

## **PCDD/F-Depositionsmessungen in einem Fichtenbestand und einer benachbarten Freilandfläche**

**Michael Horstmann, U. Bopp, Michael S. McLachlan**  
**Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth**

Universitätsstr. 30, D-95447 Bayreuth

### **Zusammenfassung**

Die atmosphärische Gesamt-Deposition von PCDD/F wurde in einem Fichtenwald und einer benachbarten Waldlichtung mit Bergerhoff-Gefäßen gemessen. Während der Wintermonate waren die Depositionsraten mit Abweichungen unter Faktor 2 zwischen beiden Flächen durchaus vergleichbar. Im Sommerhalbjahr lag diese jedoch im Wald um bis zu Faktor 8 über der im Freiland gemessenen Rate. Die Unterschiede konnten nicht mit dem zusätzlich gesammelten Nadelfall erklärt werden.

### **Einleitung**

In einem Fichtenwald und einer benachbarten Freilandfläche wurden ca. 2 km südlich der Universität Bayreuth im Studentenwald von April 1994 bis März 1995 kontinuierlich monatliche Gesamtdepositionsmessungen mit Bergerhoff-Gefäßen durchgeführt. Zusätzlich wurde im Wald noch der Nadelfall mit gewöhnlichen Haushaltssieben aufgefangen, um den Einfluß dieses Prozesses auf die PCDD/F-Gesamtdeposition abschätzen zu können. Ausgangspunkt dieser Untersuchung war eine Bilanzierung von PCDD/F in Böden [1] für Baden-Württemberg mit signifikant höheren Konzentrationen pro Fläche in Waldgebieten im Gegensatz zu Freilandflächen. Auch für einige PAKs wurden signifikant höhere Bodenbelastungen pro Fläche im Wald im Vergleich zum Freiland für Großbritannien veröffentlicht [2].

Es ist bekannt, daß Wälder als Filter für verschiedene atmosphärische Schadstoffe wirken. Besonders organische Verbindungen wie Chlorbenzole, PCBs und PCDD/Fs akkumulieren auf der wachsartigen Nadeloberfläche [3,4]. Daher ist als Erklärung für die Konzentrationsunterschiede in Wald- und Freilandböden der Eintrag von Biomasse über den Nadelfall durchaus denkbar.

### **Probenahme und Analytik**

Die Probenahme wurde im Bereich des Studentenwaldes ca. 2 km südlich der Universität Bayreuth durchgeführt. Der Wald besteht aus 80-jährigen Fichten. Der Abstand zwischen der Freilandfläche und dem angrenzenden Waldgebiet betrug mehr als 100 m, der Abstand zwischen beiden Meßfeldern ungefähr 250 m.

Die Proben wurden in Anlehnung an die VDI-Methode 2119 Bl. 2 monatsweise gesammelt. Jeweils 3 Sammlergruppen von 10 Glasgefäßen mit einer Öffnung von 9 cm wurden in 2 m Höhe exponiert. Die Depositionsraten wurden als Mittelwert aus jeweils 3 Depositions-Mischproben von 10 Glasgefäßen gewonnen. Zusätzlich wurde der

Nadelfall in Metallsieben ( $\varnothing$  20 cm) gesammelt. Zwei Siebe wurden an ein Metallrohr mit den Glasgefäßen montiert, so daß 3 Mischproben aus jeweils 20 Einzelproben des Nadelfalls für das Waldgebiet zur Verfügung standen.

Bei der Probenahme wurden im Gelände der Inhalt von 10 zu einer Mischprobe gehörenden Glasgefäßen über Glaswolle in eine Sammelflasche filtriert. Anschließend wurden die Glasgefäße mit 50 ml Aceton, 50 ml Toluol und 50 ml Aceton ausgespült. Vor der letzten Aceton-Spülung wurde jedes Glasgefäß innen mit einem Glasfaserfilter ausgewischt. Die organischen Lösungsmittel wurden über die gleiche Glaswolle wie zuvor die Probe filtriert, allerdings in andere Probenflaschen. Die Glaswolle und die Nadeln aus den Metallsieben wurden getrennt in Aluminiumfolie gepackt und bei  $-16^{\circ}\text{C}$  bis zur Aufarbeitung gelagert.

Im Labor wurden die PCDD/F in den Wasserproben auf Octadecyl-Festphasen angereichert (VARIAN MEGA BOND ELUT; 5g Phase). Die genaue Extraktionsmethode wurde in einer anderen Veröffentlichung beschrieben [5]. Außerdem wurde jede Probeflasche der wässrigen Fraktion mit 50 ml Toluol nachgespült. Die Festphase wurde mit 50 ml Toluol extrahiert. Diese Lösungsmittelmenge wurde mit dem entsprechenden Lösungsmittel von der Probenahme (Spülung der Bergerhoffgefäße) und dem Ausspülen der Probenflasche zur Extraktion (Soxhlet) der Glaswolle und Glasfaserfilter verwendet. Zusätzlich wurde an dieser Stelle ein Mischstandard mit 12 isotopenmarkierten PCDD/F mit mindestens einem Kongener pro Homologengruppe zugegeben. Die Nadelproben wurden ebenfalls im Soxhlet für 24 Stunden mit Toluol extrahiert.

Die Aufreinigung der Extrakte wurde an anderer Stelle beschrieben [5]. Die HRGC/HRMS Analysen wurden an eine VG AUTOSPEC ULTIMA mit einer Auflösung von 10000 im SIM-Modus durchgeführt.

### **Ergebnisse**

Die folgende Abbildung (Abb. 1) zeigt die Ergebnisse der Depositionsmessungen unter einem Fichtenbestand und auf eine angrenzende Freilandfläche von April 1994 bis März 1995. Die Wald-Werte enthalten in den Abbildungen 1-3 auch den Nadelfall.

Die PCDD/F Deposition nahm auf der Freifläche vom Winter zum Sommer um ungefähr Faktor 10 ab. Diese Meßwerte stimmen mit den Luftkonzentrationen dahingehend überein, daß auch für die Luftkonzentrationen ein deutlicher Jahresgang mit einem Minimum im Sommer publiziert wurde [6]. Im Fichtenwald dagegen blieb die PCDD/F Deposition mit einer jährlichen Schwankung um den Faktor 3 konstanter. Eine jahreszeitliche Abhängigkeit der Walddeposition konnte nicht festgestellt werden.

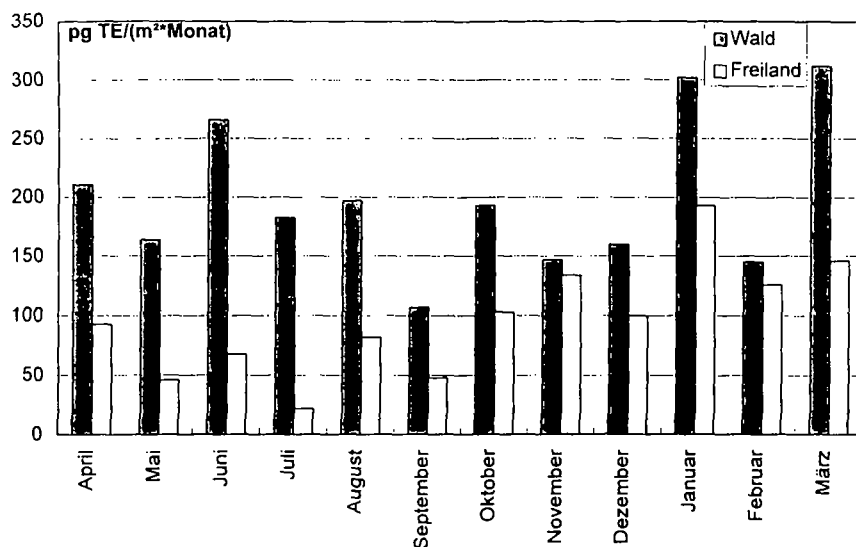


Abb. 1: Monatlicher PCDD/F-Depositionsvergleich Wald/Freiland

Im Winterhalbjahr (November-März) lagen die Unterschiede zwischen der PCDD/F-Freiland- und Walddeposition unter Faktor 2. Im Sommerhalbjahr lagen dagegen die Walddepositionen um bis zu Faktor 8 (Juli) höher als im Freiland. Die direkt mit dem Nadelfall verbundene zusätzliche PCDD/F-Deposition im Wald konnte diesen Unterschied nicht erklären. Beispielsweise verursachte der Nadelfall im Juli 1994  $36 \text{ pg TEQ/m}^2$ , was nur 22% der zusätzlichen Deposition im Wald im Juli ausmachte. Prozesse, die mit nasser Deposition zusammenhängen, werden ebenfalls ausgeschlossen, da gerade der Juli 1994 sehr trocken. Ein Abwaschen von auf Nadeln deponiertem Partikelmaterial wurde als Erklärung daher aus folgenden Gründen ausgeschlossen: Der Juli 1994 war sehr trocken. In anderen Monaten mit mehr Niederschlag hätte dieser Effekt verstärkt auftreten müssen. So hätte der im Juli gemessene Depositionsunterschied noch deutlicher im Winterhalbjahr auftreten müssen, da einmal das Partikelangebot in der Atmosphäre höher ist und mehrere Niederschlagsereignisse auftraten. Andere Prozesse müssen für die erhöhten Depositionsraten im Sommer verantwortlich sein.

Die Unterschiede bei den Depositionsraten in Toxizitätsequivalenten sind besonders auf die niederchlorierten PCDD/F zurückzuführen, die durch die relativ hohen Wichtungsfaktoren besonders stark in die TEQ-Werte eingehen. In den Abbildungen 2 und 3 sind die monatlichen Depositionsraten exemplarisch für  $\Sigma\text{Cl}_4\text{DF}$  und  $\text{Cl}_8\text{DD}$  angegeben. Beide Homologen unterscheiden sich besonders durch ihre Verteilung in der Atmosphäre zwischen der Gasphase und Partikelphase.  $\Sigma\text{Cl}_4\text{DF}$  liegt in der Atmosphäre zu 90% in der Gasphase vor,  $\text{Cl}_8\text{DD}$  zu 98% an der Partikelphase [7].

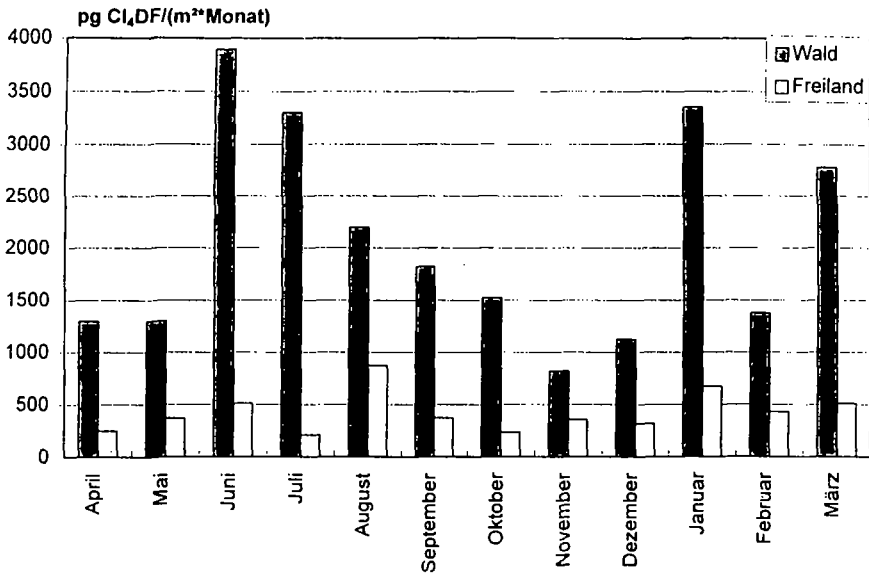


Abb. 2: Monatliche  $\Sigma Cl_4DF$ -Deposition in einem Fichtenwald und einer benachbarten Lichtung

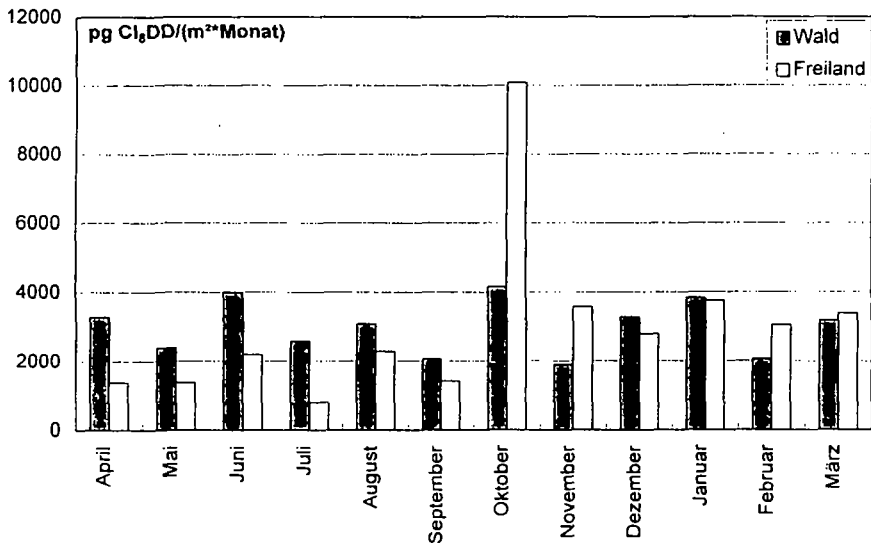


Abb. 3: Monatliche  $Cl_4DD$ -Deposition in einem Fichtenwald und einer benachbarten Lichtung

Für die  $\Sigma Cl_4DF$  lagen die Depositionsraten im Sommer im Wald bis zu Faktor 10 über denen im Freiland. Selbst im Winterhalbjahr lagen die Depositionsraten für  $\Sigma Cl_4DF$  im Wald zwischen Faktor 1,5 bis 5 über denen im Freiland. Im Januar 1995, während dem sich die Depositionsraten zwischen Freiland und Wald um mehr als Faktor 4

unterschieden, lag in dem beprobten Gebiet während drei Wochen eine geschlossene Schneedecke. Der Einfluß einer Winterperiode mit Schneefall auf die PCDD/F-Deposition konnte nicht abgeschätzt werden.

Für Cl<sub>8</sub>DD lagen die Unterschiede im Sommer maximal um Faktor 3 im Wald höher. Im Winterhalbjahr lagen die Depositionsraten für Cl<sub>8</sub>DD im Freiland in einigen Monaten (1994: Oktober, November; 1995: Februar) bis zu Faktor 2,5 über denen im Wald. In den anderen Monaten des Winterhalbjahres konnten keine unterschiedlichen Depositionswerte zwischen beiden Probestellen festgestellt werden.

### **Diskussion**

Das PCDD/F-Homologenprofil der Depositionsproben während des Sommerhalbjahres läßt auf einen gegenüber den Wintermonaten erhöhten Depositionsanteil aus der Gasphase schließen, obwohl in Deutschland die Gasphasenkonzentrationen von PCDD/F in den Wintermonaten höher liegen [6]. Daher wird eine direkte PCDD/F-Deposition aus der Gasphase auf den Waldboden zur Zeit ausgeschlossen. Bekannt ist aus anderen Arbeiten, daß die Konzentration von lipophilen Substanzen auf Nadeloberflächen über die Gasphase gesteuert werden [3]. Außerdem bilden Pflanzenoberflächen durch Abrasion organische Partikel [8]. Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß PCDD/F aus der Gasphase auf der Nadeloberfläche akkumulieren und verstärkt während des Sommerhalbjahres über Abrasionsprozesse mit dem Wachs auf den Waldboden deponiert werden. Möglicherweise werden durch die höheren Temperaturen und die der Nadel zur Verfügung stehende Energie auch mehr Wachse auf der Nadeloberfläche produziert. Gleichzeitig findet ständig eine Abrasion der mit PCDD/F kontaminierten äußeren Wachsschicht statt. Diese Hypothese konnte bisher nicht durch biologische Kenntnisse untermauert werden, da nur sehr wenig über die Produktion und Abscheidung von Kutikulabestandteilen von der Pflanzenoberfläche bekannt ist. Untersuchungen werden daher im laufenden Jahr zu dieser Hypothese durchgeführt.

Die höheren PCDD/F-Depositionsraten im Wald geben allerdings eine Erklärung für die höhere Belastung von Waldböden im Vergleich zu Freilandflächen [1]. PCDD/F-Untersuchungen von Waldböden bei Linz in Österreich zeigen den aus den Depositionsmessungen erwarteten hohen Anteil an niederschlagsabhängigen PCDD/F im Homologenprofil [9]. Die genauen Depositionsprozesse, die diesen Unterschied verursachen, sind aber bisher unbekannt.

### **Dank**

Dieses Forschungsvorhaben wird vom Umwelt Bundesamt (UBA, Berlin) gefördert. Wir bedanken uns auch bei Herrn M. Scholz, der die Proben aufarbeitete und bei Hr. Eitler, der die Versuchsdurchführung im Studentenwald genehmigte.

**Literatur**

- [1] Hagenmaier, H.; Krauß, P. (1993); *Organohalogen Compounds* **12**, 81-84
- [2] Wild, S.R.; Jones, K.C. (1995); *Environmental Pollution* **88**, 91-108
- [3] Umlauf, G.; Hauk, H.; Reissinger, M. (1994); *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1** (4); 209-222
- [4] Reischl, A.; Reissinger, M.; Hutzinger, O. (1989); *Chemosphere* **18**, 561
- [5] Horstmann, M. (1994); Verlag Shaker, Aachen, ISBN 3-8265-0233-7
- [6] McLachlan, M.S. unveröffentlichte Daten
- [7] Eitzer, B.D.; Hites, R.A. (1989); *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1396-1401
- [8] Rogge, W.F.; Hildemann, L.M.; Mazurek, M.A.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T. (1993); *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2700-2711
- [9] Weiss, P.; Riss, A.; Hartl, W.; Lorbeer, G.; Hagenmaier, H. (1993); *Organohalogen Compounds* **12**, 255-258