

Bestimmung von PCDD/F und PCB in Waldböden aus Brasilien

P. Krauß, K. Mahnke, L. Freire*

Universität Tübingen, *Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

1 Einleitung und Problemstellung

In Deutschland findet man in landwirtschaftlich genutzten Böden PCDD/F-Konzentrationen zwischen 0.2 und 7.0 ng I-TEQ/kg. In Waldböden liegen die Belastungen deutlich höher, man unterscheidet hier zwischen dem Mineralboden (oberste Bodenschicht) und der Streuauflage, die überwiegend aus organischer Substanz besteht und im allgemeinen reich an Huminsäuren ist. Die PCDD/F-Konzentrationen für den Oberboden liegen im Median bei 5 ng I-TEQ/kg, für die Streuauflage zwischen 15 und 53 ng I-TEQ/kg (Median ca. 30 ng I-TEQ/kg)[1].

Tab. 1: PCDD/F-Gehalte in Böden

	Streubreite [ng I-TEQ/kg]	Median [ng I-TEQ/kg]
landw. genutzte Flächen	0,2 - 7	2
Streuauflage Waldböden	15 - 53	30
Oberboden Wald		5

Die Verbreitung der Dioxine, die bei chemischen Produktionsprozessen oder Verbrennungsprozessen entstehen, erfolgt hauptsächlich über den Luftpfad. Blätter von Bäumen können die Schadstoffe aus der Luft „auskämmen“, und zwar sowohl die partikuläre als auch die Gasphase. Waldböden sind durch die dabei stattfindende Aufkonzentration der Schadstoffe relativ hoch belastet. Sie zeigen daher typische Gesamtluftmuster, wogegen in Wiesen- und Ackerböden eher Depositionsmuster gefunden werden (Abb. 1 und 2).

Im allgemeinen sind die PCDD/F an organisches Material adsorbiert, so daß Böden mit höherem Glühverlust auch höhere PCDD/F-Konzentrationen aufweisen.

Es sollte untersucht werden, ob die in Deutschland festgestellte Anreicherung der Dioxine in der Streuauflage von Waldböden in anderen Klimazonen in entsprechender Weise stattfindet und ob sich das weitflächige Abbrennen großer Teile des tropischen Regenwaldes im Amazonasgebiet auf die Belastung der Böden mit PCDD/F auswirkt.

Brasilianische Waldböden wurden untersucht, da man dort mit unbelasteten Böden im größten Teil des Landes ebenso wie mit hochbelasteten Böden in den Industrie- und Agrarregionen rechnen konnte.

Abb. 1: PCDD/F-Verteilung von Gesamtluft

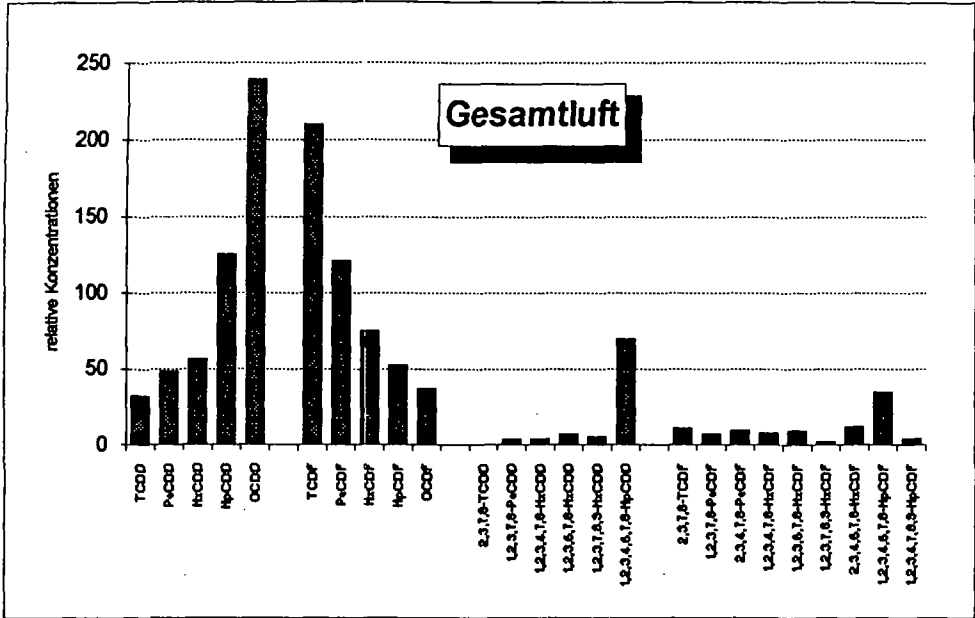
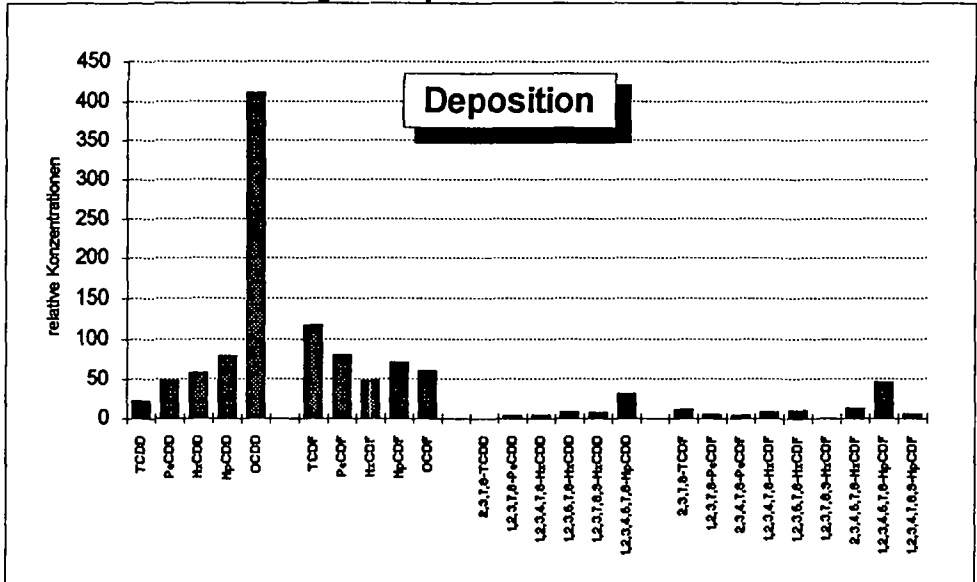


Abb. 2: PCDD/F-Verteilung von Deposition



Im einzelnen wurden Waldböden aus dem Amazonasgebiet untersucht, bei denen als Dioxinquelle die ausgedehnten Brandrodungen in Betracht kommen könnten. Außerdem wurden in der Umgebung von Rio de Janeiro Waldböden in der Nähe von Industrieanlagen und im Gegensatz dazu Waldböden aus Naherholungsgebieten analysiert. In der als besonders belastet geltenden Industrieregion Cubatão (bei São Paulo) wurden ebenfalls Proben von Waldböden (Mata Atlantica) neben Industrieanlagen genommen.

Abb 3: Landkarte Brasilien



2 Ergebnisse

2.1 Amazonas

Es wurden 5 verschiedene Gebiete beprobt. An jeder Probenahmestelle wurden innerhalb eines Quadrates von 10 m Kantenlänge 5 Einzelproben genommen. Bei jeder dieser Einzelproben wurden 3 Fraktionen unterschieden: Blätter, Fraktion <2mm und Erde. Die Fraktion <2mm dürfte dabei der Streuauflage entsprechen, die Erdfraktion dem Mineralboden (siehe auch die Glühverluste).

Im einzelnen handelt es sich um die Gebiete Eucalypto (Eukalyptuswald), Capoeira (Waldeinschlag), Mata natural 1 und Mata natural 2 (naturbelassener Wald) sowie Mata degradada (Neuaufwuchs).

Tab. 2 PCDD/F und PCB Belastung AMAZONIEN

Standort	Material	ng I-TEQ/ kg TS	ng I-TEQ/kg (30%GV)	GV [%]	Summe PCB in µg/kg TS
Eucalypto	Blätter (n=5)	0,19	0,95	86	7,7
	<2mm (n=3)	0,04	0,04	29	1,2
	Erde (n=2)	0,4	0,35	17	0,2
Capoeira	Blätter (n=5)	0,07	0,26	82	6,5
	<2mm (n=3)	0,08	0,15	53	8,3
	Erde (n=3)	0,05	0,04	25	0,1
Mata Natural 1	Blätter (n=5)	0,03	0,11	84	3,9
	<2mm (n=3)	0,1	0,11	35	3,1
	Erde (n=2)	0,05	0,05	23	0,7
Mata Natural 2	Blätter (n=5)	0,02	0,05	77	5,5
	<2mm (n=3)	0,02	0,02	30	1,2
	Erde (n=2)	0,03	0,03	14	0,3
Mata Degradada	Blätter (n=5)	0,03	0,12	80	4,1
	<2mm (n=3)	0,05	0,06	43	0,4
	Erde (n=2)	0,1	0,09	26	0,5

Die PCDD/F-Konzentrationen liegen bei allen Proben zwischen 0,02 und 0,4 ng I-TEQ/kg (siehe Tab. 2), es handelt sich hauptsächlich um geringe Mengen von HpCDD und OCDD. Die Konzentrationen liegen alle nahe an der Nachweisgrenze. Es lassen sich hier also keine verlässlichen Aussagen über Eintragungspfade machen.

Die PCB-Konzentrationen liegen zwischen 0,1 und 7,7 µg/kg TS (Summe aller Tri-Deca-PCB), wobei die Meßwerte oft von der Größenordnung des Blindwertes sind. Tendentiell ist die Blätterfraktion etwas höher mit PCB belastet als Erde und die Fraktion <2mm.

2.2 Rio de Janeiro

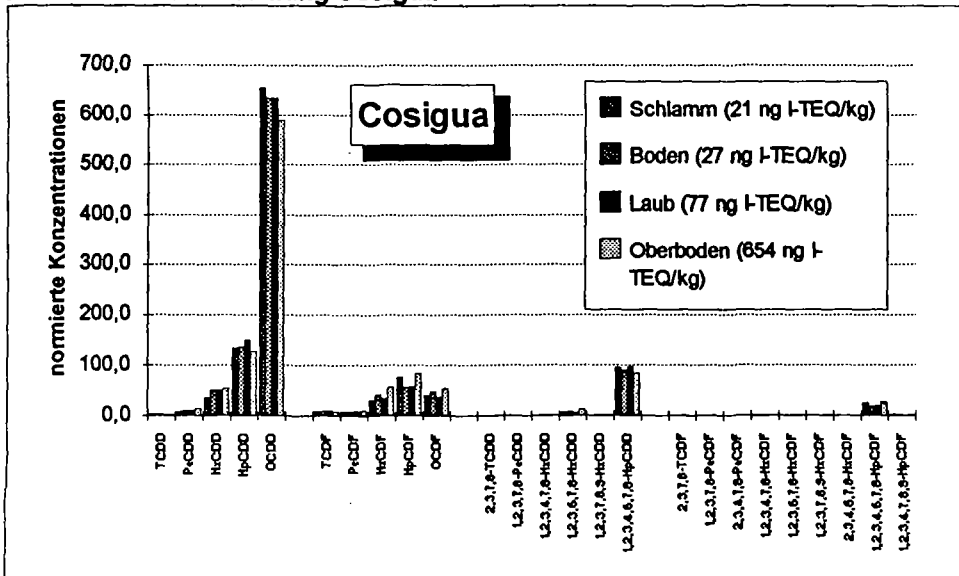
Industrieregionen

Die Proben wurden neben den Industrieanlagen soweit möglich in nahegelegenen Waldstücken oder unter Büschen genommen.

Tab. 3 PCDD/F Belastung Industrieregion Rio de Janeiro

Standort, Material	ng I-TEQ /kg TS	ng I-TEQ/kg (30%GV)	GV [%]
Niterói, Klinikmüllverbrennungsanlage			
Boden (Anlage)	23	17	4
Boden (Straße)	73	56	9
Boden (Referenz)	3	3	9
São Gonçalo, Metallverarbeitung			
Anhöhe	35	27	8
Außenmauer	15	13	18
COSIGUA Santa Cruz, Eisenverarbeitung			
Schlamm	21	16	11
Boden	27	21	10
Laub	77	323	83
Oberboden	654	834	45

Abb. 4: PCDD/F-Verteilung Cosigua



Es handelt sich in **São Gonçalo** und **Cosigua** um ein PCP-Muster, erkennbar an der Dominanz des 1,2,4,6,8,9-HxCDF bzw. des 1,2,3,4,6,8,9-HpCDF in den entsprechenden Isomerenverteilungen.

Man sieht im Fall von **Cosigua** (Abb. 4) gut, daß sich hier im Oberboden des Waldstücks die PCDD/F anreichern (654 ng I-TEQ/kg), da der Boden um ein Vielfaches höher belastet ist als das Laub (77 ng I-TEQ/kg). Nach Normierung auf 30 % Glühverlust dagegen wird die Differenz geringer.

In **Niterói** (Nähe Klinikmüllverbrennung) tritt nicht das erwartete Verbrennungsmuster, sondern ein Depositionsmuster auf. Mit zunehmender Entfernung (Boden Referenz ca. 50 m entfernt) sinkt die PCDD/F-Belastung des Bodens auf normale Hintergrundwerte ab.

Naherholungsgebiete Rio de Janeiro

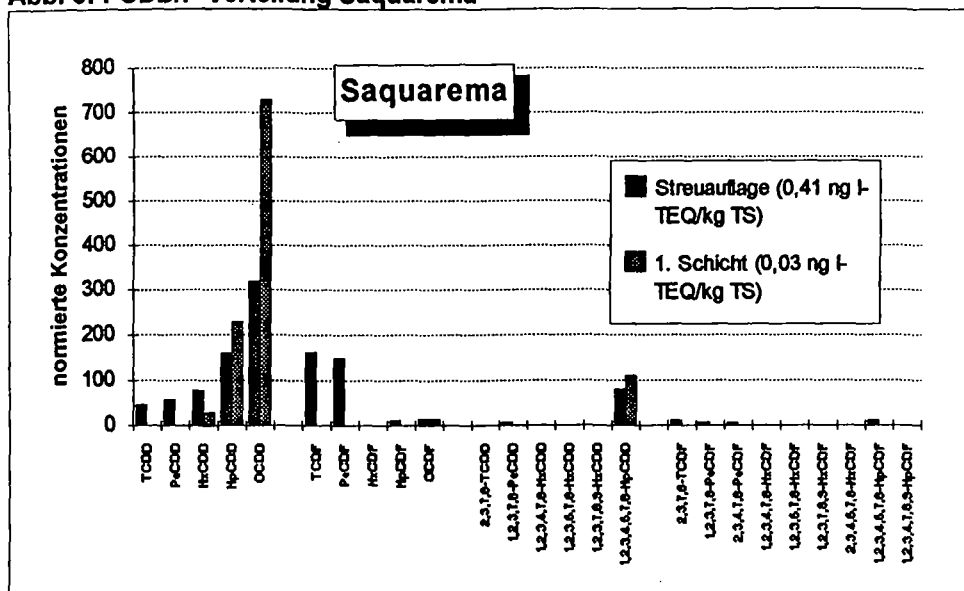
Es wurden hier jeweils Wälder (Mata Atlantica) in der Gegend von Rio de Janeiro beprobt, und zwar immer die Streuauflage und mindestens die oberste Bodenschicht.

Tab. 4 PCDD/F und PCB Belastung Naherholungsgebiete

Standort, Material	ng I-TEQ/ kg TS	ng I-TEQ/kg (30%GV)	GV [%]	Summe PCB in µg/kg TS
Itaipuaçu				
Streuauflage	2,6	3,6	49	21,1
1.Schicht	0,6	0,5	12	34,5
2.Schicht	1,8	1,5	17	9,9
Serra de Mauá				
Streuauflage	0,6	0,6	33	9,5
Boden	0,4	0,3	13	58,2
Squarema				
Streuauflage	0,4	1,2	77	3,02
Sand	0,03	0,02	2	0,26

In **Squarema** ist bei der Streuauflage ein für die gemäßigten Zonen typisches Gesamtluftmuster zu finden. Die Bodenschicht besteht aus sehr sandigem Material mit wenig organischer Substanz (2 % Glühverlust) und ist auch nur sehr gering belastet (nahe an der Nachweisgrenze). Im Gegensatz zur Streuauflage findet man hier ein Depositionsmuster. Abb. 5 (PCDD/F-Verteilung von Squarema) verdeutlicht diese Unterschiede:

Abb. 5: PCDD/F-Verteilung Saquarema



Die Proben der Serra de Mauá zeigen in der Streuauflage und der obersten Bodenschicht ein typisches Gesamtluftmuster. Auch die PCDD/F-Konzentrationen unterscheiden sich nur unwesentlich (0,4 bzw 0,6 ng I-TEQ/kg). Allerdings ist bei der PCB-Gesamtsumme ein deutlicher Anstieg der Konzentration von der Streuauflage zur obersten Bodenschicht festzustellen.

In Itaipuaçu weisen die Streuauflage und die 2. Bodenschicht ein Gesamtluftmuster, die obere Bodenschicht ein Depositionsmuster auf. Das könnte in diesem Falle mit den Glühverlusten erklärt werden, da die obere Schicht auch einen unverhältnismäßig kleinen Glühverlust (12%) aufweist und daher die PCDD/F nicht so gut akkumulieren kann. In Gegensatz dazu sind die PCB allerdings - wie in der Serra de Mauá - in der obersten Bodenschicht in der größten Konzentration vorhanden.

2.3 Cubatão (Mata Atlantica)

Die Industrieregion Cubatão im Südosten von São Paulo ist für die besonders hohe Umweltverschmutzung bekannt. Die wichtigsten Produktionsbereiche in diesem Industriegebiet sind:

- 11 Chemie / Petrochemieindustrieanlagen
- 7 Düngemittelhersteller
- 1 Fabrik für nichtmetallische Mineralien
- 1 Papierfabrik
- 1 Zementfabrik

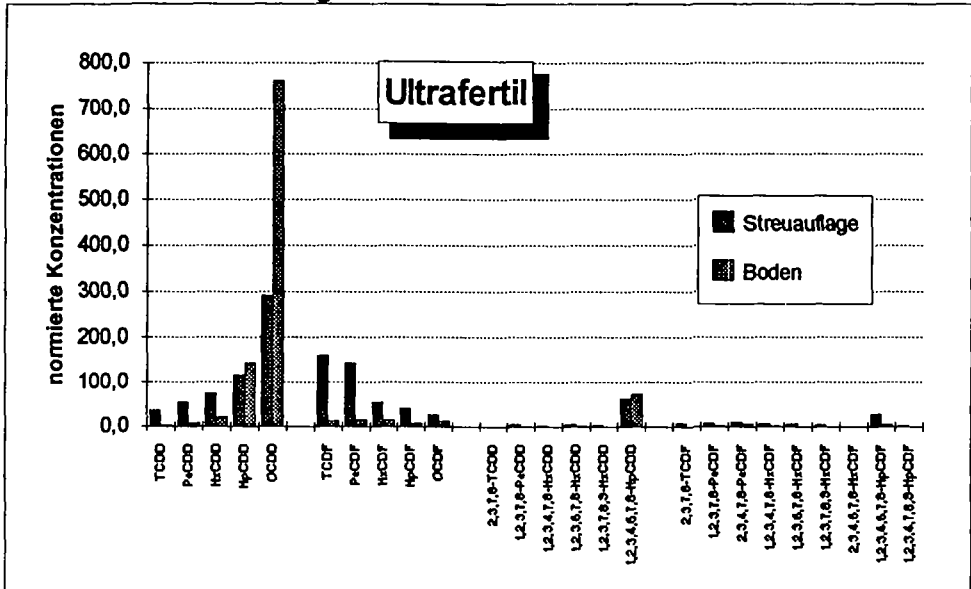
Es wurden 3 verschiedene Standorte in Wäldern nahe an den Industrieanlagen Ultrafertil (Düngemittelherstellung), Eletropaulo und Carbochloro (Chlorchemie) gewählt. Beprobte wurde jeweils die Streuauflage und die oberste Bodenschicht (pro Standort 5 Proben in einem Quadrat mit 10 m Kantenlänge).

Tab. 5 PCDD/F und PCB Belastung Cubatão (Mata Atlantica)

Standort, Material	ng I-TEQ/kg	ng I-TEQ/kg (30%GV)	GV [%]	Summe PCB in µg/kg TS
Ultrafertil				
Streuauflage	10	23	69	20,8
Boden	11	9	12	13,8
Eletropaulo				
Streuauflage	12	54	84	22,3
Boden	54	53	23	26,9
Carbochloro				
Streuauflage	49	254	86	57,7
Boden	341	283	16	232,3

Die mit 10 bzw. 11 ng I-TEQ/kg relativ wenig belasteten Böden bei Ultrafertil zeigen zwar in der Konzentration zwischen Streuauflage und Boden kaum einen Unterschied, das Muster unterscheidet sich aber deutlich. Die Streuauflage zeigt ein für Gesamtluft typisches Muster, der Boden dagegen ein Depositionsmuster.

Abb. 6: PCDD/F-Verteilung Ultrafertil



Die Proben aus Eletropaulo und Carbochloro weisen PCP-Muster auf. Die Absolutkonzentrationen der Streuauflage sind deutlich geringer als im Boden, d. h. die PCDD/F reichern sich im Boden an. Wenn man die Konzentrationen auf 30 % Glühverlust normiert und somit den Abbau des organischen Materials in der Streu-

auflage mit einberechnet, sind die PCDD/F-Konzentrationen für Boden und Streu-
auflage fast identisch.

Bei den PCB-Belastungen fällt vor allem die Bodenschicht aus Carbocloro auf, die
mit 232 µg/kg deutlich höher belastet ist als alle anderen.

Abb. 7: PCDD/F-Verteilung Eletropaulo

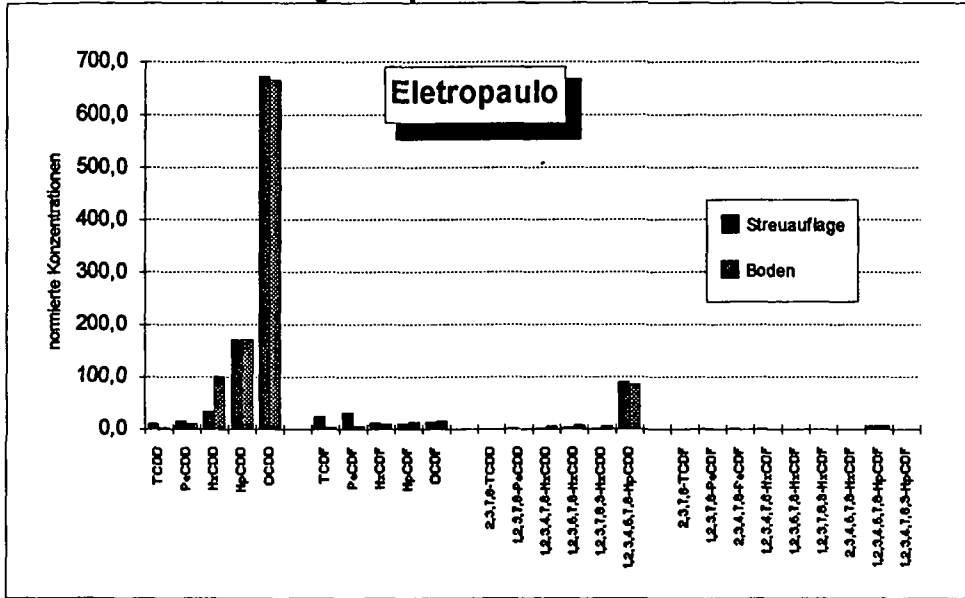
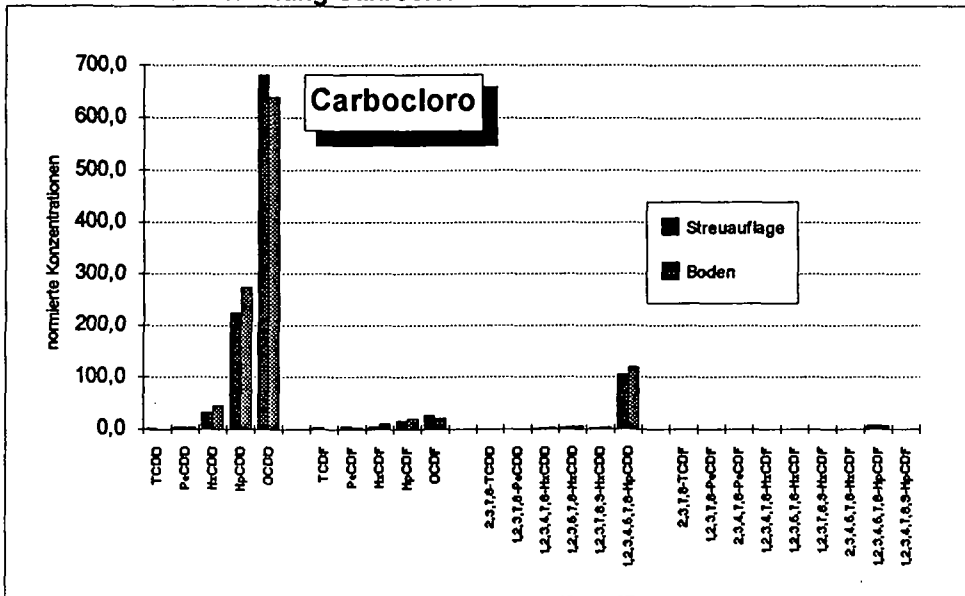


Abb. 8: PCDD/F-Verteilung Carbocloro



3 Zusammenfassung

In **Amazonasgebiet** wurden bei den von uns beprobten tropischen Waldböden nur PCDD/F-Konzentrationen zwischen 0,02 und 0,4 ng I-TEQ/kg gefunden, obwohl nach den Glühverlusten genügend organisches Material vorhanden wäre. Alle Proben liegen knapp an der Nachweisgrenze, es lassen sich daher keine tragfähigen Aussagen über Musterverteilung und einen eventuellen Eintrag von Dioxinen durch Brandrodung des Regenwaldes machen. Genauso verhält es sich mit der PCB-Belastung, die zum Großteil in der Größenordnung des Blindwertes liegt.

Für diese sehr geringen Belastungen kann es mehrere Gründe geben:

- 1 Im Amazonasgebiet sind keine Dioxine vorhanden oder sie entstehen bei der Brandrodung nicht in ausreichenden Mengen, so daß ein Nachweis nicht möglich ist.
- 2 Falls doch Dioxine entstehen, können diese von den Böden nicht festgehalten werden. Eventuell findet die Umwandlung von organischem Material in humose Schichten im Boden nicht in genügendem Umfang statt, so daß die Dioxine nicht an die Huminsäuren adsorbieren können. In Verbindung mit ausgiebigen Regenfällen könnten die PCDD/F dann sofort in untere Bodenschichten transportiert oder ausgewaschen werden.

Weitere Untersuchungen von Bodenproben aus dem tropischen Regenwald in Französisch Guyana sind momentan noch im Gange.

In den **Industrieregionen** um Rio de Janeiro und São Paulo findet man z. T. sehr hoch belastete Böden (Carbocloro 341 ng I-TEQ/kg, Cosigua 654 ng I-TEQ/kg). Diese hochbelasteten Böden zeigen alle typische PCP-Muster, d. h. der Eintrag stammt aus Industrieabgasen.

In den **Naherholungsgebieten** sind sowohl in der Steuauflage als auch z. T. in den Waldböden Gesamtluftmuster zu finden (Itaipuaçu, Serra de Mauá). Dies entspricht den in Deutschland gefundenen Ergebnissen.

Im Gegensatz dazu findet man in den brasilianischen Wäldern aber auch Standorte, bei denen die Steuauflage noch das erwartete Gesamtluftmuster aufweist, die oberste Waldbodenschicht allerdings eher ein Depositionsmuster aufweist (Saquarema, Ultrafertil).

Das ungewöhnliche Verhalten kann vielleicht auf Besonderheiten von tropischen Verwitterungsböden (Fehlen einer Humusschicht) in Verbindung mit Auswaschung durch Regen zurückgeführt werden. Diese Böden haben vermutlich ein geringeres Haltevermögen für die PCDD/F, so daß hier Transportprozesse eine Rolle spielen könnten.

Zur Klärung werden daher in den nächsten Monaten weitere Untersuchungen an tropischen Waldböden sowie Depositions- und Gesamtluftmessungen durchgeführt.

4 Literatur

1. H. Hagenmaier, P. Krauß, Th. Wallenhorst: „Einträge von Dioxinen in den Boden“ (DECHEMA, 1995 in Druck)