

Biomonitoring zur Ermittlung von Dioxin/Furan-Immissionen

J. Köhler, L. Peichl, R. Dumler-Gradl, H. Thoma und O. Vierle

Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Postfach 81 01 29, 81925 München

1. Einleitung

Für die vielförmige Verbreitung von Dioxinen und Furanen in der Atmosphäre sind die Quellen heute eindeutig als anthropogen erkannt. Neben der Chlorchemie sind allgemein die thermischen Prozesse wie Müllverbrennung, Kfz-Verkehr und Hausbrand die wichtigsten Emittenten. Während die Emissionen aus Müllverbrennungen in Deutschland auf 0,1 ng TE-Int./m³ begrenzt wurden, sind die Emissionen der anderen Quellen meist weder limitiert noch kontrolliert. Aussagen über den Eintrag dieser Emissionen in die Umgebung können mit Methoden des Biomonitoring getroffen werden. Die Schadstoffe reichern sich z.B. in der Wachsschicht von Fichtennadeln an bzw. auf den Oberflächen von Pflanzen. Beim passiven Monitoring werden an ihrem natürlichen Standort gewachsene Indikatoren untersucht; das aktive Monitoring verwendet standardisiert angezogene Organismenkulturen, die erst zur Untersuchung an einen ausgewählten Standort gebracht werden müssen.

Es werden zwei Programme vorgestellt, die unter Anwendung von Akkumulationsindikatoren die Frage nach dem Einfluß des Hausbrands auf die Dioxin-/Furan-Erhöhung im Winter abklären und die Hintergrundbelastung mit Dioxinen/Furanen in Bayern ermitteln.

2. Experimenteller Teil

Zur Untersuchung des Einflusses des Hausbrandes wurden an 26 Standorten Fichtennadelproben im Oktober 1992 und im April 1993 genommen. Die Bäu-

me befinden sich abseits größerer Emittenten, d.h. ohne direkten Einfluß von Großstädten, Verkehrsknotenpunkten und Industrie.

Fünf der Standorte sollen hier näher betrachtet werden:

- Standort 1 ist eine Bergkuppe, die von Süden und Westen gut anströmbar ist, mit einigen Ortschaften in nordwestlicher bis südlicher Lage in drei bis fünf Kilometer Entfernung.
- Standort 2 liegt in unmittelbarer Nähe einer kleinen westlich gelegenen Ortschaft, die sich auf einer Lichtung befindet. In weitem Umkreis ist der Standort nur von Mischwald umgeben, d.h. er wird direkt nur von diesem Ort angeströmt.
- Standort 3 ist dagegen von vielen kleinen Dörfern in der weiteren Umgebung anströmbar.
- Standort 4 liegt in ca. 1300 Meter Höhe am Dreisessel und dient als Referenzpunkt.
- Standort 5 ist ein zweiter Referenzstandort, der sich an einem Speichersee in der Nachbarschaft zahlreicher Weiler befindet.

Die Fichtennadeln wurden mit Dichlormethan extrahiert und auf PCDD/F aufgearbeitet^{1,2)}.

Die standardisierten Weidelgras- und Grünkohlkulturen wurden während den Vegetationsperioden 1993 und 1994 an Dauerbeobachtungsstationen exponiert³⁾. Die Dauerbeobachtungsstationen des Bayerischen Landesamts für Umweltschutz stehen in ausgewählten Landschaftsräumen, die abseits von Verkehr, Industrie- und Ballungszentren die 'normale' Hintergrundbelastung in Bayern ermitteln sollen.

Die Gras- und Grünkohlproben wurden gefriergetrocknet und auf PCDD/F aufgearbeitet²⁾.

Die anschließende HRGC/HRMS-Analyse erfolgte mit einem hochauflösenden Massenspektrometer VG Autospec:

Temperaturprogramm: 100°C, 3 min isotherm, Rate 1 20°C/min bis
180°C, Rate 2 5°C/min bis 250°C

Injektor: KAS 3, splitlos

Trägergas: Helium

Kapillarsäule: SP 2331, 60 m, 0,32 mm Innendurchmesser, 0,2 µm
Filmdicke

Die Analysen wurden im SIM mode durchgeführt.

3. Ergebnisse

Fichtennadeln

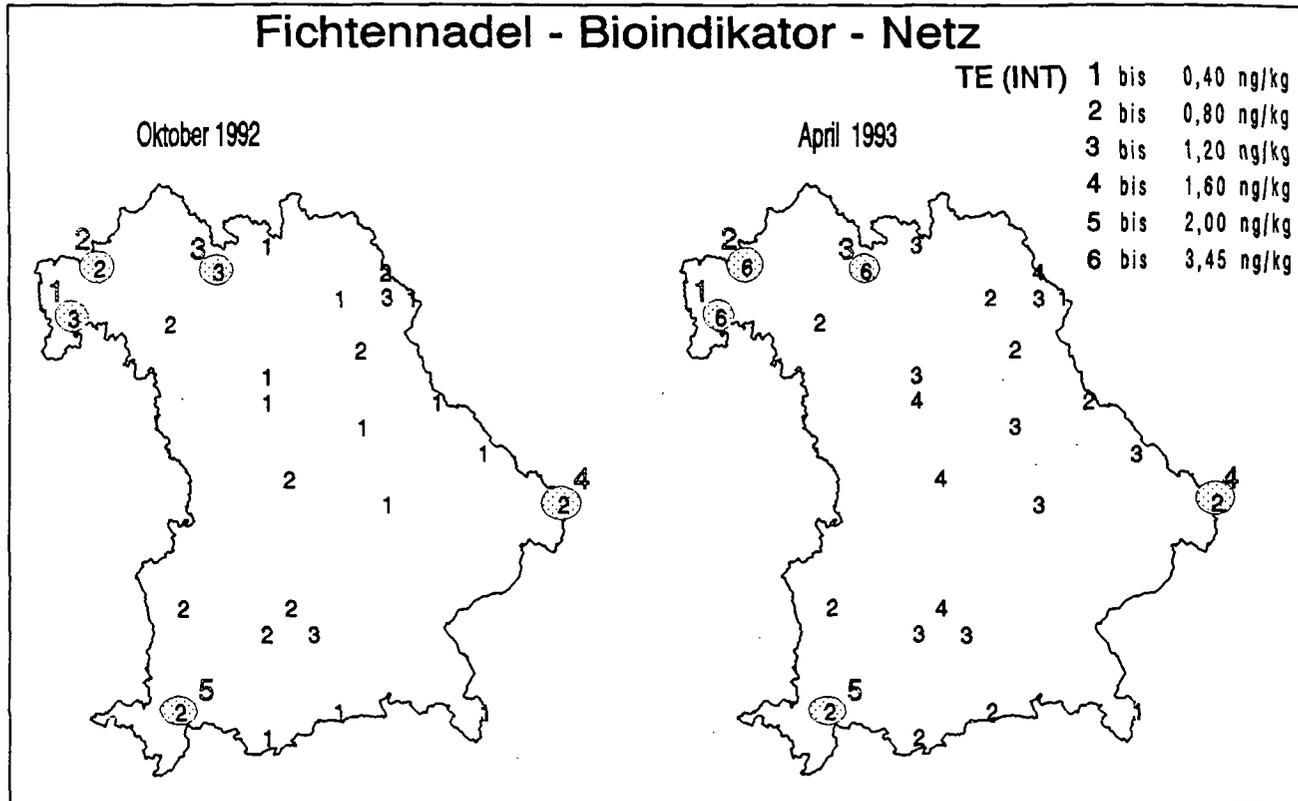


Abb.1: PCDD/F-Konzentrationen in Fichtennadeln

Abbildung 1 zeigt die Verteilung der PCDD/F-Konzentrationen in ng TE-Int./kg im Oktober 1992 und April 1993 an 26 Standorten des Fichtennadel-Bioindikator-Netzes. Die Standorte mit den höchsten PCDD/F-Anreicherungen wurden mit den kursiven Zahlen 1-3 bezeichnet und jene mit den geringsten Veränderungen der PCDD/F-Konzentrationen mit 4 und 5.

Standardisierte Graskultur

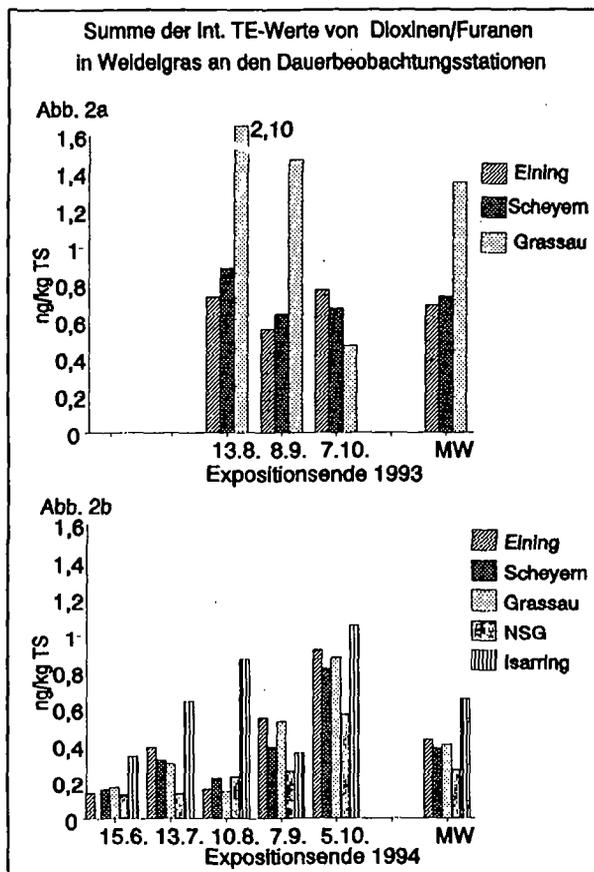


Abb. 2: PCDD/F-Konzentrationen (I-TE) in Weidelgras an den Dauerbeobachtungsstationen

Die Abb. 2a und 2b zeigen die Ergebnisse des aktiven Monitoring mit Weidelgraskulturen an den bayerischen Dauerbeobachtungsstationen. 1993 (Abb. 2a) wurden 3 Expositionsserien an 3 Dauerbeobachtungsstationen durchgeführt und 1994 erfolgten 5 Serien an 5 Stationen. Die Expositionsdauer betrug jeweils 4 Wochen.

Grünkohl

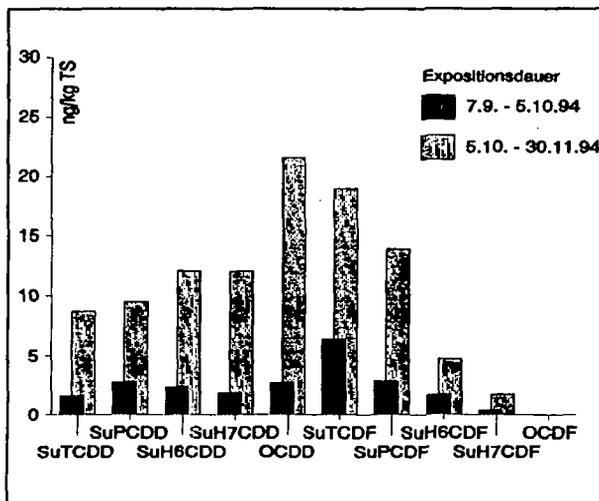


Abb. 3: PCDD/F-Konzentrationen im Grünkohl

1994 erfolgten 2 Expositionen mit unterschiedlicher Expositionsdauer. Die erste Exposition dauerte nur 4 Wochen im September und die zweite 8 Wochen im Oktober/November. Im Durchschnitt liegen die PCDD/F-Konzentrationen bei der achtwöchigen Exposition um den Faktor 4-5 höher.

4. Diskussion

Die PCDD/F-Konzentrationen in den Fichtennadeln an den Standorten 1-3 wurden durchschnittlich um den Faktor 2,5 während der Wintermonate erhöht. Diese Erhöhung könnte auf die längere Expositionsdauer zurückzuführen sein, denn die im April genommenen Fichtennadelproben waren sechs Monate länger der jeweiligen Belastungssituation der Umgebung ausgesetzt, als das im Oktober des Vorjahres beprobte Material. Es fällt jedoch auf, daß an den Standorten 4 und 5 keine Erhöhung der PCDD/F-Konzentrationen festzustellen war. Immissionsmessungen an siedlungsbeeinflußten Standorten in Bayern zeigen beim Jahresverlauf der Dioxinkonzentrationen einen deutlichen Anstieg der TE-Werte, der im Oktober/November beginnt⁴⁾. Erst ab Februar/März sinken die Dioxinimmissionen wieder ab. Ein Anstieg der PCDD/F-Konzentrationen, der durch eine rein zeitliche Akkumulation der Dioxine in der Fichtennadel bedingt wäre, sollte sich an allen Standorten bemerkbar machen. Die an einigen Standorten überproportional erhöhten, an den Referenzstandorten nicht oder wenig veränderten Konzentrationen in den Nadeln im April lassen sich vielleicht durch eine Gleichgewichtseinstellung zwischen der Luft und der Wachsschicht der Fichtennadeln erklären, die von der Belastung der jeweiligen Umgebung abhängt. Die Untersuchungen mit standardisierten Weidelgraskulturen an den Dauerbeobachtungsstationen zeigen, daß der Standort Grassau am Ortsende einer Siedlung (ca. 50 Meter entfernt, nur mit Anwohnerverkehr), wahrscheinlich aufgrund der Emissionen aus dem Hausbrand, höher belastet ist als z.B. der Standort Grassau-NSG, der sich abgeschirmt von den Siedlungsemissionen in einem Naturschutzgebiet befindet. Weiterhin zeigt der Standort Englischer Garten, Isarring, München als städtischer Standort die höchsten PCDD/F-Konzentrationen. Die Grünkohlergebnisse zeigen, daß bei der Expositionsdauer von 8 Wochen die PCDD/F-Konzentrationen um den Faktor 4-5 höher sind als bei der 4-wöchigen Exposition. Diese sehr starke Erhöhung kann nicht allein durch die längere Expositionsdauer erklärt werden, sondern muß z.T. auch auf die Erhöhung der Dioxinimmissionen während der Exposition (Oktober, November) zurückzuführen sein.

Auch die bisher durchgeführten PCDD/F-Immissionsmessungen des LfU⁴⁾ am Beispiel Nürnberg und Schwaig zeigen eine vergleichbare saisonale Konzen-

trationsverteilung über das Jahr, mit einem Minimum in den Sommermonaten und einen Anstieg während der Heizperiode mit einem Maximum in den Wintermonaten.

Die hier dargestellten Ergebnisse weisen darauf hin, daß neben den etwa konstant über das Jahr emittierenden Quellen aus Industrie, Müllverbrennung, Verkehr usw. auch saisonal abhängige Quellen, wie Heizung, Hausbrand etc. einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum Dioxin-Eintrag leisten, der z.Zt. noch nicht exakt quantifiziert werden kann⁵⁾.

5. Literatur

- 1) Reischl A., H. Thoma, M. Reissinger und O. Hutzinger (1988): *Biomedical and Environmental Sciences* 1, 304
- 2) Hagenmaier H., H. Brunner, R. Haag, H.-J. Kunzendorf, M. Kraft, K. Tichaczek und U. Weber (1987): *VDI-Berichte* Nr. 634, 61
- 3) LfU (1994): *Lufthyg. Jahresbericht 1993*, Heft 127, 251
- 4) Materialienband "Immissionen von PCDD und PCDF in Bayern" StMLU (im Druck)
- 5) Dumler-Gradl R., H. Thoma, O. Vierle (siehe Poster LfU)
Bayernweites Untersuchungsprogramm über die Dioxin/Furan-Gehalte
77in Ruß von Hausbrandfeuerungen