Schwarzbracheflächen ohne Bewirtschaftungsmaßnahmen eignen sich zur Bestimmung der Depositionsmengen. Darüber hinaus lassen sich aus den Bodenkonzentrationsprofilen PAK-Emissionsquellen zuverlässig bestimmen. Langfristige Trends in der Immissionskonzentrationsentwicklung können früh erkannt werden. Durch schichtweise Probenahmen ließen sich Transport- und Verlustprozesse im Boden erkennen, deren Mechanismen konnten jedoch durch die durchgeführten Untersuchungen nicht identifiziert oder quantifiziert werden.

Zum besseren Verständnis des PAK-Verhaltens im Boden sind darüber hinaus Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau sowie leaching-Experimente zum Transport der PAK im Boden erforderlich. Dabei ist zu beachten, daß der mikrobielle Abbau von PAK stark abhängig ist von der Ausgangskonzentration<sup>2</sup>. Halbwertszeiten, die

aus Versuchen mit stark kontaminierten Böden bestimmt wurden, sind nicht unmittelbar auf Böden mit niedrigen PAK-Gehalten übertragbar.

Aussagen hinsichtlich der Depositionskinetik konnten mit den Matrices Boden und Pflanze nicht getroffen werden. Ebenso konnte auch keine Differenzierung zwischen fester und gasförmiger Deposition erfolgen. Gasförmige Depositionen scheinen jedoch nur einen kleinen Anteil an der Gesamtdeposition auszumachen. Um die Prozesse der Deposition genauer untersuchen zu können, muß eine Matrix gefunden werden, die in kleinen Zeitintervallen eine Depositionsmengenbestimmung erlaubt und die wie der Boden die PAK proportional ihrer Luftkonzentration akkumuliert. Darüber hinaus sind Laborversuche mit künstlicher Atmosphäre und definierten PAK-Konzentrationen für eine Kalibration der Verfahren erforderlich.

Eine Abschätzung der jährlichen Gesamtdeposition ist jedoch möglich. Die am Untersuchungsstandort gemessene Deposition von  $1,5 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$  liegt unterhalb der für die alten Länder der BRD geschätzten<sup>2</sup> durchschnittlichen  $20\text{--}40 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ . Damit gehört der Untersuchungsstandort zu den mit PAK-Depositionen gering belasteten Gebieten.

Eine Änderung der Immissionssituation am Untersuchungsstandort ist zu erwarten: Die Immissionskonzentrationen sind bereits rückläufig und durch einen Rückgang der Hausbrandemissionen ist eine weitere Reduzierung der Emissionen zu erwarten. Der geplante Bau einer Autobahn in unmittelbarer Nähe zum Untersuchungsstandort könnte jedoch die Immissionssituation durch Zunahme von verkehrsbedingten Emissionen verändern, die bislang am Untersuchungsstandort kaum eine Rolle spielen.

Eine Fortführung der Immissionskonzentrationsmessungen und Bodenkonzentrationsmessungen auch entlang eines Entfernungsgradienten zur künftigen Autobahn könnte Aufschluß geben über Transportlänge und Verweildauer in der Luft der PAK. Zusammen mit Laborversuchen zur Depositionskinetik, zum Verbleib der PAK im Boden sowie Untersuchungen zur PAK-Akkumulation durch am Standort dominierende (Kultur)-Pflanzen könnten Daten erhoben werden, um das Umweltverhalten der PAK zu modellieren.

## **7. Zusammenfassung**

---

### **7. Zusammenfassung**

Das Verhalten von organischen Schadstoffen in der Umwelt ist seit einigen Jahren immer mehr zum Gegenstand aktueller Forschung geworden. Für die Stoffgruppe der PAK, die durch unvollständige Verbrennung organischer Stoffe entstehen und fast ausschließlich über den Luftpfad in die Umwelt gelangen, ist der Weg von der Emissionsquelle über den Transport in der Luft bis zum Eintrag in Boden und Pflanze von Interesse. Vor allem der Boden spielt eine wichtige Rolle als Schadstoffsenke.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden die Zusammenhänge zwischen Immissionskonzentration und PAK-Deposition auf die natürlichen Matrices Boden und Pflanze (Grünkohl) untersucht. Als Untersuchungsstandort diente die Versuchsfläche des Umweltforschungszentrums in Bad Lauchstädt am Rande des industriellen Ballungszentrums Halle-Leipzig-Bitterfeld, eine Region, die durch chemische Industrie, Braunkohletagebau und intensive agrarische Nutzung geprägt ist.

Die Immissionskonzentration wurde durch low-volume Sammler bestimmt. Darüber hinaus wurden Methoden der PAK-Konzentrationsbestimmung in Boden und Pflanzen im  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich mittels ASE (beschleunigte Lösemittelextraktion) entwickelt und hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit mit herkömmlichen Bestimmungsmethoden untersucht.

Die Immissionskonzentrationen am Untersuchungsstandort wurden in den Jahren 1995 und 1996 gemessen. Grünkohl wurde zu unterschiedlichen Jahreszeiten im Gewächshaus angezogen und für zwei Monate im Freiland exponiert. Unterbodenmaterial, das lediglich geringe Spuren von PAK aufwies, wurde aus einer Tiefe von 80-150 cm an die Oberfläche gebracht und seit 1994 zusammen mit nebenliegendem Oberbodenmaterial regelmäßig beprobt.

Über eine Konzentrationsprofilanalyse der PAK-Gehalte in den Medien Luft, Boden und Pflanze konnte gezeigt werden, daß die PAK gleichmäßig und proportional ihres Anteiles in der Luft in den Boden eingetragen werden und weitere Kontaminations-

quellen im Boden ausgeschlossen werden können. Ein Vergleich mit Emissionsprofilen von Braunkohleverbrennungsprozessen zeigte, daß die Hauptemissionsquelle für PAK am Untersuchungsstandort Braunkohleverbrennung ist, die auf Hausbrand sowie Verstromung zurückgeführt werden kann.

Es konnte gezeigt werden, daß die Immissionskonzentration im Sommer mit durchschnittlich  $4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  Gesamt-PAK typisch für einen ländlichen Raum in der Nähe von Ballungszentren ist. Die im Winter um den Faktor 10 höhere Immissionskonzentration zeigt jedoch eine im Vergleich zu den alten Ländern der Bundesrepublik völlig andere Immissionssituation, die auf Braunkohlehausbrand-bedingte Emissionen zurückzuführen ist. Verkehrsbedingte Emissionen treten dagegen in den Hintergrund und sind lediglich in den Sommermonaten nachweisbar. Durch den Vergleich mit dem PAK-Bodenkonzentrationsverlauf konnte zudem gezeigt werden, daß die Immissionskonzentrationen während der letzten Jahre abnahmen.

Der PAK-Konzentrationsverlauf im Boden über den Beobachtungszeitraum von zweieinhalb Jahren zeigte, daß im Boden PAK-Verluste auftreten, deren Ursachen konnten jedoch über die durchgeführten Untersuchungen nicht ermittelt werden. Die PAK-Gehalte im Oberboden nahmen im Laufe des Beobachtungszeitraumes ab. Auch die Untersuchung von 40 Jahre alten Archivbodenproben bestätigte die PAK-Abnahme. Unter Berücksichtigung der auftretenden Verluste wurde eine jährliche PAK-Durchschnittsdeposition im Boden von ca.  $11 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$  bzw.  $1,5 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$  berechnet.

Bei den Pflanzen ist die gasförmige Deposition ausschlaggebend für die PAK-Akkumulation in den Blättern. Ein PAK-Transport von den Blättern in die Pflanze sowie eine PAK-Aufnahme über das Wurzelsystem konnte ausgeschlossen werden. Darüber hinaus hat das Blattalter entscheidenden Einfluß auf die Depositionsmenge. Der Grünkohl reagierte sehr empfindlich auf Änderungen der Immissionskonzentrationen. Die PAK-Akkumulation bewegte sich von  $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  Gesamt-PAK im Sommer bis zu  $170 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  im Winter jeweils über einen Expositionszeitraum von 2 Monaten. Unter Berücksichtigung des spezifischen Blattflächengewichts beträgt die PAK-Deposition auf Pflanzen ca.  $240 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ .

## 8. Literaturverzeichnis

---

### 8. Literaturverzeichnis

- 1 Grimmer, G.; Jakob, J.; Hildebrandt, A.: Kohlenwasserstoffe in der Umgebung des Menschen. Mitteilung: Der Gehalt polycyclischer Kohlenwasserstoffe in isländischen Bodenproben. Z. Krebsforsch. 78, 65-72, 1972
- 2 Führ, F.; Scheele, B.; Kloster, G.: Schadstoffeinträge in den Boden durch Industrie, Besiedlung, Verkehr und Landwirtschaft (organische Stoffe). VDLUFA-Schriftenr. 16, 73-84, 1986
- 3 Jones, P.W.: Measurement of PAH emissions from stationary sources - an overview. VDI Berichte Nr. 358, 23-38, VDI Verlag, Düsseldorf, 1980
- 4 Sims, R.C.; Overcash, M.R.: Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant system. Res. Rev. 88, 1-68, 1983
- 5 Simonich, S.L.; Hites, R.A.: Organic Pollutant Accumulation in Vegetation. Environ. Sci. Technol. 29, 2905-2914, 1995
- 6 Matzner, E.: Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems. Water Air Soil Pollut. 21, 425-434, 1984
- 7 Rippen, G.; Wesp, H.: Kale uptake of PCDD/PCDF, PCB and PAH under Field Conditions: Importance of Gaseous Dry Deposition. Organohalogen Compd. 12, 111-114, 1993 (Dioxin '93, 13th Int. Symp. On Chlorinated Dioxins and Related Compounds, 1993)
- 8 Tolls, J.; McLachlan, M.S.: Partitioning of Semivolatile Organic Compounds between Air and Lolium multiflorum (Welsh Ray Grass). Environ. Sci. Technol. 28, 159-166, 1994
- 9 Simonich, S.L.; Hites, R.A.: Vegetation-Atmosphere Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 28, 939-943, 1994
- 10 Junk, G.A.; Ford, C.S.: A Review of Organic Emissions from Selected Combustion Processes. Chemosphere 9, 187-230, 1980
- 11 Suess, M.J.: The environmental load and cycle of PAH's. Sci. Total Environ. 6, 239-250, 1976
- 12 Koch, R.: Umweltchemikalien. 2. Aufl., VCH, Weinheim 1991
- 13 Fritz, W.: Methodik zur Identifizierung und Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln, im Boden und Trinkwasser. Die Nahrung 23, 63-81, 1987
- 14 Jacobs, M.W.; Coates, J.A.; Delfino, J.J.; Bitton, G.; Davis, W.M.; Garcia, K.L.: Comparison of Sediment Extract Microtox Toxicity with Semi-Volatile Organic Priority Pollutant Concentrations. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 24, 461-468, 1993

- 15 Kamens, R.; Bell, D.; Dietrich, A.; Perry, J.; Goodman, R.; Claxton, L.; Tejada, S.: Mutagenic Transformations of Dilute Wood Smoke Systems in the Presence of Ozone and Nitrogen Dioxide. Analysis of Selected High-Pressure Liquid Chromatography Fractions from Wood Smoke Particle Extracts. *Environ. Sci. Technol.* 19, 63-69, 1985
- 16 Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen (Hrg): Schriftenreihe, Heft 67, 1989.
- 17 Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrg): Immissionsmessungen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), 1979
- 18 Broman, D.; Näf, C.; Zebühr, Y.: Long-Term High- and Low-Volume Air Sampling of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons along a Transect from Urban to Remote Areas on the Swedish Baltic Coast. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1841-1850, 1991
- 19 Ares, J.; Zavatti, J.: Comparative Analysis of Emissions and Diffusion of Air PAHs at a Coastal Arid Site (Patagonia, Argentina). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 333-339, 1993
- 20 Lahmann, E.; Seifert, B.; Zhao, L.; Bake, D.: Immissions of polycyclic aromatic hydrocarbons in West Berlin. *Staub - Reinhalt. Luft*, 44(3), 149-57, 1984
- 21 Yamasaki, H.; Kuwata, K.; Miyamoto, H.: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 16, 189-194, 1982
- 22 Jacob, J.; Grimmer, G.; Schneider, D.: Sampling and Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons present in particulate matter and in semivolatiles (b.p. > 130 °C) of ambient air. *Fresenius J. Anal. Chem.* 337, 73, 1990
- 23 Schlautman, M.A.; Morgan, J.J.: Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials. *Environ. Sci. Technol.* 27, 961-969, 1993
- 24 Pyysalo, H.; Tuominen, J.; Wickström, K.; Skyttä, E.; Tikkanen, L.; Salomaa, S.; Sorsa, M.; Nurmela, T.; Mattila, T.; Pohjola, V.: Polycyclic organic material (POM) in urban air. Fractionation, chemical analysis and genotoxicity of particulate and vapour phases in an industrial town in Finland. *Atmos. Environ.* 21, 1167-1180, 1987
- 25 Moriske, H.-J.; Block, I.; Schleibinger, H.; Rüden, H.: Polare neutrale organische Verbindungen (POC<sub>N</sub>) im Stadtaerosol. 1. Mitteilung: Chemische Charakterisierung und mutagene Wirksamkeit in Abhängigkeit verschiedener Quelleinflüsse. *Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B* 181, 240-271, 1985
- 26 Grimmer, G.; Bönke, H.: Bestimmung des Gesamtgehaltes aller polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Luftstaub und Kraftfahrzeugabgas mit der Capillar-Gaschromatographie. *Z. Anal. Chem.* 261, 310-314, 1972

## 8. Literaturverzeichnis

---

- 27 Grimmer, G.; Jacob, J.; Naujack, K.W.; Dettbarn, G.: Determination of Polycyclic Aromatic Compounds Emitted from Brown-Coal-Fired Residential Stoves by Gas Chromatography / Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 55, 892-900, 1983
- 28 Poos, F.: Bioindikation polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Großraum Frankfurt/M. Dissertation. Giessen, 1986
- 29 Halsall, C.J.; Coleman, P.J.; Davis, B.J.; Burnett, V.; Waterhouse, K.S.; Harding-Jones, P.; Jones, K.C.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U.K. Urban Air. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2380-2386, 1994
- 30 Kloster, G.: Luftprobennahme. Konzepte zur Bestimmung luftgetragener PAH, GIT Fachz. Lab. 6, 642-647, 1992
- 31 Davis, C.S.; Fellin, P.; Otsen, R.: A review of sampling methods for polyaromatic hydrocarbons in air. *J. Air Poll. Control Assoc.* 37, 1397-1408, 1987
- 32 Leinster, P., Evans, M.J.: Factors affecting the sampling of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - a review. *Ann. Occup. Hyg.* 30, 481-495, 1986
- 33 Kloster, G.; Niehaus, R.; Ollech, O.; Stania, H.: Determination of averaged long-term air concentration of semivolatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: first results. *Polycyclic Aromat. Compd.*, in Druck, 1994
- 34 Niehaus, R.; Kloster, G.: Long-Term Sampling of Air for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Polycyclic Aromat. Compd.* 3, 573-578, 1993
- 35 Niehaus, R.; Scheulen, B.; Dürbeck, H.W.: Determination of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using a Filter/Adsorber combination. *Sci. Total Environ.* 99, 163-172, 1990
- 36 Keller, C.D.; Bidleman, T.F.: Collection of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and other organics with a glass fiber filter-polyurethane foam system. *Atmos. Environ.* 18, 837-845, 1984
- 37 Thrane, K.E., Mikalsen, A., Stray, H.: Monitoring method for airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 23, 111-134, 1985
- 38 Inscoc, M.N.: Photochemical Changes in TLC of PAH. *Anal. Chem.* 36, 2505-2506, 1964
- 39 Valerio, F.; Antolini, E.; Lazzarotto, A.: Stability of PAHs under simulated environmental conditions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 28, 185-192, 1987
- 40 Barton, S.C.; Johnson, N.D.; Das, B.S.: Final Report: A Feasibility Study of Alternatives to High-Volume Sampling for Labile Constituents of Atmospheric Particulates. Phase I: Definition of Problem. Ontario Research Foundation Sheridan Research Park, Mississauga, Ontario Report No. P-2923/G, 1979

- 41 Grosjean, D.; Fung, K.; Harrison, J: Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 17, 673-679, 1983
- 42 Nielsen, T.: Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons toward Nitrating Species. *Environ. Sci. Technol.* 18, 157-163, 1984
- 43 Shanley, J.B.: Field measurements of dry deposition to spruce foliage and petri dishes in the Black Forest, F.R.G.. *Atmos. Environ.* 23, 403-414, 1989
- 44 Hosker, R.P.; Lindberg, S.E.: Review: Atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles. *Atmos. Environ.* 16, 889-910, 1982
- 45 Simonich, S.L.; Hites, R.A.: Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature* 370, 49-51, 1994
- 46 Wagrowski, D.M.; Hites, R.A.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Accumulation in Urban, Suburban and Rural Vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 31, 279-282, 1997
- 47 Wild, S.R.; Waterhouse, K.S.; McGraith, S.P.; Jones, K.C.: Organic Contaminants in an Agricultural Soil with a known History of Sewage Sludge Amendments: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1706-1711, 1990
- 48 Jones, K.C.; Stratford, J.A.; Waterhouse, K.S.; Vogt, N.B.: Organic contaminants in Welsh soils. *Environ. Sci. Technol.* 23, 540-550, 1989
- 49 Wilcke, W., Zech, W.; Kobza, J.: PAH-Pools in Soils along a PAH-Deposition Gradient. *Environ. Pollut.* 92, 307-313, 1996
- 50 Jones, K.C.; Stratford, J.A.; Waterhouse, K.S.; Furlong, E.T.; Giger, W.; Hites, R.A.; Schaffner, C.; Johnston, A.E.: Increases in the Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content of an Agricultural Soil Over the Last Century. *Environ. Sci. Technol.* 23, 95-101, 1989
- 51 Simcik, M.F.; Eisenreich, S.J.; Golden, K.A.; Liu, S.-P.; Lipiatou, E.; Swackhamer, D.L.; Long, D.T.: Atmospheric Loading of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan as Recorded in the Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3039-3046, 1996
- 52 LaFlamme, R.E.; Hites, R.A.: The global distribution of PAH in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 289-304, 1978
- 53 Sporstol, S.; Gjøs, N.; Lichtenthaler, R.G.; Gustavsen, K.O.; Urdal, K.; Oreld, F.; Skel, J.: Source Identification of Aromatic Hydrocarbons in Sediments Using GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* 17, 282-286, 1983
- 54 Vogt, N.B.; Brakstad, F.; Thrane, K.; Nordenson, S.; Krane, J.; Aamot, E.; Kolset, K.; Esbensen, K.; Steinnes, E.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil and Air: Statistical Analysis and Classification by the SIMCA Method. *Environ. Sci. Technol.* 21, 35-44, 1987

## 8. Literaturverzeichnis

---

- 55 Huang, X.-D.; Zeiler, L.F.; Dixon, D.G.; Greenberg, B.M.: Photoinduced Toxicity of PAHs to the Foliar Regions of *Brassica napus* (Canola) and *Cucumis sativus* (Cucumber) in Simulated Solar Radiation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 35, 190-197, 1996
- 56 Grimmer, G.; Hildebrandt, A.: Der Gehalt polycyclischer Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Gemüsesorten. 3. *Mittl. Dtsch. Lebensmittelrundschau* 61, 237-239, 1965
- 57 Rogge, W.F.; Hildemann, L.M.; Mazurek, M.A.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T.: Sources of Fine Organic Aerosol. 4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2700-2711, 1993
- 58 Riederer, M.: The cuticles of conifers. Structure and transport properties. *Ecological Studies* 77, 156-208, 1989
- 59 Bacci, E.; Calamari, D.; Gaggi, C.; Vighi, M.: Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: experimental measurements and correlation. *Environ. Sci. Technol.* 24, 885-889, 1990
- 60 Bartholmeß, H.; Boemer, R.; Rössler, G.; Schober, G.; Nobel, W.; Arndt, U.: Flechten als Bioindikatoren zur Erfassung von Immissionswirkungen - Möglichkeiten für Luftreinhaltestrategien. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 6 (2), 81-87, 1994
- 61 Andre, W.; Kampe, W.: Methodische Erfahrungen mit Weidelgras (*Lolium multiflorum* Lam., var. *italicum*) und Gruenkohl zur Anreicherung und Bewertung lufthygienisch bedeutender Stoffe. *VDLUFA - Schriftenreihe. Bd 23. Konferenz: 99. VDLUFA-Kongress, Koblenz, 1987, 14.-19.Sep.* ISBN: 3-922712-28-3
- 62 Franzaring, J.; Bierl, R.; Ruthsatz, B.: Active Biological Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using Kale (*Brassica oleracea*) as a Monitor-Species. *Chemosphere* 25(6), 827-834, 1992
- 63 Hettche, H.O.: Pflanzenwachse als Sammler polycyclischer Aromaten in der Luft von Wohngebieten. *Staub Reinh. Luft* 31, 72-76, 1971
- 64 Steubing, L.: Ausweisung von Zonen unterschiedlicher Immissionsbelastung mittels Bioindikatoren. *Verh. Ges. Ökol.* 9, 233-240, 1981
- 65 Nobel, W.: Einsatz von Bioindikatoren als Bestandteil einer kommunalen Luftreinhaltestrategie. In: *Ökologische Probleme in Verdichtungsgebieten. Tagung an der Uni Hohenheim. S. 203-213, 1987*
- 66 Steubing, L.; Jäger, H.J.: *Monitoring of air pollutants by plants. Methods and problems.* Dr. W. Junk Publishers, Den Haag, NL, 1982
- 67 Ministerium für Umwelt und Naturschutz des Landes Sachsen-Anhalt (Hrg.): *Luftreinhalteplan 1994 des Landes Sachsen-Anhalt. Untersuchungsgebiet 10: Weißenfels-Naumburg-Hohenmölsen-Zeit, Band 2: Immissions- und Wirkungskataster*

- 68 Thomas, W.: Statistical model for the accumulation of PAH, chlorinated hydrocarbons and trace metals in epiphytic *Hypnum cupressiforme*. *Water, Air, Soil Pollut.* 22, 351-371, 1984
- 69 Tremolada, P.; Burnett, V.; Calamari, D.; Jones, K.C.: Spatial Distribution of PAHs in the U.K. Atmosphere Using Pine Needles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3570-3577, 1996
- 70 Dzombak, D.A.; Luthy, R.G.: Estimating adsorption of Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Soil Sc.* 137, 292-308, 1984
- 71 Means, J.C.; Wood, S.G.; Hassett, J.J.; Banwart, W.L.: Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 14, 1524-1528, 1980
- 72 Karickhoff, S.W.; Brown, D.S.; Scott, T.A.: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241-248, 1979
- 73 Felix-Henningsen, P.; Wilbers, A.; Crößmann, G.: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) in den Böden der Rieselfelder der Stadt Münster (Westfalen). *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 156 (2), 115-121, 1993.
- 74 Tebaay, R.H.; Welp, G.; Brümmer, G.W.: Gehalte an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) und deren Verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 156 (1), 1-10, 1993.
- 75 Baker, J.E.; Eisenreich, S.J.: Concentrations and Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls across the Air-Water Interface of Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.* 24, 342-352, 1990
- 76 Bidleman, T.F.: Atmospheric processes. Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.* 22, 361-371, 1988
- 77 Wu, Y.-L.; Davidson, C.I.; Dolske, D.A.; Sherwood, S.I.: Dry Deposition of Atmospheric Contaminants: The relative Importance of Aerodynamic, Boundary Layer, and Surface Resistances. *Aerosol Sci. Technol.* 16, 65-81, 1992
- 78 Bakker, D.J.: The influence of atmospheric deposition on soil and surface water quality in The Netherlands. TNO-report; TNO-MW-R 95/013, 1995
- 79 Reischl, A.; Reissinger, M.; Hutzinger, O.: Occurrence and distribution of atmospheric organic Micropollutants in conifer needles. *Chemosphere* 16, 2646-2652, 1987
- 80 Steinberg, C.; Kalbfus, W.; Maier, M.; Traer, K.: Evidence of Deposition of Atmospheric Pollutants in a Remote High Alpine Lake in Austria. Nachweis von Depositionen atmosphärischer Verschmutzung in einem österreichischen hochalpinen See. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.* 22(6), 245-248, 1989

## 8. Literaturverzeichnis

---

- 81 Quaghebeur, D.; DeWulf, E.; Ravelingien, M.C.; Janssens, G.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rain water. *Sci. Total Environ.* 32, 35-54, 1983
- 82 Morselli, I.; Zappoli, S.: PAH Determination in Samples of Environmental Interest. *Sci. Total Environ.* 73, 257-266, 1988
- 83 Chan, C.H.; Perkins, L.H.: Monitoring of trace organic contaminants in atmospheric precipitation. *J. Great Lakes Res.* 15 (3), 465-475, 1989.
- 84 Eisenreich, S.J.; Looney, B.B.; Thornton, J.D.: Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 15, 30-38, 1981
- 85 Gschwend, P.M.; Hites, R.A.: Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Marine and Lacustrine Sediments in the Northeastern USA. *Geochim Cosmochim. Acta* 45, 2359-2367, 1981
- 86 Markert, B.: Biomonitoring - Quo Vadis. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 6 (3), 145-149, 1994
- 87 Haut, H.: Nachweis mehrerer Luftverunreinigungs-komponenten mit Hilfe von Blätterkohl (*Brassica oleracea*) als Indikatorpflanze. *Staub-Reinh. Luft* 32, 109-11, 1972
- 88 Franzaring, J.: Bioindikation von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Luft am Beispiel der Stadt Wittlich. Diplomarbeit, Universität Trier, 1991
- 89 Körschens, M. et al: Der Statische Düngungsversuch Bad Lauchstädt nach 90 Jahren; Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart-Leipzig, 1994
- 90 Reisinger, K.; Zajc, A.: A Simple Cleanup Procedure for the Quantitative Determination of PAHs and Nitro-PAHs in Particulate Matter, in: Rossbach, M.; Schladot, J. D.; Ostapczuk, P. (Hrg.): *Advanced Analytical Approaches as Related to Specimen Banking*, pp 115-25, Heidelberg 1992
- 91 Chuang, J.C.; Hannan, S.W.; Wilson, N.K.: Field comparison of polyurethane foam and XAD-2 resin for air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 21, 798-804, 1987
- 92 Moriske, H.-J.; Freise, R.; Schneider, C.; Rüden, H.: Polare neutrale organische Verbindungen (POC<sub>N</sub>) im Stadtaerosol. 2. Mitteilung: Messung der Emissionen von Hausbrand und Kfz. und von Immissionsstäuben in Berlin (West). *Zbl. Bakt. Hyg. B* 185, 72-104, 1987

## Anhang

### I. Meßwerte

#### **Immissionskonzentration ausgewählter PAK in Bad Lauchstädt**

Tab. I: PAK-Immissionskonzentration in Bad Lauchstädt in den Wintermonaten während des Untersuchungszeitraumes

Tab. II: PAK-Immissionskonzentration in Bad Lauchstädt in den Sommermonaten während des Untersuchungszeitraumes

#### **PAK-Konzentration in Böden in Bad Lauchstädt**

Tab. III: PAK-Konzentration im Oberbodenmaterial am Depositionsmeßfeld in Bad Lauchstädt zu unterschiedlichen Expositionszeiträumen

Tab. IV: PAK-Konzentration im Unterbodenmaterial am Depositionsmeßfeld in Bad Lauchstädt zu unterschiedlichen Expositionszeiträumen

#### **PAK-Konzentration in den exponierten Grünkohlpflanzen**

Tab. V: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern zu Beginn unterschiedlicher Expositionszeiträume

Tab. VI: PAK-Konzentration in Stengeln der exponierten Grünkohlpflanzen nach unterschiedlichen Expositionszeiträumen

Tab. VII: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern nach zweimonatiger Exposition im November 1994

## **Anhang**

---

Tab. VIII: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern nach zweimonatiger Exposition im Oktober 1995

Tab. IX: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern nach zweimonatiger Exposition im Dezember 1995

Tab. X: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern nach viermonatiger Exposition im Dezember 1995

Tab. I: PAK-Immissionskonzentration in Bad Lauchstädt in den Wintermonaten während des Untersuchungszeitraumes (Mittelwert aus zwei unabhängigen Messungen)

Messzeitraum	20.2.-8.3. 1995		15.3.-29.3. 1995		25.9.-27.10. 1995		6.11.-15.12. 1995		17.1. - 5.2. 1996		13.2.-27.2. 1996		5.3.-20.3. 1996	
	[ng-m <sup>3</sup> ]	σ												
Sammelvolumen [m <sup>3</sup> ]	566		171		438		539		236		386		279	
Konzentration	[ng-m <sup>3</sup> ]	σ												
Flu	5,421	0,271	3,978	0,199	2,517	0,188	13,131	1,899	23,209	3,883	7,609	0,953	10,545	0,264
Pyr	7,545	0,519	6,962	0,348	2,648	1,469	8,676	1,597	13,735	1,957	4,353	0,286	5,179	0,281
BcPhen	0,686	0,046	0,637	0,062	0,058	0,066	0,596	0,061	2,992	0,683	0,641	0,026	0,362	0,095
BghiF	n.n.		n.n.		0,179	0,105	0,501	0,109	2,394	0,612	0,398	0,146	0,262	0,371
BaA	0,468	0,043	0,262	0,027	0,178	0,001	2,449	0,312	4,926	0,136	1,354	0,607	1,573	0,075
Chr	0,651	0,039	n.n.		0,477	0,004	3,204	0,227	6,359	0,171	1,847	0,097	1,189	1,681
BeP	0,278	0,078	0,306	0,015	0,174	0,042	2,168	0,296	5,086	0,232	1,346	0,552	2,069	0,296
BbF	0,26	0,013	0,511	0,026	0,289	0,016	1,561	1,119	3,091	0,19	1,28	0,629	1,406	0,014
BkF	0,159	0,008	0,259	0,013	0,143	0,019	1,3	0,281	3,444	0,127	1,075	0,551	1,212	0,045
BaP	0,33	0,017	0,269	0,013	0,238	0,237	2,541	0,473	6,033	0,182	1,836	1,091	0,876	0,064
DBahA	0,053	0,003	0,074	0,004	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		0,127	0,042
BghiP	0,483	0,072	0,393	0,02	0,335	0,299	0,828	0,237	2,069	0,296	0,965	0,482	0,752	0,096
Ind-Pyr	n.n.		0,67	0,04	0,585	0,049	3,526	0,017	4,43	0,787	1,725	0,805	1,57	0,542
Anthran	0,02	0,003	n.n.		n.n.		0,688	0,607	0,182	0,107	n.n.		0,031	0,043
Cor	0,161	0,017	0,055	0,028	0,157	0,176	0,167	0,056	1,137	0,165	0,1685	0,039	0,382	0,114
2.1-BNT	n.n.		n.n.		n.n.		1,664	0,117	2,746	0,532	0,7165	0,179	0,708	0,361

Tab. II: PAK-Immissionskonzentration in Bad Lauchstädt in den Sommermonaten während des Untersuchungszeitraumes (Mittelwert aus zwei unabhängigen Messungen)

Meßzeit- raum	15.6.-29.6. 1994		29.3.-12.4. 1995		13.4.-25.4. 1995		26.4.-10.5. 1995		23.5.-6.6. 1995		15.6.-29.6. 1995		6.9.-22.9. 1995		16.4.-8.5. 1996	
	Sammel- volumen [m <sup>3</sup> ]	[ng·m <sup>-3</sup> ] σ														
500			485		292		496		493,75		488,64		495,56		542,22	
Flu	1,553	0,161	2,199	0,11	2,674	0,134	1,978	0,099	1,665	0,49	1,793	0,355	1,742	0,087	2,046	0,286
Pyr	1,703	0,199	1,172	0,09	1,203	0,06	1,04	0,052	0,761	0,047	0,983	0,057	1,266	0,063	1,107	0,107
BcPhen	0,051	0,003	0,176	0,011	0,246	0,03	0,047	0,004	0,059	0,016	0,029	0,041	n.n.		n.n.	
BghiF	n.n.		0,301	0,075	n.n.		n.n.		0,033	0,046	n.n.		n.n.		n.n.	
BaA	0,051	0,013	0,145	0,013	0,228	0,023	0,038	0,006	0,06	0,027	0,058	0,002	0,118	0,013	0,087	0,012
Chr	0,067	0,003	0,31	0,062	0,569	0,085	0,124	0,009	0,159	0,067	0,177	0,003	0,305	0,015	0,237	0,132
BeP	0,024	0,003	0,068	0,017	0,123	0,03	0,035	0,004	0,045	0,01	0,034	0,014	0,119	0,009	0,101	0,001
BbF	n.n.		0,175	0,009	0,336	0,018	0,118	0,006	0,152	0,048	0,076	0,041	0,181	0,052	0,201	0,009
BkF	0,03	0,005	0,069	0,017	0,21	0,011	0,039	0,002	0,059	0,003	0,037	0,002	0,105	0,005	0,095	0,005
BaP	0,032	0,005	0,1	0,01	0,2	0,016	0,029	0,003	0,048	0,002	0,028	0,005	0,111	0,006	0,235	0,012
DBahA	n.n.		n.n.		n.n.		0,056	0,009	0,088	0,004	n.n.		n.n.		n.n.	
BghiP	0,061	0,015	0,146	0,011	n.n.		n.n.		n.n.		0,083	0,012	0,288	0,035	0,283	0,014
Ind-Pyr	0,098	0,028	0,354	0,045	0,72	0,06	0,176	0,026	0,309	0,031	0,143	0,012	0,426	0,025	0,375	0,019
Anthran	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	
Cor	0,021	0,002	0,02	0,001	0,069	0,01	0,01	0,001	0,027	0,01	0,017	0,002	0,088	0,007	0,032	0,006
2.1-BNT	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

Tab. III: PAK-Konzentration im Oberbodenmaterial am Depositionsmessfeld in Bad Lauchstädt zu unterschiedlichen Expositionszeiträumen

Probenahmezeitpunkt	Juni 1994		Juli 1995		November 1995		April 1996		April 1996		November 1996		November 1996			
	Entnahmetiefe	Probenanzahl														
Konzentration	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$														
Flu	92,24	9,74	97,56	3,69	99,31	0,41	78,77	2,87	87,31	20,45	81,65	22,57	83,58	2,74	68,32	6,67
Pyr	52,59	9,39	50,36	3,68	48,89	1,49	47,15	3,04	42,45	12,02	41,59	14,87	36,45	1,02	31,61	1,46
BcPhen	4,22	0,77	n.n.		1,57	2,22	n.n.		n.n.		n.n.		3,04	0,45	2,7	0,16
BghiF	n.n.		n.n.													
BaA	20,69	2,93	17,46	1,69	16,34	3,65	15,71	1,63	16,42	4,38	15,39	5,42	20,51	0,67	16,37	2,95
Chr	48,89	6,59	39,66	1,24	39,23	2,63	34,6	3,77	32,57	9,35	30,02	6,84	40,6	0,82	30,55	5,28
BeP	28,82	3,10	22,01	1,01	23,27	0,23	16,91	4,36	n.n.		n.n.		13,39	0,94	9,77	0,94
BbF	49,61	3,73	39,02	3,87	46,86	4,7	32,33	0,05	61,47	14,73	53,5	3,25	41,63	0,22	32,83	3,98
BkF	23,44	3,88	16,01	1,05	16,95	1,64	13,17	1,23	11,39	2,16	14,9	5,32	12,88	2,58	12,42	1,51
BaP	24,18	4,12	40,91	9	40,21	7,65	21,19	4,75	33,15	16,31	31,88	16,14	35,18	3,77	28,42	5,02
DBahA	2,87	0,36	1,62	0,87	2,42	0,04	n.n.		1,18	1,14	0,44	0,22	0,2	0,28	n.n.	
BghiP	106,79	15,88	43,35	21	47,49	19,72	27,01	2,46	22,78	2,16	15,96	6,95	14,77	4,8	39,79	1,72
Ind-Pyr	29,67	6,29	27,8	1,29	30,12	3,88	36,84	18,22	30,08	9,86	24,28	8,95	19,78	2,17	64,73	7,68
Anthran	n.n.		3,63	0,45												
Cor	7,03	1,6	7,78	1,2	10,55	0,66	4,91	0,25	5,97	2,56	3,93	0,05	3,94	0,16	3	0,45
2.1-BNT	n.n.		n.n.		n.n.		4,04	5,71	2,59	3,66	n.n.		0,32	0,45	n.n.	

Tab. IV: PAK-Konzentration im Unterbodenmaterial in Bad Lauchstädt zu unterschiedlichen Expositionszeiträumen

Probenahmezeitpunkt Entnahmetiefe	Juni 1994		Juli 1995		Juli 1995		November 1995		April 1996		April 1996		November 1996		November 1996			
	0-5 cm	σ	0-1 cm	σ	1-2 cm	σ	0-1 cm	σ	1-2 cm	σ	0-1 cm	σ	1-2 cm	σ	0-1 cm	σ		
3			4		2		2		2		5		2		3			
4			3		3		4		3		4		3		5			
Bestimmungen je Probe																		
Konzentration	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	σ																
Flu	2,67	0,43	3,94	1,38	2,54	1,58	3,2	0,48	2,41	0,9	6,39	0,53	1,52	0,5	4,07	0,66	0,97	0,79
Pyr	2,29	0,33	2,56	0,59	1,48	1,39	2,17	0,76	3,15	2,02	3,67	0,54	0,23	0,33	2,41	0,63	0,68	0,54
BcPhen	n.n.		0,08	0,07	n.n.													
BghiF	n.n.		n.n.															
BaA	0,65	0,03	0,55	0,36	0,3	0,24	0,4	0,24	0,18	0,04	1,18	0,37	n.n.		1,06	0,26	0,29	0,23
Chr	1,48	0,34	1,52	1,2	0,73	1	0,61	0,25	0,16	0,2	2,54	0,46	0,06	0,08	1,96	0,65	0,58	0,46
BeP	0,88	0,18	0,56	0,42	0,58	0,18	0,52	0,06	0,22	0,02	1,58	0,7	0,43	0,38	0,67	0,12	0,23	0,14
BbF	1,04	0,08	1,33	0,83	1,19	0,92	0,91	0,19	0,82	0,56	2,44	0,79	0,46	0,27	1,97	0,32	0,6	0,5
BkF	0,48	0,07	0,58	0,23	0,43	0,35	0,37	0,13	0,26	0,12	1,21	0,32	0,2	0,18	0,88	0,22	0,21	0,19
BaP	0,54	0,06	1,28	0,66	0,97	0,33	0,51	0,18	0,44	0,12	1,8	0,52	0,52	0,54	2,21	0,5	0,45	0,4
DBahA	0,08	0,16	0,01	0,02	n.n.		n.n.		n.n.		0,03	0,05	n.n.		0,02	0,03	n.n.	
BghiP	1,59	0,32	0,83	0,7	0,38	0,15	0,88	0,8	0,87	0,48	1,65	0,65	0,36	0,51	2,57	0,58	0,7	0,53
Ind-Pyr	1,17	0,34	0,72	0,75	0,88	0,65	1,28	0,91	0,7	0,65	2,49	0,59	0,2	0,05	3,94	0,96	1,09	0,88
Anthran	n.n.		n.n.		n.n.		0,02	0,03	n.n.		n.n.		n.n.		0,32	0,06	0,02	0,03
Cor	n.n.		0,08	0,16	0,08	0,11	n.n.		0,09	0,13	0,35	0,12	0,08	0,11	0,23	0,04	0,07	0,06
2.1-BNT	n.n.		n.n.															

Tab. V: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern zu Beginn unterschiedlicher Expositionszeiträume

Datum	13.09.1994	05.08.1995	13.10.1995
Probenname	Nullprobe	Nullprobe	Nullprobe
Wiederholungen	5	8	12
Konzentration	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
Flu	2,32	0,56	9,88
Pyr	1,28	0,76	4,62
BcPhen	n.n.	n.n.	n.n.
BghiF	n.n.	n.n.	n.n.
BaA	0,03	0,07	0,35
Chr	0,09	0,2	1,68
BeP	n.n.	0,08	0,2
BbF	n.n.	0,52	0,43
BkF	0,05	0,02	0,25
BaP	0,1	0,08	0,15
DBahA	n.n.	0,05	0,1113
BghiP	n.n.	0,99	2,04
Ind-Pyr	n.n.	0,22	0,34
Anthran	n.n.	n.n.	n.n.
Cor	n.n.	n.n.	n.n.
2.1-BNT	n.n.	n.n.	n.n.

Tab. VI: PAK-Konzentration in Stengeln der exponierten Grünkohlpflanzen nach unterschiedlichen Expositionszeiträumen

Expositionszeit	13.9. - 16.11.1994	5.8. - 13.12.1995
Probenname	Stengel	Stengel
Wiederholungen	2	3
Konzentration	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
	$\sigma$	$\sigma$
Flu	3,48	19,7
Pyr	3,28	9,99
BcPhen	n.n.	0,97
BghiF	n.n.	n.n.
BaA	0,15	1,05
Chr	1,39	2,62
BeP	n.n.	0,35
BbF	n.n.	0,64
BkF	0,1	0,48
BaP	0,19	0,65
DBahA	n.n.	n.n.
BghiP	n.n.	0,61
Ind-Pyr	n.n.	1,46
Anthran	n.n.	0,07
Cor	n.n.	0,13
2.1-BNT	n.n.	n.n.

Tab. VII: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern nach zweimonatiger Exposition im November 1994

Expositionszeitraum 13.9. - 16.11.1994	Kohl A		Kohl B		Kohl C		Kohl D		Kohl E		Kohl F	
	2		2		1		2		1		5	
	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$										
Wiederholungen												
Konzentration												
Flu	27,96	1,94	31,44	0,17	32,97	3,3	41,75	2,2	25,7	2,67	33,26	14,8
Pyr	15,2	1,39	17,98	0,45	14,87	1,5	24,32	3,59	14,97	1,6	16,72	3,99
BcPhen	1,78	0,16	3,29		3,41	0,5	3,31	0,32	2,12	0,22	2,08	0,58
BghiF	n.n.		0,65	1,3								
BaA	2,57	0,59	3,98	0,49	2,88	0,3	4,21	0,62	2,94	0,31	3,78	2
Chr	6,26	2,52	12,33	0,96	10,59	1,12	14,14	1,65	9,95	1,05	12,18	5,47
BeP	0,78	0,21	1,34	0,11	1,06	0,15	1,21	0,21	1,04	0,11	0,8	0,27
BbF	0,78	0,04	2,32	0,25	1,57	0,16	1,95	0,32	1,6	0,17	1,39	0,93
BkF	0,75	0,09	1,66	0,18	1,09	0,11	1,6	0,01	1,21	0,13	1,26	0,63
BaP	8,34	4,47	2,02	0,09	1,44	0,15	0,85	0,09	1,75	0,19	1,62	1
DBahA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	0,33	n.n.		n.n.	
BghiP	0,71	0,06	3,02	0,4	1,24	0,13	1,32	0,69	1,86	0,2	1,15	1,05
Ind-Pyr	1,45	0,04	4,27	0,13	1,77	0,18	2,95	0,3	3,04	0,31	2,68	1,99
Anthran	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	0,04	n.n.		1,72	0,74
Cor	n.n.		0,21	0,01	n.n.		0,19	0,39	0,25	0,12	1,02	1,18
2,1-BNT	1,74	2,46	3,93	0,48	3,36	0,4	4,09	0,41	2,69	0,3	n.n.	

Tab. VIII: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern nach zweimonatiger Exposition im Oktober 1995

Expositions- zeitraum 5.8. - 13.10.1995	Kohl G mittlere Blätter		Kohl G untere Blätter		Kohl G obere Blätter		Kohl H		Kohl I obere Blätter		Kohl I untere Blätter		Kohl K		Kohl L		Kohl M	
	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$																
Wiederholungen	3		3		3		3		3		3		3		3		3	
Konzentration	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$\sigma$																
Flu	7,93	0,83	6,32	0,46	6,51	1,31	6,07	1,15	7,06	0,67	8,23	0,76	5,53	1	5,72	0,03	9,53	1,36
Pyr	4,05	0,39	2,55	0,24	2,8	0,45	2,29	0,74	2,79	0,3	3,59	0,31	1,91	0,56	3,75	0,78	4,25	1,02
BcPhen	n.n.		0,23	0,4	n.n.		n.n.		n.n.									
BghiF	n.n.																	
BaA	0,72	0,06	0,69	0,11	0,38	0,07	0,46	0,17	0,56	0,14	1	0,3	0,47	0,11	0,43	0,11	0,93	0,17
Chr	2,38	0,49	1,64	0,28	1,07	0,39	1,13	0,21	2,03	0,11	2,51	0,67	1,17	0,08	1,62	0,32	2,68	0,97
BeP	0,08	0,07	0,05	0,09	n.n.		n.n.		n.n.		0,1	0,17	n.n.		n.n.		0,15	0,26
BbF	0,5	0,05	0,62	0,13	n.n.		0,32	0,01	0,3	0,06	0,64	0,05	n.n.		0,3	0,1	0,36	0,08
BkF	0,31	0,05	0,36	0,08	0,14	0,02	0,26	0,07	0,24	0,05	0,45	0,09	0,18	0,04	0,17	0,04	0,46	0,25
BaP	0,55	0,12	0,78	0,24	0,35	0,08	0,49	0,18	0,32	0,06	0,67	0,11	0,4	0,01	0,35	0,04	0,36	0,32
DBahA	n.n.																	
BghiP	n.n.		n.n.		n.n.		0,04	0,07	0,34	0,03	n.n.		n.n.		0,12		n.n.	
Ind-Pyr	0,59	0,2	1,19	0,2	n.n.		0,74	0,04	0,44	0,42	1,34	0,3	n.n.	0,3	0,16	0,3	0,31	0,54
Anthran	n.n.		0,12	0,05	n.n.		n.n.		0,37	0,32	0,12	0,11	n.n.	0,11	n.n.	0,11	n.n.	
Cor	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.		0,05	0,09	0,02	0,02	n.n.	0,02	n.n.	0,02	n.n.	
2,1-BNT	n.n.																	

Tab. IX: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern nach zweimonatiger Exposition im Dezember 1995

Expositionszeitraum 13.10. - 13.12.1995 Probe	13.12.1995		13.12.1995		13.12.1995		13.12.1995		13.12.1995		13.12.1995		
	Kohl N	Kohl O	Kohl P	Kohl Q	Kohl R	Kohl S	Wiederholungen	Kohl N	Kohl O	Kohl P	Kohl Q	Kohl R	Kohl S
	3	5	1	2	3	3	3						
Konzentration	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] $\sigma$		[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] $\sigma$										
Flu	118,73 48,28	10,23 3,43	12,93 7,43	63,06 31,83	110,02 63,8	12 6,5		103 43	1,07 2,04	79,06 31,83	9,61 3,73	89,68 36,55	17,81 7,5
Pyr	5,19	0,42	3,77	0,57	6,3	0,71		4,78	0,28	3,48	0,59	4,64	0,37
BcPhen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BghiF	7,18	0,78	3,59	0,96	5,09	0,51		7,18	1,09	5,96	1	6,56	1,05
BaA	17,83	1,57	7,31	1,53	14,19	1,31		17,81	0,06	14,93	1,42	16,15	2,76
Chr	1,64	0,33	1,35	0,39	1,87			1,47	0,21	1,38	0,16	1,88	0,15
BeP	4,25	1,2	2,19	0,57	2,24			3,79	0,67	4,04	0,58	4,8	0,59
BbF	2,85	0,65	1,57	0,26	1,68			2,54	0,27	2,55	0,23	3,1	0,3
BkF	3,7	0,77	2,09	0,39	2,34			3,49	0,71	3,41	0,45	4,19	0,48
BaP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.			n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
DBahA	3,89	1,1	2,9	1,58	1,31			3,27	0,59	3,39	0,54	4,12	0,27
BghiP	9,09	3,33	3,59	0,93	3,53			6,94	2,12	7,4	1,62	10,03	1
Ind-Pyr	1,28	0,49	n.n.	n.n.	n.n.			1,59	0,27	1,89	0,28	1,74	0,13
Anthran	0,22	0,1	0,32	0,05	n.n.			0,12	0,08	0,21	0,06	0,28	0,07
Cor	n.n.	n.n.	3,98	0,6	n.n.			n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,1-BNT													

Tab. X: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern nach viermonatiger Exposition im Dezember 1995

Expositionszeitraum 5.8. - 13.12.1995 Wiederholungen	Kohl T		Kohl U		Kohl V		Kohl W		Kohl X		Kohl Y untere Blätter		Kohl Y mittlere Blätter		Kohl Z	
	2	3	2	3	2	3	2	3	4	3	3	3	3	2	2	3
Konzentration	[ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] $\sigma$															
Flu	113,48 n.n.	0,93 n.n.	202,92 n.n.	8,36 n.n.	98,47 n.n.	5,46 n.n.	167,9 n.n.	20,9 n.n.	76,75 n.n.	16,7 n.n.	212,15 n.n.	63,71 n.n.	191,86 n.n.	7,56 n.n.	171,67 n.n.	39,3 n.n.
Pyr	64,59	3,63	85,78	5,81	52,54	0,78	109,59	16,03	46,4	10,57	94,7	28,5	85,96	5,2	88,31	2,59
BcPhen	7,36	0,4	11,72	1,91	7,51	0,44	9,93	0,74	5,97	1,68	11,35	3,81	8	3,05	8,76	0,08
BghiF	n.n.															
BaA	5,63	0,93	16,91	2,13	6,08	0,55	7,23	0,56	5,67	0,91	15,74	5,81	13,06	2,38	9,11	3,84
Chr	16,53	0,33	42,18	5,56	15,65	1,93	20,85	2,37	15,43	2,11	41,26	12,92	27,97	8,89	23,63	9,65
BeP	2,4	0,4	3,51	0,5	2,65	0,4	2,52	0,08	1,88	0,13	3,29	0,73	2,98	0,61	2,33	0,13
BbF	3,23	0,61	8,42	1,25	4,16	0,62	3,45	0,17	3,27	0,54	8,73	1,79	7,14	1,71	4,33	1,77
BkF	2,22	0,25	5,44	0,74	2,7	0,41	2,43	0,06	2,18	0,24	5,55	1,28	4,6	0,97	2,94	1,16
BaP	3,06	0,44	7,36	1,6	4,27	0,64	3,67	0,02	2,48	0,36	7,05	1,71	6,79	1,57	3,7	0,38
DBahA	n.n.															
BghiP	3,48	0,49	7,65	1,72	6,25	0,94	4,3	0,72	4,08	0,64	6,01	0,56	7,06	2,39	3,46	0,5
Ind-Pyr	5,41	1,24	18,06	2,16	7,83	1,17	5,11	0,58	5,62	0,8	13,79	0,91	15,37	5,14	7,19	3,32
Anthran	n.n.	n.n.	2,9	1,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,05	1,31	2,99	1,52	n.n.	n.n.
Cor	0,38	0,17	0,51	0,1	0,51	0,08	0,21	0,19	0,35	0,1	0,2	0,27	0,54	0,33	0,14	0,2
2.1-BNT	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.a.	4,62	0,79	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

## **II Abbildungs- und Tabellenverzeichnis**

- Abb. 1: Geographische Lage des Untersuchungsstandortes
- Abb. 2: Schematische Darstellung des Luftprobenahmegerätes
- Abb. 3: Schema der Extraktionsapparatur zur PAK-Extraktion aus PU-Plugs
- Abb. 4-7: Immissionskonzentration von Fluoranthren, Pyren, Benzo(c)phenanthren und Benzo(g,h,i)perylen am Untersuchungsstandort von Februar 1995 bis Juni 1996
- Abb. 8-15: Immissionskonzentration von Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benz(e)pyren, Benz(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren und Anthanthren am Untersuchungsstandort von Februar 1995 bis Juni 1996
- Abb. 16 und 17: Immissionskonzentration von Coronen und 2.1-BNT am Untersuchungsstandort von Februar 1995 bis Juni 1996
- Abb. 18: Mittlere Immissionskonzentration ausgewählter PAK zu unterschiedlichen Jahreszeiten am Untersuchungsstandort
- Abb. 19: Auf BeP=1 normalisierte mittlere PAK-Immissionskonzentrationen zu unterschiedlichen Jahreszeiten am Untersuchungsstandort
- Abb.20: PAK-Konzentration im Lauchstädter Oberbodenmaterial (0-1 cm) zu verschiedenen Depositionsmeßpunkten
- Abb.21: PAK-Konzentration im Lauchstädter Oberbodenmaterial (1-2 cm) zu verschiedenen Depositionsmeßpunkten
- Abb.22: PAK-Konzentration im Lauchstädter Unterbodenmaterial (0-1 cm) zu verschiedenen Depositionsmeßpunkten
- Abb.23: PAK-Konzentration im Lauchstädter Unterbodenmaterial (1-2 cm) zu verschiedenen Depositionsmeßpunkten
- Abb. 24: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern zu Beginn der Exposition auf dem Depositionsmeßfeld zu unterschiedlichen Jahreszeiten
- Abb. 25: PAK-Konzentration in den Mittelrippen von Grünkohl nach zwei- sowie viermonatiger Exposition im Freiland
- Abb. 26: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern (auf Ober- bzw. Unterbodenmaterial kultiviert) nach zweimonatiger Exposition im Herbst im Freiland (Exposition 14. 9. - 16. 11. 94)

- Abb. 27: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern (auf Ober- bzw. Unterbodenmaterial kultiviert) nach zweimonatiger Exposition im Sommer im Freiland (Exposition 5. 8. - 11. 10. 95)
- Abb. 28: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern (auf Ober- bzw. Unterbodenmaterial kultiviert) nach zweimonatiger Exposition im Winter im Freiland (Exposition 11. 10. - 13. 12. 95)
- Abb. 29: PAK-Konzentration in Grünkohlblättern (auf Ober- bzw. Unterbodenmaterial kultiviert) nach viermonatiger Exposition in der zweiten Jahreshälfte im Freiland (Exposition 5. 8. - 13. 12. 95)
- Abb. 30: Vergleich der mittleren Konzentrationsprofile von Luft, Boden und Grünkohlblättern am Untersuchungsstandort zu verschiedenen Jahreszeiten
- Abb. 31: Vergleich eines Braunkohleemissionsprofils [nach 106] mit einem Immissionskonzentrationsprofil und einem Bodenkonzentrationsprofil am Untersuchungsstandort Bad Lauchstädt
- Tab. 1: Korngrößenverteilung und organischer Kohlenstoffgehalt der Löß-Schwarzerde (haplic phaeozem) am Versuchsstandort Bad Lauchstädt
- Tab. 2: ASE-Extraktionsbedingungen für Boden- und Pflanzenproben
- Tab. 3: HPLC-Bedingungen zur PAK-Trennung: Acetonitril/Wasser-Gradient
- Tab. 4: HPLC-Bedingungen zur PAK-Detektion: Einstellungen Fluoreszenzdetektor
- Tab. 5: PAK-Wiederfindungsraten bei verschiedenen Probenmatrices
- Tab. 6: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in den Medien Luft, Boden, Pflanze
- Tab. 7: Ergebnisse eines Ringversuchs über Luftprobenanalysemethoden
- Tab. 8: Vergleich der Bodenextraktionsmethoden
- Tab. 9: Vergleich der Pflanzenextraktion mittels ASE mit der Verseifung mit methanolischer KOH
- Tab. 10: Termine und Tiefe der Bodenprobenahme auf dem Depositionsmeßfeld
- Tab. 11: PAK-Ausgangskonzentration im Lauchstädter Boden zu Beginn der Depositionsmessungen im Juni 1994
- Tab. 12: PAK-Konzentration im Oberboden (0-30 cm) am Standort Bad Lauchstädt in den Jahren 1956 und 1977
- Tab. 13: Anzahl der Grünkohlpflanzen und ihr Expositionszeitraum auf der Depositionsmeßfläche am Untersuchungsstandort

## **Anhang**

---

Tab. 14: Lineare Regressionskoeffizienten ( $p < 0,05$ ) zwischen PAK-Konzentration und zeitlichem Konzentrationsverlauf im Oberboden während des Beobachtungszeitraumes Juni 94 bis November 96

Tab. 15: Lineare Regressionskoeffizienten ( $p < 0,05$ ) zwischen PAK-Konzentration und zeitlichem Konzentrationsverlauf im Unterbodenmaterial (0-1 cm) während des Beobachtungszeitraumes Juni 94 bis November 96

Tab. 16: Jährliche PAK-Durchschnittsdeposition, berechnet aus dem PAK-Konzentrationsverlauf in der Schicht 0-1 cm unter Berücksichtigung von Verlusten im Unterbodenmaterial am Untersuchungsstandort

Tab. 17: Jährliche PAK-Durchschnittsdeposition im Ober- und Unterbodenmaterial am Untersuchungsstandort, berechnet aus Konzentrationsunterschieden in den Schichten 0-1 cm und 1-2 cm

Tab. 18: Mittlere PAK-Deposition auf Grünkohlblättern während vier Expositionszeiten von September 94 bis Dezember 95 in Bad Lauchstädt

### III Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

PAK Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Flu	Fluoranthren
Pyr	Pyren
BcPhen	Benzo(c)phenanthren
BghiF	Benzo(ghi)fluoranthren
BaA	Benz(a)anthracen
Chr	Chrysen
BeP	Benz(e)pyren
BbF	Benzo(b)fluoranthren
BkF	Benzo(k)fluoranthren
BaP	Benz(a)pyren
DBahA	Dibenz(a,h)anthracen
BghiP	Benzo(ghi)perylen
Ind-Pyr	Indeno(1,2,3-cd)pyren
Anthan	Anthanthren
Cor	Coronen
2,1-BNT	Benzo(b)naphtho-2,1-d-thiophen
BiNaph	2,2'-Binaphthyl

ASE Accelerated Solvent Extractor, Firma Dionex

FAO-Klassifikation

HPLC/F Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Fluoreszenzdetektor

LM Lösemittel

n.a. nicht auswertbar

n.n. nicht nachweisbar

p Irrtumswahrscheinlichkeit

PU Polyurethan

RT Raumtemperatur

$\sigma$  Standardabweichung

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH  
Sektion Bodenforschung  
Hallesche Straße 44  
D-06246 Bad Lauchstädt  
Telefon 034635/73-212