

## **PCDD/PCDF-Gehalte in Böden und statistische Auswertung von Konzentrationsprofilen im Bundesstaat Mississippi, USA**

Christoph Lau <sup>1</sup>, Keith R. Cooper <sup>2</sup>, Christoffer Rappe <sup>3</sup> und Heidelore Fiedler <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

<sup>2</sup> Rutgers University, E.O.H.S.I., P.O. Box 231, Piscataway, NJ 08855, USA

<sup>3</sup> Umeå University, Institute of Environmental Chemistry, S-90187 Umeå, Schweden

### **Zusammenfassung**

Im Süden des Bundesstaates Mississippi wurden an emissionsfernen Standorten 36 Bodenproben gezogen und auf PCDD/PCDF analysiert. Das 50 %-Perzentil der Konzentrationen lag bei 0,77 ng I-TEQ/kg Boden; es wurden aber auch einige Proben mit Gehalten über 10 ng I-TEQ/kg gefunden. Der relative Beitrag einzelner PCDD/PCDF-Kongenere zum Toxizitätsäquivalent der Probe wurde einer Ähnlichkeits-Klassifizierung mit einem statistischen Verfahren unterzogen. Dabei konnten drei deutlich voneinander getrennte Klassen von Proben identifiziert werden, von denen eine Gruppe eine sehr große Ähnlichkeit mit von Pentachlorphenol beeinflussten Vergleichsproben aufwies.

### **1. EINLEITUNG**

Zu den Gehalten von polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/PCDF) in Böden an emissionsfernen Standorten in den USA sind bisher nur wenige Untersuchungen vorhanden. Ziel der Untersuchung war es daher, den Wissenstand über sogenannte Hintergrundwerte von Böden in potentiell unbelasteten Regionen der Vereinigten Staaten zu verbessern. Der Bundesstaat Mississippi liegt im Süden der USA zwischen 30 und 35 ° nördlicher Breite und 88 bis 92 ° westlicher Länge. Auf einer Fläche von 123.500 km<sup>2</sup> leben ungefähr 2,6 Mio. Menschen. Im Untersuchungsgebiet im Süden von Mississippi ist die Forst- und Landwirtschaft die dominierende Landnutzung. Größere Städte oder bedeutsame industrielle Emittenten sind in der Gegend kaum vorhanden. Das Gebiet kann somit als emissionsfern eingestuft werden.

### **2. MATERIAL UND METHODEN**

#### Probenahme

Zur Minimierung von räumlichen Inhomogenitäten an den Standorten wurden jeweils Mischproben aus fünf Einzelproben nach folgendem Schema hergestellt: Am Probenahmepunkt wurde der Oberboden von groben Verunreinigungen (Laub, Nadeln) befreit und anschließend die Schicht von 0-5 cm beprobt. Im Abstand von ca. 6 m um den Standort herum wurde in jeder Haupthimmelsrichtung (N, E, S, W) eine weitere Probe gezogen, so daß fünf Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt werden konnten.

Insgesamt 36 Bodenproben von nicht landwirtschaftlich genutzten Flächen wurden in acht Verwaltungsbezirken (Forrest, George, Greene, Jackson, Jones, Lamar, Perry und Wayne) im Süden des Bundesstaates Mississippi (→ Abbildung 1) auf diese Weise gewonnen.

### Analyse

Der Boden wurde nach einwöchiger Lufttrocknung auf die Fraktion <2 mm gesiebt. Zwischen 10 und 20 g dieser Feinfraktion wurden zur Analyse verwendet. Nach Zugabe einer Standardmischung von <sup>13</sup>C-markierten PCDD/PCDF wurden die Proben am Soxhlet extrahiert. Die Analyse erfolgte mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (VG 70-205S) bei einer Nachweisgrenze von 0,04-0,1 ng/kg Boden für die 2,3,7,8-substituierten Kongenere.

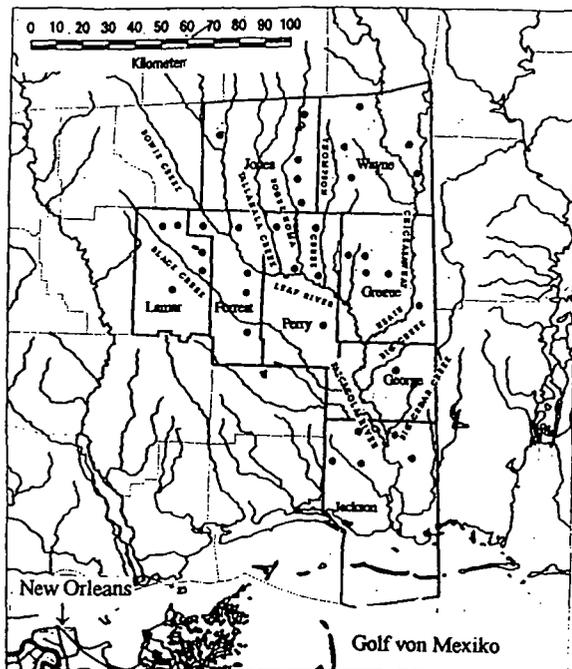


Abbildung 1: Lage der Probennahmepunkte im Untersuchungsgebiet

### Datenauswertung

Die Methode der Clusteranalyse ist eine robuste Methode, die angewandt werden kann, wenn umfangreiche Datensätze hinsichtlich ihrer relativen Ähnlichkeit zueinander in Gruppen (Cluster) eingeteilt werden sollen (Backhaus et al. 1989). Die Auswertung wurde so vorgenommen, daß die PCDD/PCDF-Kongenerekonzentrationen in geeigneter Form normalisiert werden; jede Probe ist somit durch 17 Verhältnisse charakterisiert. Der relative Beitrag jedes 2,3,7,8-substituierten Kongeners zum I-TEQ berechnet sich dann zu:

$$\frac{2378\text{-Cl}_4\text{DD} \cdot \text{I-TEF}}{\text{I-TEQ}}, \quad \frac{12378\text{-Cl}_5\text{DD} \cdot \text{I-TEF}}{\text{I-TEQ}}, \quad \dots, \quad \frac{\text{Cl}_8\text{DF} \cdot \text{I-TEF}}{\text{I-TEQ}}$$

Die Clusteranalyse nach dem Ward-Algorithmus wurde mit einem kommerziellen Statistikprogramm durchgeführt (hier: SPSS/PC+). Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt als sogenanntes Dendrogramm, wo auf einer relativen Skala von 0 bis 25 die Gruppen bzw. Proben größter Ähnlichkeit den geringsten Skalenwert zugewiesen bekommen, d.h. den geringsten Abstand im Dendrogramm aufweisen. Für die Einteilung bzw. Zusammenlegung in einzelne Gruppen gibt es kein „objektives“ Kriterium, da die Ähnlichkeiten nicht als absolute Werte berechnet werden.

Als Maß für die Einteilung in unterschiedliche Gruppen (Cluster) ist ein sprunghafter Anstieg der relativen Skalenwerte zwischen zwei Gruppen heranzuziehen.

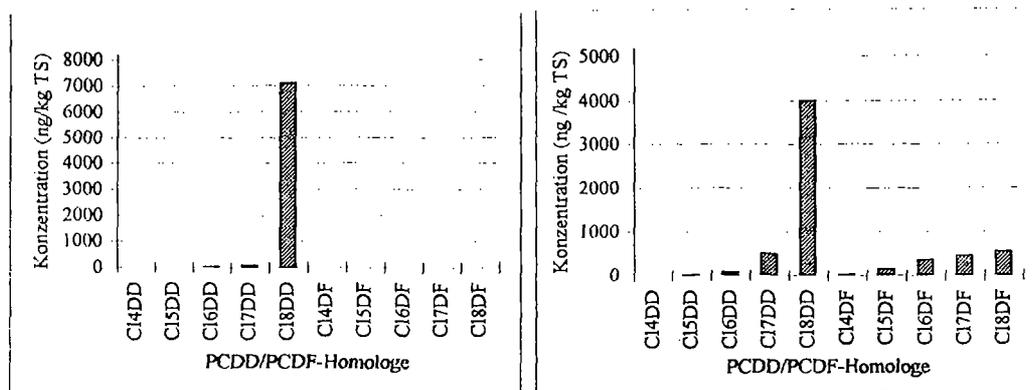
### 3. ERGEBNISSE

In allen 36 Bodenproben wurden 2,3,7,8-substituierte PCDD/PCDF nachgewiesen. Das Cl<sub>8</sub>DD war überall das Kongener mit der höchsten Konzentration, während das 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD überhaupt nur in 17 Proben detektiert werden konnte. Die große Abweichung zwischen Median und Mittelwert der PCDD/PCDF-Konzentrationen (→ Tabelle 1) ist ein Hinweis darauf, daß keine normalverteilten Daten vorlagen.

**Tabelle 1: PCDD/PCDF-Gehalte in den untersuchten Bodenproben; Toxizitätsäquivalente (I-TEQ) mit Berücksichtigung der halben Nachweisgrenzen.**

Kenngröße	PCDD/PCDF	Summe PCDD/PCDF
Minimum	0,08 ng I-TEQ/kg TS	14,3 ng/kg TS
Maximum	22,90 ng I-TEQ/kg TS	16.030 ng/kg TS
Median	0,77 ng I-TEQ/kg TS	237 ng/kg TS
Mittelwert	3,14 ng I-TEQ/kg TS	1.740 ng/kg TS

Das Homologenprofil verschiedener Proben zeigt, wie in der Abbildung 2 zu sehen ist, zum Teil deutliche Unterschiede, so daß mehrere Ursachen für die PCDD/PCDF-Belastung in den Böden anzunehmen sind.



**Abbildung 2: Homologenprofil der Bodenproben Perry1 (links) und Jones2 (rechts)**

Eine Ähnlichkeitsklassifizierung mit Hilfe der Clusteranalyse und die Ausgabe als Dendrogramme nach dem oben beschriebenen Verfahren war die Methode der Wahl war, um eine weitere Unterscheidung der Proben zu ermöglichen. Die Abbildung 3 zeigt das erzeugte Dendrogramm mit einer Gliederung der Böden in drei größere Gruppen mit bzw. ohne nennenswerte Anteile von PCDF am I-TEQ der Proben.

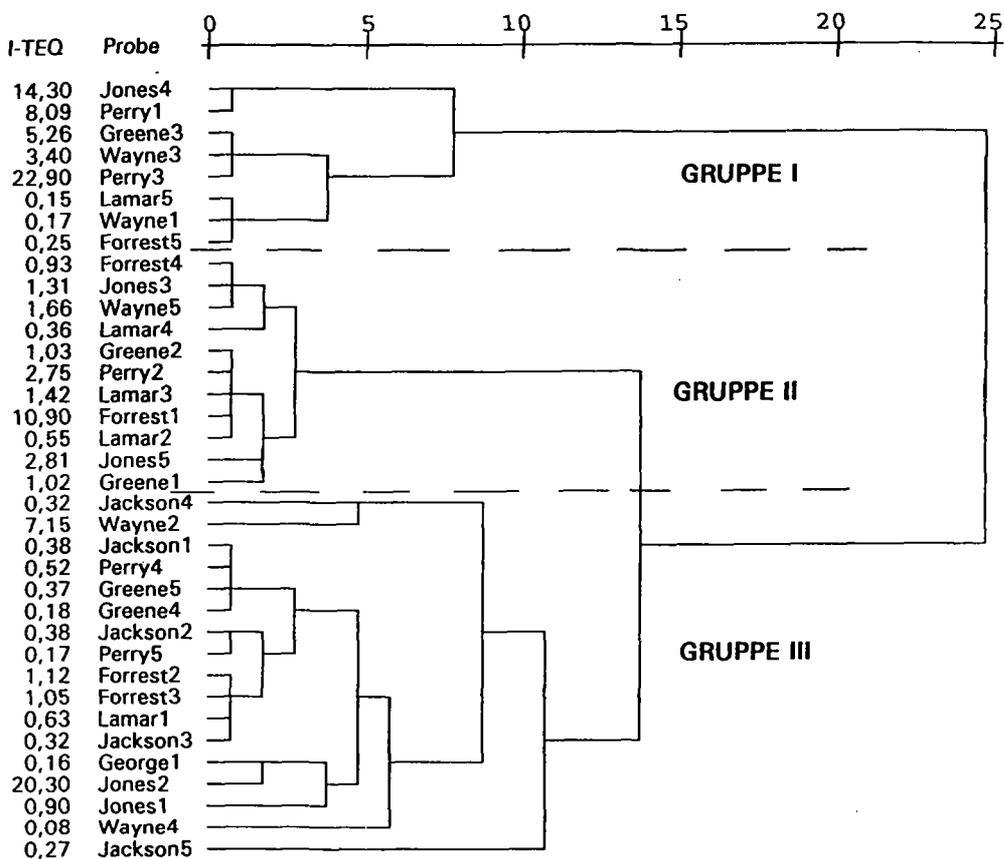


Abbildung 3: Einteilung der n=36 Bodenproben nach Ähnlichkeit in einem Dendrogramm

In einem zweiten Schritt wurde derselbe Datensatz mit Analysen aus der Literatur verglichen. Typische Klärschlammproben aus dem Süden der USA (U.S. EPA 1989) sowie verbreitete Industriechemikalien wurden berücksichtigt. Pentachlorphenol (PCP) und polychlorierte Biphenyle (PCB) haben charakteristische PCDD/PCDF-Verunreinigungen, (Hagenmaier und Brunner 1987), so daß die Ähnlichkeit von Kongenerenprofilen in Umweltproben mit den genannten Chemikalien einen ursächlichen Zusammenhang vermuten lassen. Im folgenden Dendrogramm (→ Abbildung 4) werden die Proben wiederum in drei größere Gruppen eingeteilt.

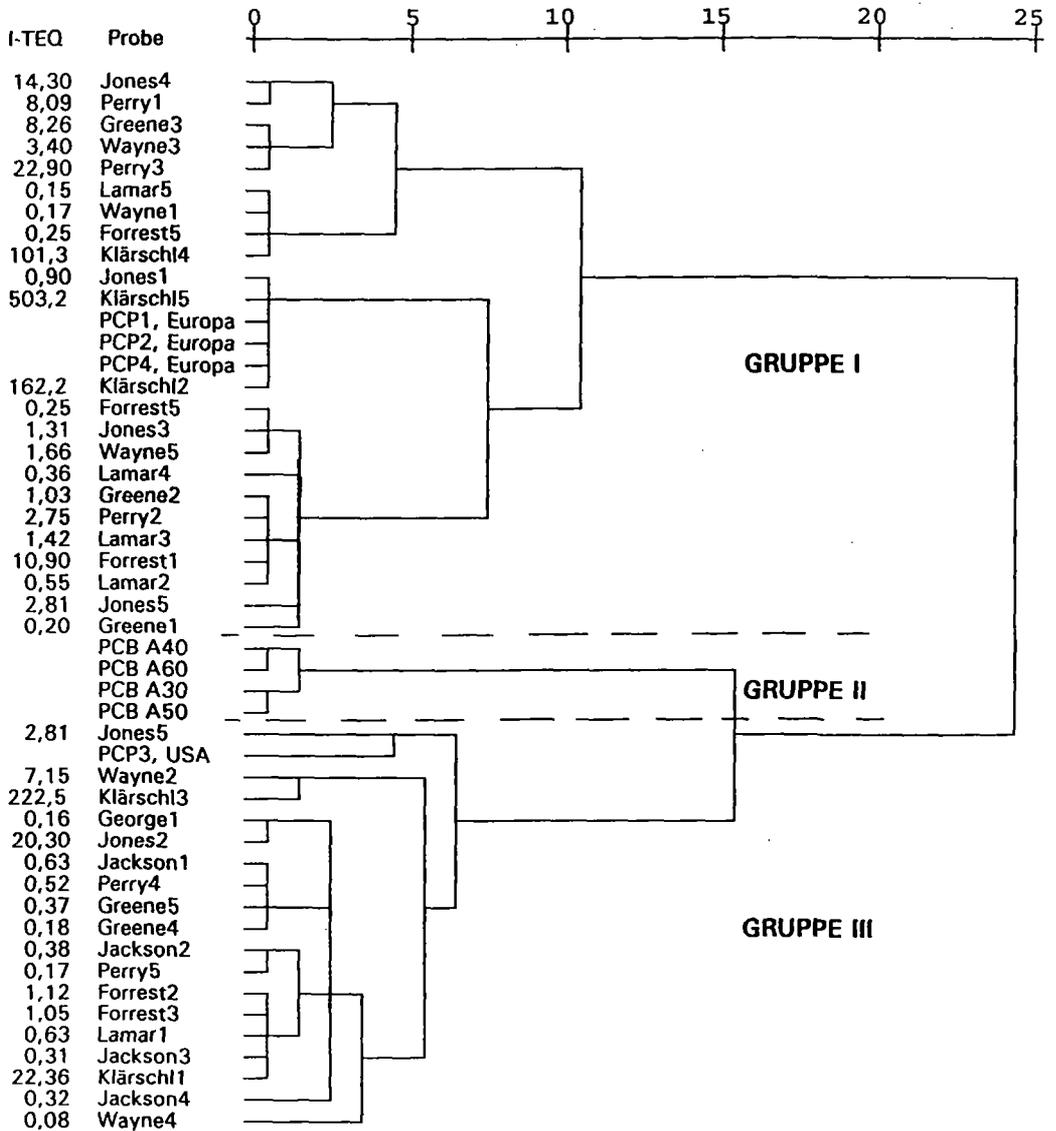


Abbildung 4: Einteilung der n=36 Bodenproben und von n=13 Vergleichsproben (Klärschlämme, PCP und PCB) nach Ähnlichkeit in einem Dendrogramm

Die Gruppe I wird mit dem typischen PCP-Muster in Verbindung gebracht (vgl. Abbildung 2, links), während die Gruppe III aufgrund der PCDF-Gehalte auch eine gewisse Ähnlichkeiten mit PCB Proben aufweist (vgl. Abbildung 2, rechts: PCDF-Gehalte in Probe "Jones2"). Die industriellen PCB-Mischungen mit ausgeprägter Dominanz der niederchlorierten PCDF (Clophen A30-A60) bilden die eigenständige Gruppe II, die aber näher an die Gruppe III gelegt wird, da in diesen Proben relativ hohe PCDF-Gehalten zu finden waren. Die Homologen- und die Konge-

nerenprofile sind aber doch so verschieden, daß kommerzielle PCB kaum als Kontaminationsquelle dieser Böden in Frage kommen. Die Klärschlämme erweisen sich dagegen nicht als Differenzierungskriterium für die Bodenproben und werden sowohl in Gruppe I als auch III eingeteilt.

#### **4. DISKUSSION**

Die untersuchten Bodenproben wiesen überwiegend PCDD/PCDF-Gehalte unter 1 ng I-TEQ/kg TS auf. Der Standort mit der höchsten Konzentration liegt im Überschwemmungsbereich des angrenzenden Flusses, so daß über Sedimentablagerungen PCDD/PCDF eingetragen werden können (Fiedler et al. 1994). Da einige Standorte Spuren früherer Waldbrände aufwiesen, kann auch dies als Ursache für einen PCDD/PCDF-Eintrag in den Boden in Frage kommen.

Die untersuchten Proben konnten in eine Gruppe mit und in eine Gruppe ohne wesentliche PCDF-Anteile an der Summe der PCDD/PCDF und am I-TEQ aufgeteilt werden. Ein direkter Einfluß von PCB-haltigen Proben kann aber ausgeschlossen werden. Die Gründe für die unterschiedlichen Homologen- und Kongenerenprofile der untersuchten Böden können beim derzeitigen Kenntnisstand nicht auf spezifische Quellen oder menschliche Aktivitäten zurückgeführt werden.

#### **Danksagung**

Diese Untersuchungen wurden von der Georgia-Pacific Corp., Atlanta GA, USA, finanziert.

#### **LITERATUR**

- Backhaus, K., B. Erichson, W. Plinke, C. Schuchard-Fischer und R. Weiber (1989): *Multi-variate Analysemethoden*. Springer Verlag, Berlin
- U.S. EPA (1989): *National Sewage Sludge Survey Facility - Analytical Results Vol. 1. Office of Water (WH-585), Rep. No. PB90-107491*
- Fiedler, H., C. Lau, L.-O. Kjeller und C. Rappe (1994): *Evaluation of PCDD/PCDF Data in a River System in South Mississippi. Part 1. Organohalogen Compounds* **20**, 23-29
- Hagenmaier, H. und H. Brunner (1987): *Isomerspecific Analysis of Pentachlorophenol and Sodium Pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at Sub-ppb Levels. Chemosphere* **16**, 1759-1764