

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT
- Bodenschutz, Altlastensanierung -

Forschungsbericht 296 71 005
UBA-FB 98-114



Überprüfung und Fortent- wicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad

Teilbericht I: Transferfaktoren Boden-Pflanze

von

Stefan Trapp
Michael Matthies
Bernhard Reiter

Institut für Umweltforschung Universität Osnabrück

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von DM 15,-- (7,67 Euro)
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 5.1
Evelyn Giese

Berlin, Oktober 2001

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer 98-114		
4. Titel des Berichts Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad Teilprojekt Transferfaktoren Boden-Pflanze		
5. Autore(n), Name(n), Vorname(n) Trapp, Stefan, Matthies, Michael Reiter, Bernhard	8. Abschlußdatum 1. August 1997	
	9. Veröffentlichungsdatum 1. Juni 1998	
6. Durchführende Institution Institut für Umweltsystemforschung D-49069 Osnabrück	10. UFOPLAN-Nr. 107 02 005	
	11. Seitenzahl 80	
	12. Literaturangaben 57	
7. Fördernde Institution Umweltbundesamt Berlin Postfach 33 00 22 14 191 Berlin	13 Tabellen 30	
	14. Abbildungen 12	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad“ wurden für organische Schadstoffe aus den Stoffklassen PCB und PAK Transferfaktoren Boden-Pflanze errechnet. Hierzu wurden Literaturstudien, Experimente der LUA von der Lysimeteranlage Waldfeucht sowie Modellsimulationen eingesetzt. Der Transfer ist für die untersuchten Pflanzen nicht einheitlich. Für Grünkohl und Weizenstroh wurde eine Dominanz des Eintrags aus der Luft festgestellt. Demgegenüber zeigte sich für Salatpflanzen und Spinat deutliche Aufnahme aus dem Boden. Als Haupttransportweg werden Resuspension von Bodenpartikeln und Ausgasung aus dem Boden mit nachfolgender Sorption an Blattflächen vermutet. Diese Prozesse wirken vorwiegend auf niedrig wirkende Ernteprodukte. Aufnahme aus der Bodenlösung und Translokation mit den Pflanzensäften spielt - außer für Phenanthren - kaum eine Rolle. Bei den untersuchten Möhren und Kartoffeln ist vorwiegend die Schale kontaminiert. Die Transferfaktoren der PCB sind durchweg höher als die der PAK. Es wird vermutet, daß dafür der photolytische Abbau von PAK auf Blattoberflächen verantwortlich ist. Des Weiteren gibt es Hinweise darauf, daß die Metabolisierung von PAK in Pflanzen schneller abläuft als die der PCB.		
17. Schlagwörter Polychlorierte Biphenyle, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, Transfer Boden/Pflanze Deposition aus der Luft, Regressionsberechnung, Modellierung		
18. Preis	19.	20.

Berichts-Kennblatt

1. Report No. UBA-FB 98-114		
4. Report-Title Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad Teilprojekt Transferfaktoren Boden-Pflanze		
5. Author(s), Family Name(s), First Names (s) Trapp, Stefan, Matthies, Michael Reiter, Bernhard	8. Report Date 1st August 1997	
	9. Publication Date 1st June 1998	
6. Performing Institution Institute of Environmental Systems Research D-49069 Osnabrück Germany	10. UFOPLAN-No. 107 02 005	
	11. No. of Pages 80	
	12. No. of References 57	
7. Sponsoring Agency (Name, Adress) Umweltbundesamt Berlin Postfach 33 00 22 14 191 Berlin	13 No. of Tables 30	
	14. No. of Figures 12	
	15. Supplementary Notes	
16. Abstract Within the research project „Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad“, transfer factors soil to plant were calculated for compounds of the substance classes PCB and PAH. Literature studies, experiments undertaken by the LUA/Essen at the lysimeter research station Waldfeucht, and model simulations were used. The transfer differs for the plant species. For kale and wheat straw, the dominant uptake is from air. For lettuce and spinach, a significant uptake from soil was found. The main transport seems to occur via soil resuspension and volatilization, followed by sorption to leaf surfaces. These processes act mainly on low growing harvest products. Uptake from the soil solution and translocation within the plant do not seem to play a role except for phenanthren. The carrots and potatoes investigated showed only a contamination of the peel. The transfer factors of the PCB were throughout higher than that of the PAH. We assume that photolytic processes of PAH on plant surfaces are responsible. Furthermore, there are hints in literature that the metabolism of PAH in plants is faster than that of the PCB.		
17. Keywords Polychlorierte Biphenyle, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, Transfer Boden/Pflanze Deposition aus der Luft, Regressionsberechnung, Modellierung		
18. Price	19.	20.

1 Einleitung und Fragestellung

Das Gesetz zum Schutz des Bodens vom 17. März 1998 (BGBl 1998) ermächtigt zur Festlegung von *Prüfwerten* und *Maßnahmenwerten* für Stoffe in Böden. Werden Prüfwerte überschritten, so ist eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt. Eine der zu untersuchenden Gefahren ist die Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit durch Aufnahme von bodenbürtigen Giftstoffen über die Nahrung. Zur Abschätzung des Gefährdungspotentials muß daher der Transfer Boden-Pflanze bekannt sein.

Mögliche Stoffgruppen, die bei der Festlegung von Vorsorge- und Prüfwerten Beachtung finden könnten, sind die polychlorierten Biphenyle PCB und die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe PAK. Zum Transfer dieser Substanzen aus dem Boden in Pflanzen gibt es viele Studien. Bereits Iwata und Gunther (1976) untersuchten die Aufnahme von PCB (Aroclor 1254) in Karotten, 97% verblieben in der Schale. Von Moza et al. (1979) stammt eine Studie mit ¹⁴C-markiertem 2,4',5-Trichlorbiphenyl TCB und 2,2',4,4',6-Pentachlorbiphenyl PeCB in Karotten, Zuckerrüben und Boden. TCB zeigte 67,5 % Verlust durch Ausgasung nach einer Saison, 3,1% Aufnahme in Karotten. Von der im Boden verbliebenen Radioaktivität der markierten Substanz waren 78,7% TCB, 1,6% lösliche (oxygenierte Produkte) und 19,7% unlösliche Rückstände. Nach einem Jahr erfolgte der Anbau von Zuckerrüben mit nur 0,2% Aufnahme von TCB. PeCB zeigte 41,5% Verlust durch Ausgasung, die Aufnahme in Pflanzen war 1,4%; es wurden keine Metaboliten gefunden. Auch Trapp et al. (1990) fanden bei 2,2',4,4',6-Pentachlorbiphenyl nur geringen Ab/Umbau.

Qiuping Ye et al. (1991) untersuchten die Aufnahme von PCB (Aroclor 1221, 1242 und 1260) in Gerste und Tomatenpflanzen. Sie fanden keinen aktiven Transport (Translokation) und nur geringen radialen Transport, aber eine schnelle Aufnahme aus dem Boden ausgasender PCBs in Blätter. Der Artikel enthält desweiteren eine Literaturübersicht zu Mechanismen der Aufnahme von PCB. Die Aussagen verschiedener Autoren sind widersprüchlich. PCB in Blättern wird entweder der

Adsorption von Bodenpartikeln, der Ausgasung oder der Translokation zugeschrieben (siehe Qiuping Ye et al. 1991).

Bacci und Gaggi (1985) untersuchten die Aufnahme von PCB (Fenclor 64) in Bohnen, Tomaten und Gurken, die 28 Tage im Glashaus wuchsen. In Sand und Wurzeln fand sich das gleiche PCB-Muster, in Luft und Blättern erfolgte eine Verschiebung zu den niedrigchlorierten PCB. Translokation und Verschmutzung mit Bodenpartikeln sind wenig wahrscheinlich, die Autoren vermuten Volatilisierung als Hauptweg für die Kontamination der Blätter.

Knoche et al. (1995) zitieren eine Studie zum PAK-Transfer. Für hochbelastete Böden (Mischung aus Müll und Sand) wurde für Benzo(a)pyren ein Transferfaktor von 0,006 für die Möhre und 0,0063 für Möhrenlaub gefunden. Für neun weitere PAK wurden TF in der gleichen Größenordnung ermittelt. Edwards (1986) untersuchte die Aufnahme von Anthracen aus Nährlösung in Bohnenpflanzen. 90% des Stoffes wurden innerhalb von 30 Tagen metabolisiert. Die Hauptmenge des Ausgangsstoffes fand sich in den Wurzeln (8,75 %), im Stengel waren nur 0,53%, in Blättern nur 0,03 % zu finden. Der Metabolismus von PAK durch Pflanzen ist öfter beobachtet worden. So fanden Nakajima et al. (1996) (mobile) Hydroxypyrenkonjugate in Holzpflanzen. In pflanzlicher Zellkultur (Weizen) ließ sich Benzo(a)pyren vergleichsweise gut abbauen (Komoßa et al. 1995).

Wagrowski und Hites (1997) untersuchten den Kreislauf der PAK zwischen Luft und Vegetation und fanden, daß etwa 4 % (im Gegensatz zu früher veröffentlichten 44%) der PAK im Nordosten der USA von der Vegetation aus der Luft gefiltert werden.

Tremolada et al. (1996) untersuchten die räumliche Verteilung von PAK-Konzentrationen in Kiefernadeln Großbritanniens. Phenanthren war irregulär verteilt, die anderen PAK nahmen von England (Süd) nach Schottland (Nord) um etwa Faktor 7 ab. Es gab eine Korrelation zwischen Einwohnerdichte und PAK-Gehalt in Nadeln. Biokonzentrationsfaktoren Nadel-Luft wurden unter Gleichgewichtsannahme berechnet mithilfe des K_{OA} . Ab $K_{OA} > 9$ (Pyren, Benzo(a)pyren etc., s.u.) lagen diese zu hoch.

Vermutlich werden - dem Modell von Kleier (1988) zufolge - weder PCB noch PAK im Phloem verlagert, da beide Substanzgruppen keine Säuregruppen aufweisen.

Detaillierte Studien gibt es auch zu weiteren, vergleichbar lipophilen Stoffen:

Schroll und Scheunert (1992) stellten ein Meßsystem vor, mit dem man getrennt die Aufnahme aus dem Boden durch Pflanzenwurzeln und in Blätter nach Ausgasung bestimmen kann. Für HCB wird keine Translokation festgestellt, die Aufnahme erfolgt durch Ausgasung.

Kew et al. (1989) wiesen in einer Literaturübersicht auf die Widersprüchlichkeiten verschiedener Studien zu Aufnahme und Transport von PCDD/F hin. Einerseits gibt es deutliche Hinweise für eine Aufnahme und Translokation geringer Mengen von TCDD, andererseits soll dieser Pfad gegenüber Ausgasung aus dem Boden mit nachfolgender Sorption an Blätter unbedeutend sein.

In einer daraufhin durchgeführten Untersuchung konnte für TCDD keine Translokation innerhalb von Sojabohnen und Mais und kein Metabolismus festgestellt werden. Ausgasung aus der Nährlösung und darauffolgende Sorption an Blätter war der signifikante Mechanismus für die Kontamination der Blätter. Im Gegensatz dazu wurde 2-Chlorbiphenyl innerhalb der Pflanze verlagert und umgebaut (Mc Crady et al. 1990).

Mc Crady (1994) untersuchte die (Kurzzeit-)Sorption von 2,3,7,8-TCDD an Blätter verschiedener Pflanzenspezies und fand, daß die spezifische Oberfläche den dominierenden Einfluß hatte. Die Sorption nahm ab von Gras > Azalee > Grünkohl > Pfeffer > Stengel > Früchte.

Hülster und Marschner (1995) untersuchten im Freiland den Transfer von PCDD/F in verschiedene Pflanzen. Eine Oberflächenkontamination durch Bodenpartikel wurde in diesen Versuchen (möglichst) ausgeschlossen. Für Kartoffelknolle liegen die Bioakkumulationsfaktoren (abweichend vom Bericht nach Abzug der Nullwerte) mit Schale bei $4 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} (Pflanze TS zu Boden TS), ohne Schale etwa 100fach niedriger. Bioakkumulationsfaktoren für Kopfsalat liegen bei 0,88 bis $5,4 \cdot 10^{-4}$, die höchsten Werte hat Heu mit bis zu $6,9 \cdot 10^{-3}$. Hier wird eine Verschmutzung des Ernteguts vermutet. Auch die Belastung von Gerstenkorn und -stroh wird auf Verschmutzung des Ernteguts zurückgeführt.

Wang und Jones (1994) untersuchten die Aufnahme von Di- bis Hexachlorbenzolen durch Karotten aus Böden, denen Klärschlämme oder Chlorbenzole zugesetzt waren. An Klärschlamm waren die Chlorbenzole fester gebunden und wurden weniger stark

in die Pflanzen verlagert. Tetrachlorbenzole wurden am besten in Blätter und Schale der Karotten aufgenommen, Trichlorbenzole in das Möhreninnere. Es gab keine Hinweise auf signifikanten Transport aus den Wurzeln in die Blätter.

Jones und Sewart (1997) betrachteten Vorkommen und Verhalten von PCDD/F in Klärschlämmen. Für die Berechnung der Aufnahme dieser Stoffe durch Menschen mit Gemüse vernachlässigten sie den Transfer in Blätter und Früchte und nahmen für Wurzelgemüse einen Transferfaktor von 0,05 an.

Ein Report über die Kontaminierung von Klärschlamm mit zahlreichen organischen Stoffen und über Biokonzentrationsfaktoren in Pflanzen wurde vom dänischen VKI (1996, 1997) erstellt. Insbesondere für niedermolekulare PAK (Phenanthren, aber auch Trimethylnaphthalin) fanden sich in einigen Klärschlämmen hohe Konzentrationen. Dazu wiesen diese Stoffe auch einen vergleichsweise hohen Übergang in Pflanzen auf. Das in dieser Untersuchung verwendete Modell wurde auch vom VKI eingesetzt, aufgrund unbekannter pflanzenspezifischer Eingabeparameter ergaben sich jedoch sehr hohe Variationen im Ergebnis.

Zahlreiche weitere Literaturergebnisse sind in Delschen et al. (1996) aufgeführt.

Es gibt also für PAK, PCB und andere lipophile Stoffe Hinweise auf drei Transferpfade Boden-Pflanze: Aufnahme in die Wurzel und Verlagerung mit dem Transpirationswasser, Ausgasung mit nachfolgender Aufnahme in Blätter und Aufnahme aus anhaftenden Bodenpartikeln. Ein weiterer wichtiger Aufnahmepfad ist die Deposition von Luftinhaltsstoffen, die weiter entfernt emittiert werden. Ungeklärt ist, welche Pflanzenspezies welchen Stoff auf welche Weise aufnimmt. Zur Untersuchung dieser Fragen werden von uns deterministische Transferpfadmodelle eingesetzt, die auf physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten aufbauen. Zusammen mit experimentellen Untersuchungen und Literaturhinweisen lassen sich die Transportwege im wesentlichen aufklären. Dadurch können Transferfaktoren für die verschiedenen Aufnahmewege abgeleitet werden.

Wichtig ist die Kenntnis der Transportwege auch zur Entwicklung von Vermeidungsstrategien.

2 Methoden

2.1 Untersuchte Stoffe

PCB

Stellvertretend für alle PCB-Kongenere wurden die 6 Kongenere PCB Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180 (Ballschmieder-Notation) untersucht. Dies sind auch die Kongenere, die üblicherweise analytisch bestimmt werden:

PCB 28 = 2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB 52 = 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 101 = 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 138 = 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 153 = 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 180 = 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl

Benötigte physikalisch-chemische Daten der PCB sind in Tab. 1 aufgelistet. Die von Brunner gemessenen K_{AW} -Werte weichen von den Daten aus Mackay und Shiu (1986), zitiert in Umlauf (1994) und von Hawker und Connel (1988), zitiert in McLachlan (1992), ab. Da die Daten von Brodsky (1986) und Brunner et al. (1990) gemessene Werte sind, werden wir diese in den Rechnungen verwenden.

Tabelle 1: Physikalisch-chemische Daten der PCB (Brodsky 1986, Brunner et al. 1990).

Name	M	$\log K_{OW}$	$\log K_{OC}$	K_{AW}	P	S
PCB28	257,55	5,71	5,32	0,0079	0,0194	2,6e-4
PCB52	291,99	5,79	5,40	0,008	0,00194	2,9e-5
PCB101	326,44	6,3	5,91	0,0037	1,15e-4	4,2e-6
PCB138	360,88	6,73	6,34	8,4e-4	8,48e-6	1,5e-6
PCB153	360,88	6,80	6,41	9,3e-4	7,13e-6	1,14e-6
PCB180	395,33	7,21	6,82	4,0e-4	7,7e-7	3,14e-7

M: Molmasse [g/mol]; P: Sättigungsdampfdruck, berechnet aus K_{AW} [Pa]; S: Wasserlöslichkeit [g/l]; K_{AW} : dimensionsloser Henry-Koeffizient = Verteilungskoeff. Atmosphäre zu Wasser; K_{OW} : n-Oktan-ol-Wasser-Verteilungskoeff., K_{OC} : Verteilungskoeff. organischer Kohlenstoff zu Wasser.

PAK

Die zweite untersuchte Stoffgruppe sind die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). In die Untersuchung mit hineingenommen wurden zunächst die 16 EPA-PAK und Perylen. Häufig wird nur Benzo(a)pyren (BaP) als

Leitsubstanz für die ganze Stoffgruppe der PAK verwendet. Dies ist darin begründet, daß BaP das höchste krebserregende Potential aufweist. Innerhalb der Stoffklasse gibt es allerdings wesentlich mobilere Stoffe als BaP, nämlich die 2-, 3- und 4-Ring-PAK. Terytze et al. (1997) weisen darauf hin, daß diese Substanzen bezüglich des Transfers Boden/Pflanze von besonderer Bedeutung sind. Um auch diese zu berücksichtigen, werden wir die drei PAK

- Phenanthren PHT (3 Ringe, mobil, hohe Konzentrationen)
- Fluoranthen FLT (4 Ringe, toxisch, hohe Konzentrationen)
- Benzo(a)pyren BaP (5 Ringe, stark kanzerogen, übliche Leitsubstanz)

detailliert untersuchen und darstellen.

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Daten der PAK (Rippen 1996, Focon-Bericht 1996).

Name	M	log K _{ow}	log K _{oc}	K _{aw}	P	S
ACE	154,21	4,2	3,66	0,0053	0,31	0,0037
ACY	152	3,7	3,39	ca. 0,08	3,90	0,0039
ANT	178,23	4,45	4,14	0,0015	4,3e-4	4,4e-5
BAA	228,29	5,81	6,14	2,13e-4	2,5e-5	1,1e-5
BBF	252,3	6,06	5,74	nd	7e-5	1,4e-5
BPE	268,4	6,51	6,20	nd	1e-8	1e-6
BBK	252,3	6,06	5,74	nd	7e-5	4e-6
BaP	252,32	6,04	5,67	1,39e-5	7e-7	4,5e-6
CHR	228,3	5,61	5,30	nd	8e-7	2e-6
DBA	278,35	6,39	6,30	5,94e-7	1,3e-8	2,5e-6
FLT	202,25	5,13	4,58	2,7e-4	7e-4	2,1e-4
FLU	166,22	4,32	3,86	0,0033	0,096	0,002
IND	276	6,5	6,20	2,07e-6	1e-8	5e-7
NAP	128,17	3,37	3,11	0,023	11,2	0,032
PER	252,31	5,7	4,78	0,0026	1,e-5	4e-7
PHT	178,23	4,46	4,15	6,4e-4	0,014	0,0016
PYR	202,26	4,88	4,58	4,86e-4	8,2e-4	1,4e-4

nd: no data; M: Molmasse [g/mol]; P: Sättigungsdampfdruck [Pa]; S: Wasserlöslichkeit [g/l]; K_{aw}: dimensionsloser Henry-Koeffizient = Verteilungskoeff. Atmosphäre zu Wasser; K_{ow}: n-Oktan-ol-Wasser-Verteilungskoeff.; K_{oc}: Verteilungskoeff. organischer Kohlenstoff-Wasser.

2.2 Untersuchte Pflanzen

Derzeit gibt es mehr als 660 feldmäßig angebaute Nutzpflanzen (Franke 1989). In dieser Untersuchung wurden in Anlehnung an Delschen et al. (1996) folgende Pflanzen einbezogen:

KOS *Lactuca sativa* L. var. *capitata* = Pflücksalat, Sorte „Lollo Rosso“.

SPI *Spinacia oleracea* = Spinat

GRK *Brassica oleracea* L. var. *sabellica* L. = Grünkohl

MOE *Daucus carota* L. ssp. *sativus* = Möhre

KAR *Solanum tuberosum* L. = Kartoffel (KAS = Schale)

WWS *Triticum aestivum* L. = Winterweizen (WWK = Korn)

In Tabelle 3 findet sich ein Überblick über die Anbauflächen und -mengen der untersuchten Pflanzen in der BRD (1987).

Tabelle 3: Anbau, Ernte und Im/Export der untersuchten Pflanzen in der BRD 1987; Quellen: Franke (1987), Fritz und Stolz (1989).

Pflanze	Anbau [ha]	Ernte [t]	Import [t]	Export [t]
Grünkohl	860	15 200	-	-
Kopfsalat (1)	3 810	81 950	1 146 780	6 985
Spinat	2 274	33 600	46 150	74 702
Möhren	4 021	139 500	1 042 240	59 305
Kartoffel (1986)		8 700 000		
Weizen (1986)		10 406 000		

(1) Freiland unter Glas

Insgesamt wurden 1987 1 396 000 Tonnen Gemüse (ohne Kartoffel) angebaut, davon 76 000 Tonnen unter Glas (Fritz und Stolz 1989). Mengemäßig sind Getreide (Weizen) und Kartoffel mit Abstand am bedeutendsten. Das Angebot aus deutschen Anbaugebieten deckte 1987 zu 1/3 den Bedarf, der Rest stammte aus Importen und Selbstversorgergärten. Kopfsalat und Möhren werden in großem Umfang importiert.

Pflanzliche Parameter

Von den Modellen benötigte Parameter wie Transpiration, Fettgehalt, Wachstumsrate, Blattfläche, Vegetationsdichte finden sich in Tab. 4. Schwierig sind (Durchschnitts-)Werte für Weizen anzugeben, da dieser bei der Ernte „reift“, sein Wassergehalt etc. ändert sich stark.

Tabelle 4: Pflanzliche Parameter normiert zu 1 kg Frischgewicht.

Parameter	Standard	Grünkohl	Salat	Spinat	W.Weizen
Standzeit (d)	60	105	60	60	250
Blattfläche (m ²)	4	1,8	3,2	1	1,65
Transpiration (L/d)	1	1,81	1,27	1,97	1,09
Wachstumsrate (1/d)	0,035	0,035	0,0585	0,0572	0,02
Lipidgehalt (% g/g FG)	3	0,9	0,2	0,3	2-3
Wasser (% g/g FG)	80	87,7	95	92,5	15-80
Wasser (% g/g FG) (*)		86-87	94,5	92	3,7

Werte bei Ernte (ausgenommen Winterweizen); Blattfläche: gesamt (Ober- und Unterseite) (CPIDS 1997 u.a.); (*): Wassergehalt der Versuchspflanzen in Delschen et al. (1996). „Standard“ entspricht dem Default-Szenario in CemoS (s.u.).

Signifikanz der Unterschiede für die Schadstoffaufnahme

Die pflanzlichen Parameter haben folgenden Einfluß auf die Schadstoffaufnahme:

Standzeit: Lange Standzeit, insbesondere im Winter (Winterweizen, Grünkohl) bedingt höhere Exposition gegen Luftschadstoffe.

Hohe Wachstumsrate: Durch Wachstum kommt es zu einer Verdünnung aufgenommener Schadstoffe.

Blattfläche/Gewicht: je höher dieser Wert, desto exponierter ist die Pflanze gegenüber Luftschadstoffen.

Transpiration/Gewicht: je höher dieser Wert, desto höher ist die Aufnahme löslicher Stoffe mit dem Bodenwasser.

Lipidgehalt: Höherer Lipidgehalt führt zu besserer Akkumulation lipophiler Stoffe (Weizen > Grünkohl > Spinat > Salat).

Niederschlag: Mit dem Regen kann es zu einer Auswaschung von Partikeln aus der Atmosphäre und nachfolgender Ablagerung auf der Blattoberfläche kommen. Starkregenereignisse können bei niedrig wachsenden Pflanzen zu einer Aufspritzung von Bodenpartikeln führen.

Prinzipiell können die Modelle pflanzenspezifisch eingesetzt werden. Es werden dadurch aber nicht alle Unterschiede zwischen den Pflanzen erfaßt. Zum Einfluß der pflanzlichen Morphologie auf die Aufnahme nach Ausgasung und via anhaftender Bodenpartikel siehe Kap. 5.

3 Experimentelle Ergebnisse

3.1 Versuchsansatz Lysimeteranlage Waldfeucht

Inhomogenitäten und schwer zu kontrollierende Randbedingungen bereiten bei Pflanzenversuchen auf realen Kontaminationsflächen im Freiland Probleme. Ergebnisse aus Kleingefäßversuchen im Labor sind schwer auf das Freiland übertragbar. Aus diesem Grunde unterhält das Landesumweltamt NRW (LUA) in Waldfeucht in Nordrhein-Westfalen (Nähe Aachen) eine Lysimeteranlage mit Großgefäßen. Die Anlage besteht aus 22 Lysimetergefäßen mit jeweils 1,4 m² Oberfläche und einer Tiefe von 1,5 m. Von 1991 bis 1994 (und auch danach) wurden in diesen Lysimetern Pflanzen auf kontaminierten Böden kultiviert. Die gemessenen Konzentrationen in Böden und Pflanzen (Delschen et al. 1996) wurden zum Vergleich mit den berechneten Transferwerten verwendet. Von uns wurden die Rohmeßdaten ausgewertet. Die ermittelten Transferfaktoren unterscheiden sich von denen im LUA-Bericht aufgrund des anderen Rechenverfahrens: dort wurden die Transferfaktoren ermittelt, indem Konzentrationen in Pflanzen durch die des Bodens geteilt wurden, ohne Abzug der Hintergrundwerte in den Kontrollpflanzen.

3.2 Statistische Auswertung von Transferfaktoren aus Experimenten

Definition Transferfaktor:

$$TF = \frac{C_p}{C_b}$$

C_p ist die Konzentration in der Pflanze zum Erntezeitpunkt (Rechnung) bzw. zum Zeitpunkt der Messung (experimentell), im folgenden in der Einheit $\mu\text{g}/\text{kg}$ Frischgewicht (FG),

C_b ist die Konzentration im Boden zu Beginn des Wachstums (Rechnung) bzw. zum Zeitpunkt der Messung (experimentell), näherungsweise konstant bis zum Erntezeitpunkt, im folgenden in der Einheit $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG).

Der Transferfaktor ist also weder notwendigerweise durch das Konzentrationsverhältnis im Fließgleichgewicht noch durch das thermodynamische Gleichgewicht definiert, sondern ist abhängig von den speziellen Bedingungen im Versuch bzw. bei der Simulation. Transferfaktoren machen daher nur Sinn für Ernte- bzw. Verzehrprodukte; alles andere sind Zwischenwerte (Matthies und Trapp 1994).

Die in der Lysimeteranlage Waldfeucht ermittelten Konzentrationen in Boden und Pflanze wurden statistisch ausgewertet. Es wird folgender Ansatz verwendet:

$$C_p = C_0 + TF C_B$$

wobei

C_p = Konzentration in der Pflanze ($\mu\text{g}/\text{kg}$ FG)

C_0 = Hintergrundkonzentration in Kontrollpflanzen ($\mu\text{g}/\text{kg}$ FG), also für $C_B = 0$.

C_B = Konzentration im Boden ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TG)

Dieser Ansatz erlaubt die Auswertung über eine Regression zwischen Boden und Pflanzengehalten:

$$y = a + bx$$

Idealerweise ist

y = geschätzte Variable = C_p

a = Achsenabschnitt = C_0

b = Steigung der Regressionsgeraden \cong TF

x = C_B

Bei dieser Methode werden stochastische Schwankungen, etwa durch Meßungenauigkeiten oder unterschiedliche Pflanzeigenschaften mit einer Regressionsgeraden herausgerechnet.

Ein weiterer Vorteil ist, daß das Bestimmtheitsmaß r^2 berechnet wird. Damit kann angegeben werden, ob der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen in Boden

und Pflanze signifikant oder *zufällig* (und damit bedeutungslos) ist. Nur signifikante b bzw. TF-Werte sollten interpretiert werden.

Oft führt das Verfahren zu Beziehungen, bei denen der Achsenabschnitt a stark von C_0 abweicht, deshalb wurde C_0 vorgegeben, durch die restlichen Meßwerte eine Ausgleichsgerade gelegt und die Steigung mit **TFA** bezeichnet. Vorteilhaft ist, daß bei einer Ausgleichsgeraden die Voraussetzungen für eine Regression entfallen (u.a. normalverteilte Daten). Die Versuchsvarianten 1 und 2 wurden jeweils als echte Varianten betrachtet (echte Varianten liegen nur zum Teil vor). Es ergeben sich keine statistisch signifikanten Unterschiede, wenn der Mittelwert der Varianten verwendet wird.

In den folgenden Tabellen sind zunächst alle statistisch ermittelten Transferfaktoren dargestellt. Signifikante Beziehungen ($\alpha = 5\%$) sind **fett** gedruckt.

Hinweis zur Signifikanz:

$$n=18; \quad r_{\text{sig}, \alpha=5\%} = 0,47 \quad r_{\text{sig}}^2 = 22\%;$$

$$n=4; \quad r_{\text{sig}, \alpha=5\%} = 0,95 \quad r_{\text{sig}}^2 = 90\%$$

Wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, gibt es nur für wenige Kombinationen Pflanze-Boden signifikante Beziehungen. Nicht auswertbar waren PAK in Kartoffeln (KAR), weil zu wenig Meßwerte über der Bestimmungsgrenze vorlagen.

„Zufällig“ können die Beziehungen zwischen Boden- und Pflanzgehalten aus mehreren Gründen sein:

a) der Transfer Boden-Pflanze ist von untergeordneter Bedeutung und wird durch andere Einflüsse, z.B. Deposition aus der Luft, überlagert (u.a. bei Phenanthren).

b) das Meßverfahren ist so ungenau, daß zwischen „null“ und „Meßwert“ nicht signifikant unterschieden werden kann.

c) die Variabilität von Boden- und Pflanzeigenschaften überlagert das Ergebnis.

d) Unterschiede in der Sorption steuern den TF (bei den synthetisch gemischten Böden höhere Werte als bei den Altlastenböden). Dies ist erklärbar, da die Sorption mit der Zeit zunimmt (siehe u.a. Wang und Jones 1994).

Tabelle 5: Statistisch ermittelte Beziehung zwischen Pflanzen- und Bodengehalten dreier PAK; Werte unter der Bestimmungsgrenze (BG) durch $\frac{1}{2}$ BG ersetzt.

<i>Benzo(a)pyren</i>	C_0	a	b	r^2	n	(n>BG)	TFA
SPI	<1	4,3	0,002	21,9%	20	(16)	0,003
GRK2	<1 - 5	2,2	-0,000064	1,3%	18	(4)	0,0003
KOS	0,17 - 0,28	2,6	0,00065	29,1%	18	(17)	0,0012
MOE	<0,4 - <0,5	1,2	0,00034	1,7%	18	(4)	0,0005
WWS	1,8 - 1,9	3,6	-0,00002	0,1%	18	(14)	0,0004
KAS	1,06	6,1	0,0007	11,3%	18	(13)	0,0020

<i>Fluoranthren</i>	C_0	a	b	r^2	n	(n>BG)	TFA
GRK	7,7 - 9,3	8,9	-0,000005	0,9%	11	(11)	0,0001
GRK2	20,5 - 30,6	20	-0,0005	20%	16	(16)	0,0008
SPI	2,0 - 2,94	3,1	0,003	82,6%	20	(19)	0,003
KOS	4,3 - 5,0	6,2	0,00068	52,2%	18	(18)	0,00085
MOE	<0,4	2	0,00015	0,8%	18	(8)	0,00049
WWK	0,4 - 2,55	0,8	-0,00004	5,6%	18	(18)	-0,0001
WWS	38,5 - 62,7	34	0,00002	0%	18	(18)	-0,002
KAS	< 1	1,7	0,0007	89,9%	18	(13)	0,0008

<i>Phenanthren</i>	C_0	a	b	r^2	n	(n>BG)	TFA
GRK	40	48	0,0002	0,1%	16	(7)	0,001
SPI	4,6-5,0	6,3	0,0006	26,8%	20	(17)	0,002
KOS	4,4 - 5,1	4,8	0,0012	50,2%	18	(8)	0,0012
MOE	0,43 - 1,18	5	0,003	9,3%	18	(8)	0,005
WWK	1,71 - 4,65	2,6	-0,0003	12,7%	18	(8)	-0,0007
WWS	52 - 85	50	-0,0017	0,8%	18	(8)	-0,01
KAS	< 1 - 1	1,8	0,00035	52,9%	18	(5)	0,00047

C_0 : Gehalt in Kontrollpflanzen, $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG; a: Achsabschnitt der Regressionsgeraden zwischen Boden - und Pflanzengehalten; b: Steigung der Regressionsgeraden; r^2 : erklärte Varianz; n: Anzahl der Meßpaare; n > BG: Anzahl der Meßpaare über der Bestimmungsgrenze; TFA: Steigung der Ausgleichsgeraden bei vorgegebenem C_0 , siehe Text vorherige Seite

Tabelle 6: Statistisch ermittelte Beziehung zwischen Pflanzen- und Bodengehalten der PCB.

<i>PCB 28</i>	C ₀	a	b	r ²	n	(n>BG)	TFA
SPI	<0,7	3,9	0,0096	42,6%	18	(12)	0,012
KOS	0,15-0,21	0,6	0,007	64,4%	15	(12)	0,007
MOE	<1	8,6	0,0025	8,3%	14	(9)	0,0065
KAR	<0,4	12	0,0026	4,0%	14	(10)	0,0086
KAS	1,06 - 3,2	162	-0,002	0,0%	14		
GRK	<0,44	0,25	0,0004	57,8%	14	(5)	0,0004
WWS	<1 - <2	2,5	0,01	18,5%	14	(10)	0,013
<i>PCB 52</i>	C ₀	a	b	r ²	n	(n>BG)	TFA
SPI	<0,8	4,7	0,0065	28,1%	18	(12)	0,0087
KOS	0,37-0,54	1,1	0,009	68,3%	15	(12)	0,01
MOE	<1	11,0	0,002	7,8%	14	(10)	0,006
KAR	<0,4 - <1	12,9	0,0008	0,7%	14	(10)	0,005
KAS	1,5 - 5,6	255	0,003	0,0%	14		
GRK	<0,44	0,93	0,0005	16,4%	14	(7)	0,0007
WWS	<1 - <2	4,4	0,007	9,4%	14	(10)	0,009
<i>PCB 101</i>	C ₀	a	b	r ²	n	(n>BG)	TFA
SPI	<0,8	1,7	0,0095	43,6%	18	(12)	0,011
KOS	0,22-0,41	0,48	0,011	74%	15	(10)	0,011
MOE	<1	2,1	0,00009	0,1%	14	(6)	0,001
KAR	<0,5	1,3	0,0001	0,7%	14	(8)	0,0007
KAS	0,7-0,95	54	0,0009	0,0%	14		
GRK	<0,44	0,7	0,0003	8,4%	14	(7)	0,0006
WWS	0,7-1,44	2,5	0,003	9,9%	14	(8)	0,005
<i>PCB 138</i>	C ₀	a	b	r ²	n	(n>BG)	TFA
SPI	<0,8	0,4	0,005	14,5%	18	(4)	0,005
KOS	0,1-0,3	0,1	0,017	62,1%	15	(8)	0,016
MOE	<1	0,6	0,0002	0,2%	14	(1)	0,00056
KAR	<0,4	0,3	-0,00009	0,5%	14	(2)	0,0005
KAS	<0,4	5	0,002	5,7%	14		
GRK	<0,44	0,3	0,00001	0,0%	14	(0)	0,0002
WWS	<1,4	0,55	0,001	49,9%	14	(8)	0,01
<i>PCB 153</i>	C ₀	a	b	r ²	n	(n>BG)	TFA
SPI	<0,8	0,57	0,002	4,0%	18	(3)	0,0031
KOS	0,09-0,2	0,15	0,013	61,7%	15	(8)	0,013
MOE	<1	alle Werte < BG				14	-0,00004
KAR	<0,4	alle Werte < BG					
KAS	<0,45	5,1	0,008	1,1%	14		
GRK	<0,5	nur 1 Wert > BG					
WWS	<0,1 - <1	0,35	0,009	50,7%	14	(8)	0,008
<i>PCB 180</i>	C ₀	a	b	r ²	n	(n>BG)	TFA
SPI	<0,7	0,38	0,003	17,1%	18	(1)	0,0033
KOS	0,03-0,09	0,005	0,016	55,2%	15	(8)	0,015
MOE	<1	alle Werte < BG					
KAR	<0,4	alle Werte < BG					
KAS	<0,45	0,59	0,03	20%	14		
GRK	<0,44	alle Werte < BG					
WWS	<0,9	0,44	0,00034	0,1%	14	(5)	-0,00007

Zum Vergleich mit den berechneten Werten werden möglichst nur signifikante TF verwendet. Positiv ist anzumerken, daß die experimentellen TF-Werte aus Freilandversuchen stammen. Werden TF-Werte im Labor oder in Gewächshäusern ermittelt, wird u.U. die Ausgasung kraß überschätzt (kaum Turbulenz, außer natürlich im Abzug). Ein Transport durch Bodenresuspension findet weder im Gewächshaus noch im Labor statt (keine Starkregenereignisse). Der verfügbare Wurzelraum ist bei Topfversuchen wesentlich geringer als bei Lysimetern und verfälscht das Ergebnis zusätzlich. So ist der ermittelte TF-Wert häufig abhängig von den experimentellen Bedingungen und nicht von den Pflanzen- und Stoffeigenschaften. Allerdings gibt es im Freiland weit mehr störende Einflüsse (Wetter, Unkraut, Deposition aus der Luft), weswegen die Varianz der Ergebnisse höher ist. Der Übersicht wegen sind die signifikanten Beziehungen zwischen Konzentrationen in Boden und Pflanze in der folgenden Tab. 7 nach Pflanzen geordnet nochmals aufgelistet.

Tabelle 7: Signifikante Beziehungen zwischen Boden- und Pflanzenkonzentrationen.

		C0	a	b	r ²	n (n>BG)	TFA
BaP	SPI	<1	4,3	0,002	21,9%	20 (16)	0,003
BaP	KOS	0,17 - 0,28	2,6	0,00065	29,1%	18 (17)	0,0012
FLT	SPI	2,0 - 2,94	3,1	0,003	82,6%	20 (19)	0,003
FLT	KOS	4,3 - 5,0	6,2	0,00068	52,2%	18 (18)	0,00085
FLT	KAS	< 1	1,7	0,0007	89,9%	18 (13)	0,0008
PHT	SPI	4,6-5,0	6,3	0,0006	26,8%	20 (17)	0,002
PHT	KOS	4,4 - 5,1	4,8	0,0012	50,2%	18 (8)	0,0012
PHT	KAS	< 1 - 1	1,8	0,00035	52,9%	18 (5)	0,00047
PCB28	SPI	<0,7	3,9	0,0096	42,6%	18 (12)	0,012
PCB28	KOS	0,15-0,21	0,6	0,007	64,4%	15 (12)	0,007
PCB28	GRK	<0,44	0,25	0,0004	57,8%	14 (5)	0,0004
PCB52	SPI	<0,8	4,7	0,0065	28,1%	18 (12)	0,0087
PCB52	KOS	0,37-0,54	1,1	0,009	68,3%	15 (12)	0,01
PCB101	SPI	<0,8	1,7	0,0095	43,6%	18 (12)	0,011
PCB101	KOS	0,22-0,41	0,48	0,011	74%	15 (10)	0,011
PCB138	KOS	0,1-0,3	0,1	0,017	62,1%	15 (8)	0,016
PCB138	WWS	<1,4	0,55	0,001	49,9%	14 (8)	0,01
PCB153	KOS	0,09-0,2	0,15	0,013	61,7%	15 (8)	0,013
PCB153	WWS	<0,1 - <1	0,35	0,009	50,7%	14 (8)	0,008
PCB180	KOS	0,03-0,09	0,005	0,016	55,2%	15 (8)	0,015

Die Werte aus Tabelle 6 und 7, bezogen auf Trockengewicht Pflanze, finden sich in Kapitel 7.1.

3.3 Deposition aus der Luft

Gasförmige oder partikelgebundene Deposition aus der Atmosphäre kann zu einer Akkumulation von Schadstoffen in Pflanzen führen. Blätter sind hierbei besonders exponiert. Messungen der Deposition in Bergerhoffgefäßen können dabei wichtige Hinweise auf die Belastung aus der Luft liefern, in Pflanzenbeständen können jedoch andere Depositionsgeschwindigkeiten vorliegen, und es kann zusätzlich starke gasförmige Deposition stattfinden. Da keine direkte Messung der Luftbelastung am Standort Waldfeucht vorliegt, muß auf Literaturwerte zurückgegriffen werden. Die Werte variieren (Tab. 8-10).

Tabelle 8: PCB-Luftbelastung [pg/m³].

	Bayreuth 1990		MW Bayreuth 1989		Ulm	Hamburg
	gasförmig	part.	gas.	part.	gesamt	gesamt
PCB28			15	0,3	41	250
PCB52	19 - 115	<1	27	0,3	114	200
PCB101	15,8 - 61	<1	29	0,6	117	300
PCB138	5,7 - 28,3	<1 - 3	14	1,1	58	250
PCB153	6 - 30,7	<1 - 2	20	1,1	73	250
PCB180	1,3 - 5,8	<1 - 2,2	4,2	0,8	14	150

Originaldaten Ulm aus Wittlinger und Ballschmiter (1987) sowie Bruckmann und Kersten (1988), zitiert in McLachlan (1992). Bayreuth 1990: Umlauf (1994).

Tabelle 9: PAK-Gesamtkonzentrationen in der Luft, Europa [ng/m³].

	ländlich	semiländlich	urban	Quelle(n)
Benzo(a)pyren	0,5 - 2		1-12	Rippen, (LAI 1992)
Fluoranthren	<0,15 - 4,7		1,3 - 92	Rippen
Phenanthren	<0,15 - 1,1		0,6-1,5	Rippen
Benzo(a)pyren	0,31	0,40	0,08	Tremolada et al. 1996
Phenanthren	8,2	4,4	8,3	Tremolada et al. 1996

Tabelle 10: PAK-Gesamtkonzentrationen in der Luft, USA;
 Einheit ng/m³; Mittelwert; Cotham und Bidleman (1995).

	Chicago City	Wisconsin Stadtrand
Benzo(a)pyren	14	0,12
Fluoranthren	56	1,7
Phenanthren	159	9,6

Die Hintergrundkonzentrationen in den Kontrollpflanzen am Standort Waldfeucht weisen darauf hin, daß es sich um ein Gebiet mit höherer Luftbelastung als in Bayreuth handelt. Dies ist plausibel, da in Hauptwindrichtung das Rotterdamer Industriegebiet liegt, in der Nähe das Ruhrgebiet. Verwendet werden bei PCB daher die Werte aus Ulm (Fettdruck in Tabelle 8). Bei den PAK ist in Waldfeucht besonders die Belastung mit Phenanthren hoch, ebenfalls mit Fluoranthren, Benzo(a)pyren scheint hingegen eher niedrig. Der Vergleich der PAK-Konzentrationen verschiedener Literaturquellen legt nahe, min/max-Werte für die Konzentration in der Luft anzugeben (Tabelle 11).

Tabelle 11: Für Simulationen verwendete Konzentrationen der PAK [ng/m³].

	min	max
PHT	5	50
FLT	2	5
BaP	0,25	1

Partikelgebundene Anteile

Wichtig für das Depositionsverhalten sind die partikelgebundenen Anteile der Stoffe in der Luft. Es werden gemessene partikelgebundene Anteile verwendet (PAK Kaupp 1996, PCB Umlauf 1994).

Tabelle 12: Partikelgebundene Anteile in der Luft (% sorbiert je m³ Luft).

Name	Messung	verwendet
Benzo(a)pyren	Schätzung	97,3%
Fluoranthren	4 - 22%	3,5%
Phenanthren	0,18%	0,18%
PCB28	0,13%	0,13%
PCB52	< 1 %	1%
PCB101	0,2 - 2 %	2%
PCB138	2 - 10 %	8%
PCB153	1 - 7 %	5%
PCB180	5 - 30 %	20%

Bei der Ermittlung der TF-Werte spielt die Deposition aus der Luft nur eine untergeordnete Rolle, da Konzentrationen in Kontrollpflanzen subtrahiert werden.



4 Prozeßstudien

4.1 Verteilungsgleichgewichte

Verteilungskoeffizienten beschreiben das thermodynamische Gleichgewicht zwischen zwei Phasen. Dieses Gleichgewicht wird i.a. nur lokal erreicht, aber alle Diffusionsvorgänge laufen in Richtung Gleichgewicht.

Definition des Verteilungskoeffizienten K:

$$K_{ab} = \frac{C_a}{C_b}$$

C_a , C_b : Konzentrationen in Phase a und b im thermodynamischen Gleichgewicht.

Verteilung zwischen Bodenmatrix und Lösung K_d

$$K_d = C_M / C_W \quad [\text{cm}^3/\text{g}]$$

C_M : Konzentration an Bodenmatrix (Boden trocken) [mg/g]

C_W : Konzentration in Bodenlösung [mg/cm³]

Verteilung zwischen n-Oktanol und Wasser K_{ow}

$$K_{ow} = C_{\text{Oktanol}} / C_{\text{Wasser}} \quad [\text{hier, wie alle folgenden K-Werte: kg/m}^3 \text{ zu kg/m}^3]$$

Angabe meist als log K_{ow} ; Prediktor für Verteilung zwischen Lipiden und Wasser; bei lipophilen organischen Stoffen: $K_d = f(K_{ow})$.

Verteilung zwischen Luft und Wasser K_{AW}

$$K_{AW} = P/(S R T) = C_{\text{Luft}} / C_{\text{Wasser}}$$

P = Sättigungsdampfdruck, S = Löslichkeit, R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur.

Verteilung zwischen n-Oktanol und Luft K_{OA}

$$K_{OA} = K_{OW}/K_{AW}$$

Je höher der K_{OA} , desto schwerer geht ein Stoff aus dem sorbierten Zustand in die Gasphase über - ein Stoff mit einem hohen K_{OA} ist also schwerflüchtig und wenig mobil. Der K_{OA} variiert bei den PAK um 8 Größenordnungen (Faktor 100 000 000), bei den PCB nur um 3 (Faktor 1 000). Die PCB liegen hierbei etwa zwischen Phenanthren und Benzo(a)pyren.

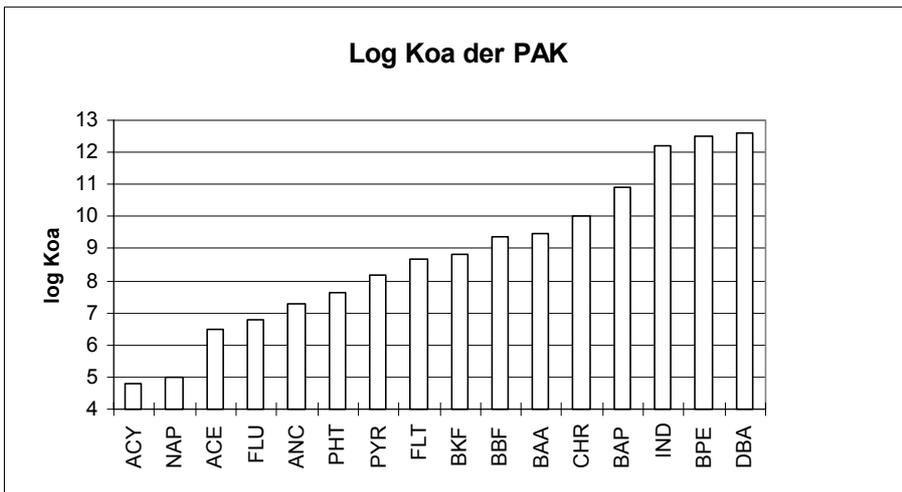


Abbildung 1: log K_{OA} -Werte der PAK

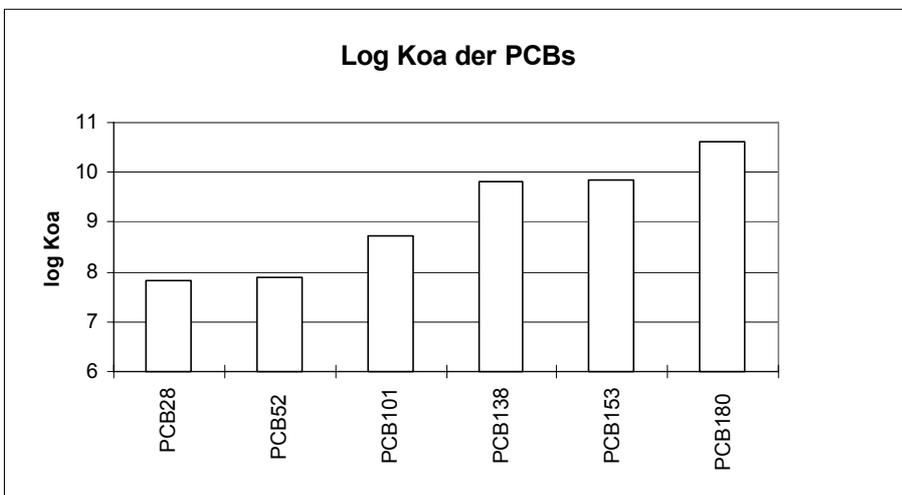


Abbildung 2: log K_{OA} -Werte der PCBs

Verteilungskoeffizient Boden - Luft K_{BA}

Eine wichtige Rolle spielt der Verteilungskoeffizient Boden zu Luft; der Wert ist ungenau (wg. Abschätzung des K_{OC} und wg. Konzentration in der Gasphase) und nicht konstant für verschiedene Böden. Er variiert auch mit Bodenfeuchte und Temperatur, siehe dazu Hippelein (1996).

$$K_{BA} = C_B / C_A \cong K_d \rho / K_{AW} \cong OC \cdot 0,411 K_{OW} \rho / K_{AW} \quad [\text{Einheit kg/m}^3 \text{ zu kg/m}^3]$$

mit OC = organischer Kohlenstoffgehalt des Bodens. Der K_{BA} ist eine Funktion von K_{OA} (Verteilungskoeffizient Oktanol-Atmosphäre, s.o.).

Aus einer gegebenen Luftkonzentration C_A (reine Gasphase !) kann also eine Bodenkonzentration C_B berechnet werden, die mit ihr im Gleichgewicht steht. Wo keine reine Gasphasenkonzentration C_A gegeben ist, muß sie abgeschätzt werden:

$$C_A = C_{\text{gesamt}} (1 - f_p) \quad \text{mit } f_p: \text{ partikelgebundener Anteil}$$

Für den Stoffaustausch Boden-Luft hat dies folgende Bedeutung:

Ist C_B unter der Gleichgewichtskonzentration, findet Eingasung aus der Luft in den Boden statt. Erst wenn $C_B > C_A K_{BA}$, findet Netto-Ausgasung statt. Auch dann erst kann eine Beeinflussung der Konzentration in Blättern durch Ausgasung aus dem Boden stattfinden. Durch reinen diffusiven Austausch stellt sich bei Emission in die Luft langfristig die Bodenkonzentration $C_B = C_A K_{BA}$ ein, falls kein Abbau vorliegt. Näheres zu Verteilungskoeffizienten und Abschätzverfahren siehe Trapp und Matthies (1996).

Der Vergleich zu den gemessenen Werten (McLachlan 1992) der Bodenkonzentration bei Hintergrundbelastung in Bayreuth (Tab. 13) zeigt, daß die Abschätzung im Fall der PCB ganz gut ist. Auch Hippelein (1996) geht für die PCB von einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Böden und Luft bei Hintergrundbelastung aus (Bayreuth). Bei hoher Luftbelastung (hier: Innenstadt Hamburg) liegt die Konzentration, die sich längerfristig allein aufgrund der (gasförmigen) Deposition aus

der Luft einstellt, bei bis zu 68 µg/kg. Die in den Lysimetern in Waldfeucht eingesetzten Böden weisen mit 2,6 bis 4 mg/kg weit höhere Werte auf.

Die LABO (1998) gibt eine Zusammenstellung verschiedener Hintergrundwerte. Für die Summe der 6 PCB sind daraus folgende Werte entnommen. Nordrhein-Westfalen, Region mit großen Verdichtungsräumen: Ackeroberboden Median 6,5 µg/kg, Grünlandoberboden Median 4,3 µg/kg, ländlich: 1,8 µg/kg. Höhere Hintergrundkonzentrationen von PCB weisen Waldböden auf, vermutlich aufgrund der Akkumulation dieser Stoffe aus der Luft in Nadeln und Blätter mit anschließender Deposition als Litter. In Bayern überschreitet das 90%-Perzentil der Konzentration in Auflagehorizonten mit 546 µg/kg PCB den Vorsorgewert von 50 bzw. 100 µg/kg (Bachmann et al. 1997) deutlich, obwohl die Probenahmestandorte nicht in Verdichtungsräumen liegen.

Tabelle 13: PCB-Gleichgewichtskonzentration Boden (2% OC, Ackerboden)
(C_A = Hintergrund, mittlere Belastung, hohe Belastung).

	K_{BA}	C_A [pg/m ³]	C_B (1) [µg/kg TG]	Messung (2) [µg/kg TG]
PCB 28	1,3-6,9*10 ⁵	15	0,001-0,007	
		41	0,004-0,02	
		250	0,02-0,12	
PCB 52	1,5-8,2*10 ⁵	27	0,003-0,015	0,013-0,027
		114	0,01-0,06	
		200	0,02-0,1	
PCB 101	0,75-5,7*10 ⁶	29	0,014-0,1	0,082-0,18
		117	0,06-0,45	
		300	0,15-1,2	
PCB 138	0,66-6,8*10 ⁷	14	0,06-0,64	
		58	0,26-2,6	
		250	1,1-11,4	
PCB153	0,7-7,2*10 ⁷	20	0,09-1	0,26-0,56
		73	0,33-3,5	
		250	1,1-12	
PCB180	0,3-4,3*10 ⁸	4,2	0,09-1,2	0,16-0,31
		14	0,29-4,0	
		150	3,1-43,3	
Summe		109,2	0,258 - 2,962	Hintergrund
		417	0,95 - 10,63	mittlere Belastung
		1400	5,5 - 68,12	hohe Belastung

(1) $C_B = C_A K_{BA}$, thermodynamisches Gleichgewicht

(2) Quelle: Hippelein (1996)

Tabelle 14: PAK-Gleichgewichtskonzentration Boden

	K_{BA}	C_A [ng/m ³]	C_B (1) [µg/kg TG]	C_B (Messung) (2) [µg/kg TG]
Benzo(a)pyren	1,3-8,3*10 ⁸	0,015	1 - 9	<10 - 100 ländlich
		0,03	2,5 - 17	60 - 820 Rand Ballungsraum
		0,36	30 - 200	70 - 1190 Ballungsraum
Fluoranthren	1,5-5,5*10 ⁶	1,0	1 - 4	10 - 340 ländlich
		50,0	50 - 180	100 - 1120 Rand Ballungsr.
		580	560 -2000	190 - 2530 Ballungsraum
Phenanthren	2-5*10 ⁵	0,57	0,08 - 0,18	
		1,5	0,2 - 0,48	
		15	2 - 5	

(1) $C_B = C_A K_{BA}$, thermodynamisches Gleichgewicht

(2) Quelle: Knoche et al. (1995), Werte für NRW

Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen von Fluoranthren und Benzo(a)pyren im Boden erreichen C_B -Werte im unteren mg/kg-Bereich (TS Boden). In einer Literaturstudie von Knoche et al. (1995) finden sich Meßwerte zu PAK-Konzentrationen in Böden. Diese Werte sind zum Teil höher als die berechneten. Die im Lysimeter eingesetzten Böden (Delschen et al. 1996) sind bei PAK aufgrund der höheren Luftbelastung näher am Gleichgewichtswert zur Luft als bei PCB, der Einfluß der Luftbelastung auf die Konzentration in Pflanzen ist deshalb vermutlich höher.

4.2 Mobilität / Mobilisierbarkeit im Boden

Stoffe können sich im Boden durch Advektion mit dem Bodenwasser und/oder durch Diffusion bewegen. Bioturbation (Maulwürfe, Regenwürmer, Kaninchen) wird hier nicht betrachtet.

Für die Advektion im Bodenwasser ist der gelöste Anteil entscheidend. Dieser wird bestimmt durch den Verteilungskoeffizienten zwischen Bodenmatrix und Bodenlösung, $K_d = C_M/C_W = f(K_{OW})$. Für die Mobilität mit dem Bodenwasser kann folgende Reihenfolge angegeben werden:

Acenaphtylen > Naphthalin > Acenaphten > Fluoren > Anthracen=**Phenanthren** > Pyren > **Fluoranthen** > Chrysen > Perylen = PCB28 > PCB52 > Benzo(a)anthracen > **Benzo(a)pyren** > Benzo(b)fluoranthen = Benzo(k)fluoranthen > PCB101 > Indenopyren > Dibenzo(a,h)anthracen > Benzo(ghi)perylen > PCB138 > PCB153 > PCB180.

Der Retentionsfaktor R_f gibt die Bewegung relativ zu Wasser an und entspricht dem gelösten Anteil im Boden. Ist $R_f = 1$, dann bewegt sich der Stoff so schnell wie das Bodenwasser. Für $R_f < 1$ ist $u(\text{Chem}) = R_f * u(\text{Wasser})$, mit u = Fließgeschwindigkeit (Tab. 15).

Tabelle 15: Fließgeschwindigkeit relativ zu Wasser
(errechnete R_f -Werte, CemoS-Standardszenario, Modell SOIL).

Substanz	Retentionsfaktor R_f
PHT	0,001
FLT	$5,0 \cdot 10^{-4}$
BaP	$4,2 \cdot 10^{-5}$
PCB 28	$9,1 \cdot 10^{-5}$
PCB 52	$7,6 \cdot 10^{-5}$
PCB101	$2,33 \cdot 10^{-5}$
PCB138	$8,7 \cdot 10^{-6}$
PCB153	$7,4 \cdot 10^{-6}$
PCB180	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Diffusion im Boden kann sowohl in gasgefüllten als auch in wassergefüllten Poren stattfinden. Die Verteilung zwischen Gasphase und wäßriger Phase beschreibt der Henry-Koeffizient (K_{AW}). Im allgemeinen ist die Diffusion in Gasen etwa 10 000 mal schneller als in Wasser. Für alle Stoffe mit $K_{AW} \gg 10^{-4}$ ist daher die Diffusion in Gasporen entscheidend.

Tabelle 16: Errechnete effektive Diffusionskoeffizienten von PAK und PCB im Boden (Summe der D-Werte in gas- und wassergefüllten Poren plus Dispersion, CemoS/Soil Standardszenario, Trapp und Matthies 1996).

Name	Diffusivität (m ² /d)
Phenanthren	$3,5 \cdot 10^{-8}$
PCB28	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Fluoranthren	$8,0 \cdot 10^{-9}$
PCB52	$7,8 \cdot 10^{-9}$
PCB101	$1,2 \cdot 10^{-9}$
Benzo(a)pyren	$5,0 \cdot 10^{-10}$
PCB138	$1,7 \cdot 10^{-10}$
PCB153	$1,5 \cdot 10^{-10}$
PCB180	$4,3 \cdot 10^{-11}$

Was bedeutet die Mobilität im Boden für den Transfer Boden - Pflanze ?

Aufnahme mit dem Bodenwasser in die Wurzel: Je höher die Konzentration in Lösung ist, desto stärker ist die Aufnahme mit dem Bodenwasser. Dies ist also abhängig vom K_d -Wert. Die Stoffe sind allesamt wenig mobil, allenfalls von Phenanthren kann eine merkliche Verlagerung mit dem Bodenwasser erwartet werden. PCB werden in noch geringerem Maße als die PAK verlagert.

Ausgasung, Aufnahme durch Sorption an die Wurzel: Je höher die Diffusivität im Boden ist, desto schneller erfolgt die Sorption an Wurzeln und/oder Ausgasung. Phenanthren bewegt sich etwa 30 mal schneller als PCB 101, 70 mal schneller als BaP und 1000 mal schneller als PCB 180. Dies besagt aber noch nichts über die Konzentration in der Pflanze, weil dazu noch Sorption/Bioakkumulation erfolgen muß.

4.3 Aufnahme- und Ausschlußmechanismen von Bodenlösung in Wurzeln

Die Außenrinde der Wurzel ist der freien Diffusion zugänglich („apparent free space“). Der Zentralzylinder wird durch den Casparischen Streifen abgeschlossen. Um in den Zentralzylinder zu gelangen, muß der Symplast und damit mindestens eine Biomembran überwunden werden. PAK und PCB sind lipophile organische Stoffe. Diese können Biomembranen passiv überwinden. Als Aufnahmemechanismen sind also am wahrscheinlichsten passive Diffusion (schnell in die Außenrinde, langsam in den Zentralzylinder) und Aufnahme mit dem Transpirationswasser (Diskriminierung am Caspary-Streifen). Letztgenannter Prozeß ist gering aufgrund der niedrigen Löslichkeit der untersuchten Stoffe (abnehmend mit zunehmendem K_o).

Für Feinwurzeln kann man aufgrund des extrem hohen Oberfläche/Volumenverhältnisses in erster Näherung annehmen, daß Diffusionsprozesse sehr rasch ablaufen und sich das thermodynamische Gleichgewicht (TF ca. 1) einstellt (siehe dazu Trapp 1995).

Bei Wurzelgemüse entscheidet die Kinetik über die Aufnahme. Diese ist stark von den Standortbedingungen und der Pflanzenart, -physiologie und -geometrie abhängig. Wie auch die Experimente zeigen, sind die Schalen belastet, während das Wurzelinnere von den Schadstoffen kaum erreicht wird.

Aufgrund der Meßdaten läßt sich belegen, daß die Außenrinde der Möhre für das schnelldiffundierende PCB 28 nahe am Gleichgewicht ist (TF 0,4), während das Innere der Möhre vergleichsweise unbelastet ist (Abb. 3 und 4). Der Transfer nimmt ab mit zunehmendem Chlorierungsgrad. Bei den PAK weist das mobile PHT den höchsten Transfer auf.

Die Kartoffel (*Solanum tuberosum* L.) ist - im Gegensatz zur Möhre - keine Wurzel, sondern ein Teil der Sproßachse. Die Knolle wird nicht von den für die Versorgung der Pflanze wichtigen Leitbahnen durchquert. Die Beladung erfolgt vorwiegend durch das Phloem, also aus den Blättern, und zwar wächst die Kartoffel von innen. Das heißt, das Periderm (äußeres braunes Korkgewebe) bleibt immer das Gleiche. Aufgrund

dieser physiologischen Gegebenheiten ist die Kartoffel recht gut gegen Kontamination geschützt. Lediglich die Schale ist betroffen, ähnlich wie bei der Möhre. In die Schale gelangen die Stoffe durch Diffusion. Die Konzentrationen der geschälten Knolle liegen bei den PAK unterhalb der BG, ebenfalls alle Meßwerte zu PCB 180, 153 und alle bis auf einen zu PCB 138. Konzentrationen niedrigchlorierter PCB (28, 52 und 101) sind teils hoch, zeigen aber keine signifikante Beziehung zur Konzentration im Boden und sind vermutlich stark davon beeinflusst, wie dick geschält wird. Statistisch ermittelte Transferfaktoren zu Möhre und Kartoffel siehe Abbildung 4.

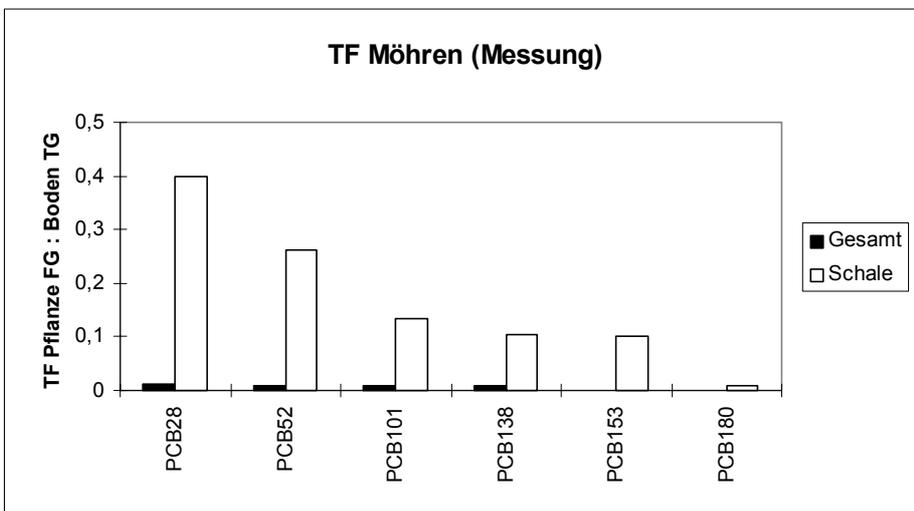


Abbildung 3: Gemessene TF-Werte für Möhre (Median aller Ergebnisse > BG).

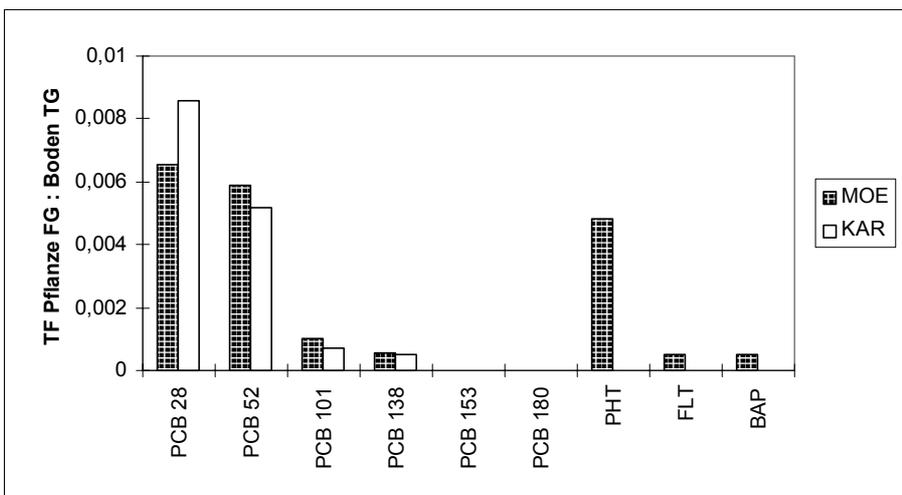


Abbildung 4: Gegenüberstellung der TF-Werte von Möhre und Kartoffel.

5 Modellbeschreibung

5.1 Überblick: verwendete Modellansätze

Es werden verschiedene Modelle eingesetzt, die jeweils verschiedene Transferpfade berechnen:

Modell **PLANT** (Trapp et al. 1994, Trapp 1995, Programm in Trapp & Matthies 1996):

Das Modell rechnet folgende Prozesse:

- Gleichgewichtskonzentration in Wurzeln
- Verlagerung in Blätter (und Früchte) mit Pflanzensäften (Translokation)
- Austausch zwischen Blättern und Atmosphäre
- Abbau
- Verdünnung durch Wachstum

Modell **SAP** (Soil-Air-Plant) (Trapp und Matthies 1994, Trapp und Matthies 1997):

Das Modell berechnet Ausgasung aus dem Boden mit darauffolgender Sorption an Blätter; wichtig v.a. für bodennah wachsende Produkte.

Modellpaket **CemoS** zur Datenabschätzung und für einzelne Prozesse (z.B. Deposition, Diffusionsgeschwindigkeiten im Boden, „bioverfügbarer“ Anteil) (Trapp und Matthies 1996)

Zur Abschätzung des Transfers mit an den Pflanzen anhaftenden **Bodenpartikeln** werden Literaturwerte aus der Radioökologie verwendet.

5.2 Untersuchte Szenarien

Bei der Entwicklung der Szenarien wurden folgende Überlegungen beachtet:

- Die Belastung der Pflanze kann aus der Luft und aus dem Boden erfolgen.
- Es gibt mehrere Aufnahmewege, die zusammenspielen.
- Die Art der Vegetation und die Art des Bodens spielen eine wichtige Rolle.
- Ein Vergleich zu experimentellen Ergebnissen (Delschen et al 1996) soll erfolgen.
- Die Übertragbarkeit auf reale, belastete Böden und die Ableitung von Transferfaktoren ist das Ziel der Simulationen.

5.3 Translokation: Modell PLANT

Die Theorie des Modells, Validierung und Sensitivitätsanalyse finden sich in Trapp und Mc Farlane (1995). Das Modell PLANT betrachtet die Aufnahmewege

- aus der Luft (Gasphase) über Stomata und Kutikula
- aus der Luft (Partikeldeposition, nasse Deposition)
- aus dem Boden durch Aufnahme mit dem Wasser
- aus dem Boden: Gleichgewichtskonzentration Wurzel zu Bodenlösung

und die Eliminationswege

- Metabolisierung
- Ausgasung aus Blättern in die Luft
- Verdünnung durch Wachstum

Es wird die in CemoS implementierte Fassung verwendet (derzeit Version 1.10), Version 1.1 siehe Trapp und Matthies (1996), Ursprung Trapp et al. (1994).

Kritik am Modell: Die erste Abschätzgleichung für das Konzentrationsverhältnis zwischen Xylem und Bodenlösung TSCF stammt von Briggs et al. (1982). Es konnte gezeigt werden, daß die Briggs-Gleichung für Stoffe mittlerer Lipophilität ($\log K_{ow}$ ca. 2, Carbofuran, Bromacil) sehr gut arbeitet (Trapp und Pussemier 1991, Trapp et al. 1994b, Trapp 1995). Sie basiert auf Kurzzeitversuchen (max. 48 h) an

Gerstenkeimlingen mit Phenylharnstoffderivaten. Diese Stoffe waren weit weniger lipophil als die hier untersuchten ($\log K_{ow} \leq 4,1$). Alternativ dazu wird hier die Gleichung von Hsu et al. (1991) verwendet, die für lipophile Stoffe durchweg höhere TSCF-Werte liefert. Es besteht einige Unsicherheit bei der Anwendung dieser Gleichung.

Jager und Hamers (1997) stellen in einem kritischen Review fest, daß das Modell PLANT von allen untersuchten Modellen am Besten zur Risikoabschätzung im System Boden-Pflanze anwendbar ist. Für stark sorbierende Stoffe (dazu gehören PAK und PCB) bereiten aber einige Annahmen des Modells Probleme, die zu Abweichungen führen können.

5.4 Ausgasung: Modell SAP

SAP steht für Soil - Air - Plant. Das Modell berechnet die Konzentration in oberirdischen Pflanzenteilen nach Ausgasung aus dem Boden.

Ausgasung aus dem Boden und darauffolgende Sorption in Blätter ist ein sehr komplexes Phänomen, das von Boden-, Pflanzen- und Stoffeigenschaften sowie von meteorologischen Verhältnissen abhängt.

Ein Einfluß durch Ausgasung kann nur auftreten, wenn der Boden deutlich höher belastet ist, als es dem Gleichgewichtswert zur Atmosphäre entspräche.

Die Schadstoffkonzentration in der bodennahen Luftschicht hängt wesentlich von der Turbulenz im Vegetationsbestand und der Rauigkeitshöhe über dem Boden ab. Konzentrationen in Luft und Pflanze stehen theoretisch an der Bodenoberfläche im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht mit der obersten Bodenschicht. Oberhalb der Rauigkeitshöhe (Höhe der stagnanten Luftschicht über der Bodenoberfläche, wenige cm, hier werden 5 cm angenommen) wird die Konzentration in Blättern weitgehend von der Stoffkonzentration in der unteren Atmosphäre bestimmt.

Eine grobe Faustregel, abgeleitet aus numerischen Rechnungen, ist:

Nahe an der Bodenoberfläche (innerhalb der stagnanten Luftschicht, $z < 5$ cm) sind die berechneten Konzentrationen in der Pflanze für flüchtige Stoffe (PHT, FLT, PCB28) etwa 1/3 der Ausgangskonzentration im Boden, für schwerflüchtige Stoffe wie

BaP, DBA, PCB180 ≤ 10 %. Oberhalb dieser bodennahen Schicht werden die Konzentrationen in Blättern vom atmosphärischen Background bestimmt, entsprechen also denen der Kontrollpflanzen.

Der Einfluß der Ausgasung auf den Transferfaktor läßt sich also grob abschätzen durch den Anteil des Ernteprodukts, der innerhalb der stagnanten bodennahen Luftschicht liegt. Bei Pflücksalat, Spinat, Feldsalat udgl. ist dieser Anteil hoch, bei Wiese, Weizenstroh, Gras (abhängig von der Schnitthöhe) niedrig, und bei Grünkohl, Weizenkorn und Früchten an Bäumen hat Ausgasung aus dem Boden praktisch keinen Einfluß auf die Schadstoffkonzentration im Ernteprodukt.

Das Modell wurde zuerst publiziert in Trapp und Matthies (1994), weiterentwickelt in Trapp und Matthies (1997). Die derzeitige Fassung SAP5 ist modifiziert dahingehend, daß nur die Vegetationsschicht zwischen 2 und 5 cm Höhe als von der Ausgasung betroffen angesehen wird, die darüber liegenden Pflanzenteile werden nur von der Hintergrund-Luftbelastung beeinflusst, die darunter liegenden Pflanzenteile werden als Ernterückstände verworfen (Strünke, äußere Blätter). Allerdings kann eine Pflanze auch als Jungpflanze kontaminiert werden.

Anteile des Ernteprodukts, die näher als 5 cm am Boden wachsen und daher stark von ausgasenden Stoffen betroffen werden, sind geschätzt:

Grünkohl	0%	
Blattsalat	10%	(2-5 cm)
Spinat	10%	(2-5cm) (evtl. mehr)
WWeizen	0%	(Korn)
WWeizen	3%	(Stroh)

Nicht berücksichtigt werden können bei der analytischen Lösung bislang Abbau und Verdünnung durch Wachstum, ebensowenig verstärkte Kontamination von kleinen Jungpflanzen. Insbesondere für PAK dürfte es zu Photoabbau und Metabolisierung kommen. Die berechneten Konzentrationen sind also prinzipiell überschätzt. Anzumerken ist, daß auf einer Altlast die schnell ausgasenden Stoffe aus der obersten Bodenschicht (1-2 cm) bereits weggegas sind und daher üblicherweise nicht in den Pflanzen auftauchen.

5.5 Bodenresuspension und anhaftende Bodenpartikel

Schadstoffe an Bodenpartikeln, die Pflanzenoberflächen anhaften, können ebenfalls in die Nahrungskette gelangen. Der Transferweg ist aus der Radioökologie bekannt (Li et al. 1994). Partikelgebunden deponierte Stoffe können in die pflanzliche Kutikula übergehen (Kaupp 1996). Bodenpartikel können durch zwei Mechanismen auf Blattoberflächen gelangen: durch Starkregenereignisse und Winderosion. Regentropfen lösen Partikel von der Bodenoberfläche und spritzen sie auf Blattflächen auf. Wind kann entweder Bodenpartikel mitnehmen, oder sie entlang der Bodenoberfläche bewegen, bis sie an Blattflächen haften bleiben. Andere Faktoren wie mechanisches Bodenaufwühlen (Pflügen, Eggen, Ernten) oder Bioturbation könnten ebenfalls die Menge Boden, die auf Pflanzen deponiert wird, beeinflussen. Eine Zusammenfassung von Bodenkonzentrationen auf Pflanzenoberflächen findet sich in Tab. 17. Gemessen wurden diese Bodenkonzentrationen durch Waschen der Pflanzen mit destilliertem Wasser und Eintrocknen des Rückstands.

Tabelle 17: Anhaftender Boden auf Pflanzenoberflächen (aus Li et al. 1994).

Pflanze	Bodenkonzentration [Mittelwert mg Boden/g Pflanze TG ± 95% Vertrauensintervall]	Anzahl der Experimente
Salat	260 ± 100	4
weiße Rüben	32 ± 11	4
Gras	18 ± 48	26
Tomaten	17	
Brokkoli	10 ± 8,1	4
Weizen	4,8	10
Sonnenblume	2,6 ± 0,9	10
Tabak	2,1 ± 0,6	12
Sojabohne	2,1	10
Mais	1,4	10
Kohl(kopf)	1,1 ± 1,1	4

Auffällig ist der hohe Wert für Salat (*Lactuca* sp.). Vermutlich spielt neben der geringen Größe des Salats (< 40 cm) und der Blattstruktur (bei Lollo Rosso: krause Oberfläche) auch die besondere Geometrie des Salatsprosses (Blattrosette,

Abwaschung immer ins Innere) eine Rolle. Bei langstieligem Blattansatz (z.B. Spinat) werden Partikel eher wieder abgewaschen, während bei stengelumfassendem Blattansatz (z.B. Mais) oder bei Rosetten (z.B. Salat) die Partikel ins Innere der Pflanze eingewaschen werden. Auch die Neigung der Blätter ist zu berücksichtigen.

Li et al. (1994) führten auch eigene Versuche mit Ackerbohnen (*Vicia faba* L.) und Weidelgras (*Lolium perenne* L.) durch. Standort war Seibersdorf in Österreich. Bohnenblätter enthielten bei der Ernte 9,51 mg Boden je g TG Pflanze, davon 32% durch Winderosion, 68% durch Regentropfen transportiert. Weidelgras enthielt 5,77 mg Boden je g TG Pflanze, davon 53% durch Winderosion und 47% durch Regentropfen aufgebracht. Dies zeigt, daß beide Wege etwa gleichermaßen relevant sind.

Paretzke und Garland zitierten weitere Untersuchungen. Demnach könnte Boden bei Wiesen bis zu 25 % (!) an der geernteten pflanzlichen Trockenmasse ausmachen, mit einem mittleren Wert von 1% bis 1,8 %, hauptsächlich unterhalb einer Höhe von 20 cm. Gemahlene Weizen- und Gerstenkörner enthielten etwa 0,1 % Boden, bezogen auf Trockengewicht. Vermutlich erfolgte die Verschmutzung beim Mähen und Dreschen.

Dreicer et al. (1984) untersuchten den Mechanismus Aufspritzen mit Regentropfen genauer. Dadurch gelangen Bodenpartikel bis zu 40 cm hoch, 80% finden sich allerdings unterhalb 20 cm Höhe. Die Autoren folgerten, daß dieser Mechanismus wichtig für Gras und viele Gemüsesorten ist, jedoch kaum relevant für hochwachsende Pflanzen wie Mais und andere Getreidearten. Besonders gut verlagert werden Partikel mit einem Durchmesser <125 µm. Vermutlich ist die Schadstoffkonzentration dieser Partikel höher als die des Gesamtbodens, der auch schwach sorbierendes Grobmaterial enthält.

Aus den Mengen anhaftender Partikel kann eine Nettotransferrate berechnet werden. Sei R = Masse Boden je Masse Pflanze, C_B die Konzentration im Boden und C₀ die Hintergrundkonzentration in der Pflanze, dann ist

$$TF_{\text{netto}} = \frac{R}{(1+R)} * \frac{C_B - C_0}{C_B}$$

Für $R < 2\%$ und $(C_B - C_0) / C_B > 0,98$, wie in dieser Untersuchung, folgt mit $<10\%$ Fehler:

$$TF_{\text{netto}} = R$$

Es lassen sich somit folgende Transferkoeffizienten ableiten (TF-Werte in der Einheit Pflanze FG zu Boden TG):

Pflanze	mittlerer TF [Pflanze FG zu Boden TG \pm 95% VI]
Salat <i>Lactuca</i> sp.	0,013 \pm 0,005
Rüben	0,0032 \pm 0,0011
Gras	0,0018 \pm 0,0048
Tomaten	0,0017
Brokkoli	0,0010 \pm 0,00081
Wiese (<i>Lolium</i>)	0,0058 bis 0,025 (max.)
Weizen (Stroh)	0,005
Getreide (Korn)	\leq 0,001
Kohl (Kopf), Soja	\leq 0,001

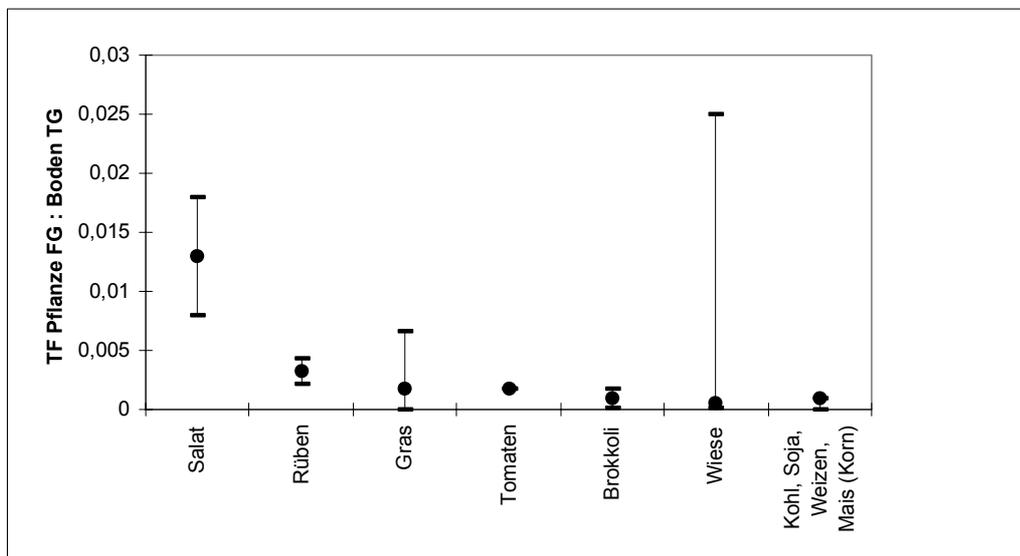


Abbildung 5: TF-Werte für Bodenresuspension mit 95%-Konfidenzintervall bzw. Maximalwerten.



Abbildung 6 und 7: Kopfsalat und Spinat nach jeweils dem gleichen Starkregenereignis am 11. Juni 1997 in Osnabrück-Schinkel. Es ist zu erkennen, daß Salat stärker verschmutzt ist.

6 Berechnung der Aufnahme aus belasteten Böden bei Luftbelastung

6.1 Hintergrundbelastung

Am Standort Waldfeucht wurden die Depositionsraten in modifizierten Bergerhoffgefäßen gemessen (Delschen et al. 1996). Daraus läßt sich bei Kenntnis der Standzeit und des Ertrags je Fläche die (partikelgebundene und nasse) Deposition auf Pflanzen abschätzen.

Meteorologische Parameter

Bei den Lysimeterversuchen wurden die Niederschläge und Temperaturen mit erfaßt, es können also spezifische Niederschläge für jede Anbauperiode eingegeben werden. In Tab. 18 sind die durchschnittlichen meteorologischen Daten während der jeweiligen Wachstumsperiode zusammengefaßt.

Tabelle 18: Meteorologische Daten Waldfeucht.

	Saat	Ernte	Dauer	Ertrag	Niederschlag	Temperatur
Grünkohl 1	20.7.91	6.11.91	109d	1,77 kg m ⁻²	1,2 mm/d	14,2 °C
Grünkohl 2	20.7.93	2.11.93	105d	"	2,9 mm/d	12,7 °C
Blattsalat	12.8.94	22.9.94	41d	2,15 kg m ⁻²	2,6 mm/d	15,7 °C
Spinat	8.4.92	26.5.92	48 d	1,5 kg m ⁻²	1,8 mm/d	13,6 °C
WWeizen	12.11.93	28.7.94	259 d	1 kg m ⁻²	1,8 mm/d	10,5 °C

Rechenbeispiel:

Die Deposition von Phenanthren in den Bergerhoffgefäßen betrug im Quartal 2/92 im Mittel 0,130 µg m⁻² d⁻¹. In 48 Tagen sind dies 6,24 µg m⁻². Der Ertrag (FG) bei Spinat ist etwa 1,5 kg m⁻², entsprechend einer Konzentration von 4,16 µg/kg FG (Meßwert 4,6-5 µg/kg).

Die Deposition betrug bei PHT im Mittel 0,125 µg m⁻² d⁻¹, bei FLT 0,112 µg m⁻² d⁻¹, bei BaP 0,03 µg m⁻² d⁻¹, bei PCB28 bis PCB101 0,002 µg m⁻² d⁻¹, bei PCB 138 bis PCB 180 0,005 µg m⁻² d⁻¹. Deposition je Quartal siehe Delschen et al. (1996), Tabelle 9.2.

Eine weitere Berechnung der Hintergrundbelastung wird mit dem Modell CemoS/PLANT durchgeführt, jeweils pflanzenspezifisch mit den während des Wachstums aktuellen meteorologischen Bedingungen und mit dem Standardszenario. Die Ergebnisse werden in Tabelle 19 mit den in Waldfeucht gemessenen Konzentrationen in den Kontrollpflanzen verglichen.

Tabelle 19: Konzentration in den Kontrollpflanzen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG].

Depos: aus Depositionsdaten berechnet, vgl. Text;

PLANT: mit Modell aus Luftkonzentrationen aus Tabelle 11 berechnet;

max: mit Modell aus Max-Luftkonzentrationen aus Tabelle 11 berechnet;

Standard: Rechnung mit Standardszenario CemoS (Trapp und Matthies 1996).

<i>Benzo(a)pyren</i>	Messung	Depos	PLANT	max
Spinat	<0,5	1,92	0,5	mal 4
Salat	0,17-0,28	0,76	2,14	
Grünkohl		1,23	1,75	
Grünkohl (2)	<0,5 - <5	2,1	1,75	
W.Weizen	1,8 - 1,9	7,77	1,36	
Standard			3,9	mal 4
<i>Fluoranthren</i>	Messung	Depos	PLANT	max
Spinat	2,0-2,94	2,56	max/2,5	3,6
Salat	4,3-5,0	2,3		4,1
Grünkohl	7,7-9,3	6,77		9,2
Grünkohl (2)	20,5-30,6	4,75		9,2
W.Weizen	38,5-62,7	35,4		14,1
Standard				12,1
<i>Phenanthren</i>	Messung	Depos	PLANT	max
Spinat	4,6-5	4,16	max/10	5
Salat	4,4-5,1	1,71		4,2
Grünkohl	40	8,0		14,6
W.Weizen	52 - 85	42,3		29,3
Standard				34
<i>PCB 28</i>	Messung	Depos	PLANT	
Spinat	<0,7	<0,03	0,005	
Salat	0,15-0,21	<0,02	0,004	
Grünkohl	<0,44	0,185	0,014	
W.Weizen	<1 - <2	<0,4	0,027	
Standard			0,023	

Fortsetzung Tabelle 19: Konzentration in den Kontrollpflanzen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG].

<i>PCB 52</i>	Messung	Depos	PLANT
Spinat	<0,8	<0,03	0,017
Salat	0,37-0,54	<0,02	0,02
Grünkohl	<0,44	<0,12	0,05
W.Weizen	<1 - <2	<0,4	0,05
Standard			0,09

<i>PCB 101</i>	Messung	Depos	PLANT
Spinat	<0,8	0,032	0,065
Salat	0,22-0,41	<0,02	0,06
Grünkohl	<0,44	<0,12	0,14
W.Weizen	0,7-1,44	<0,35	0,18
Standard			0,13

<i>PCB 138</i>	Messung	Depos	PLANT
Spinat	<0,8	0,224	0,09
Salat	0,1-0,3	<0,02	0,14
Grünkohl	<0,44	0,012	0,21
W.Weizen	<1,4	<0,35	0,29
Standard			0,28

<i>PCB 153</i>	Messung	Depos	PLANT
Spinat	<0,8	0,19	0,12
Salat	0,1-0,3	<0,02	0,16
Grünkohl	<0,44	0,02	0,26
W.Weizen	<1,4	<0,35	0,37
Standard			0,33

<i>PCB 180</i>	Messung	Depos	PLANT
Spinat	<0,8	0,19	0,04
Salat	0,1-0,3	<0,02	0,09
Grünkohl	<0,44	<0,012	0,1
W.Weizen	<1,4	<0,35	0,14
Standard			0,18

Diskussion

Berechnung aus der Deposition: Die Konzentrationen von Phenanthren und Fluoranthren in Kontrollpflanzen werden mit der Depositionsberechnung gut wiedergegeben. Benzo(a)pyren wird meist überschätzt. Bei den PCB unterschätzt die Berechnung via Deposition alle Nullwerte !

PLANT: Mit dem Modell Plant (Berechnung der Aufnahme über die Gas- und Partikelphase) wird die Konzentration von Phenanthren dann getroffen, wenn man eine (hohe) Luftbelastung von 50 ng/m^3 annimmt. Selbst dann sind die Nullwerte von Grünkohl und Weizen noch unterschätzt, analog bei Fluoranthren. Bei Benzo(a)pyren hingegen wird die Konzentration wiederum eher überschätzt. Bei den PCB werden PCB 101-180 in Salat recht akkurat vorhergesagt. PCB 28 und 52 werden unterschätzt. Angemerkt sei, daß die Luftkonzentrationen am Standort unbekannt sind. Vermutlich befindet sich ein starker Emittent von Phenanthren in der Nähe (Braunkohleverwertung ?).

Viele Meßergebnisse der anderen PAK sind unter der Bestimmungsgrenze. Auffällig ist, daß sich im Inneren der Kontrollmöhrenpflanzen Naphthalin findet.

Die Depositionsmessungen am Standort Waldfeucht erklären also die PAK-Konzentrationen in den Kontrollpflanzen recht gut, während die Aufnahme der PCB besser mit Hilfe von Luftkonzentrationen berechnet werden kann.

6.2 Transfer durch Translokation

Zum Abschätzen des Transfers durch Translokation werden Pflanzenkonzentrationen mit dem Modell CemoS/Plant berechnet. Der Netto-Transferfaktor wird ermittelt nach Abziehen der Konzentration bei reiner Luftbelastung. In der Rechnung wird (mangels Daten) kein Abbau berücksichtigt.

Bedeutenden Einfluß auf die Aufnahme von Schadstoffen mit dem Bodenwasser hat der darin gelöste Anteil. Dieser wiederum hängt vom Sorptionskoeffizienten K_d ab und damit vom organischen Kohlenstoffgehalt OC und der Sorption an den OC, ausgedrückt durch den K_{oc} . Der in der Simulation verwendete OC ist der des Lößbodens in Waldfeucht. Der K_{oc} kann auf verschiedene Weise abgeschätzt werden. Vergleichsweise hohe Werte für den K_{oc} ergibt die Abschätzfunktion von Karickhoff

(1981), niedrige K_{oc} -Werte und damit höhere Translokation ergibt die Abschätzfunktion von Schwarzenbach und Westall (1981).

Die Verlagerung innerhalb der Pflanze wird bestimmt durch die Konzentration im Xylem. Der Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor TSCF beschreibt das Konzentrationsverhältnis zwischen dem Wasser im Xylem und der Bodenlösung. Der TSCF wird üblicherweise nach Briggs et al. (1982) berechnet; höhere Werte für lipophile Stoffe ergibt die Abschätzfunktion nach Hsu et al. (1990). Insgesamt kann der berechnete Transferfaktor durch Verwendung verschiedener Abschätzgleichungen (TSCF, K_{oc}) und Eingabeparameter um bis zu 3 Größenordnungen variieren. Es werden - im Sinne einer Unsicherheitsanalyse - in der Tabelle 20 und 21 mittlere berechnete TF-Werte für Translokation (TF Trl), berechnet mit den Abschätzfunktion von Briggs und Karickhoff und maximale TF (TF max) angegeben.

PCB: Lediglich für PCB 28 und PCB 52 ist ein relevanter Transfer via Translokation denkbar (TF > 0,001), wenngleich unter normalen Umständen wenig wahrscheinlich. Bei höherchlorierten PCB ist aufgrund der starken Sorption an Humus der gelöste Anteil im Bodenwasser für eine effiziente Translokation zu gering. Zudem werden aufgenommene Moleküle in der Pflanze sofort sorbiert (noch in der Wurzel).

Tabelle 20: Berechnete Transferfaktoren der PCB für den Prozess Translokation.

<i>PCB 28</i>				
Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung	
Standard	1e-5	0,0023		
GRK	5e-6	0,001	0,0004	
KOS	1,3e-6	0,0003	0,0074	
SPI	1,7e-6	0,0004	0,012	
WWS	8e-6	0,0018	0,013	
<i>PCB 52</i>				
Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung	
Standard	7,5e-6	0,0019		
GRK	3,6e-6	0,0009	0,00074	
KOS	1e-6	0,00025	0,001	
SPI	1,4e-6	0,00034	0,009	
WWS	6,2e-6	0,0016	0,009	

Fortsetzung Tabelle 20: Berechnete Transferfaktoren der PCB für den Prozess Translokation.

PCB 101

Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung
Standard	4e-7	0,0003	
GRK	5e-7	0,0004	0,0006
KOS	2e-7	0,0001	0,011
SPI	3e-7	0,0002	0,011
WWS	6e-7	0,0004	0,0047

PCB 138

Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung
Standard	4e-8	6,6e-05	
GRK	8e-8	0,0001	0,00024
KOS	3e-8	4e-5	0,016
SPI	4e-8	8e-5	0,0053
WWS	8e-8	0,00015	0,012

PCB 153

Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung
Standard	2e-8	4,9e-05	
GRK	4e-8	9e-5	0,00006
KOS	2e-8	3e-5	0,013
SPI	4e-8	6e-5	0,003
WWS	6e-8	0,0001	0,008

PCB 180

Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung
Standard		7,9e-06	
GRK		1,6e-5	<BG
KOS		6e-6	0,015
SPI		1e-5	0,0033
WWS		2e-5	-0,00007

TF Trl: Transferfaktor durch Translokation, Abschätzfunktion Karickhoff und Briggs.
 TF max: maximaler Transferfaktor durch Translokation, Abschätzfunktion Schwarzenbach und Hsu.Rechnung jeweils mit dem Modell CemoS/PLANT.

Tabelle 21: Berechnete Transferfaktoren der PAK für den Prozess Translokation.

<i>Benzo (a) pyren</i>				
Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung	
Standard	2e-6	1,1e-3		
GRK	4e-6	2,1e-3	3-5,5e-4	
KOS	2e-6	0,8e-3	1,2e-3	
SPI	4e-6	1,4e-3	2,9e-3	
WWS	6e-6	2,4e-3	3,6e-4	
<i>Fluoranthren</i>				
Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung	
Standard	0,0003	0,023		
GRK	0,00035	0,026	1-7,5e-4	
KOS	0,0001	0,007	8,5e-4	
SPI	0,00017	0,012	0,003	
WWS	0,0008	0,034	-0,18e-3	
<i>Phenanthren</i>				
Pflanze	TF Trl	TFmax	Messung	
Standard	0,005	0,09		
GRK	0,0017	0,034	0,001	
KOS	0,00047	0,009	0,0012	
SPI	0,000644	0,013	0,0019	
WWS	0,0031	0,061	-0,12	

TF Trl: Transferfaktor durch Translokation, Abschätzfunktion Karickhoff und Briggs.
 TF max: maximaler Transferfaktor durch Translokation, Abschätzfunktion Schwarzenbach und Hsu.
 Rechnung mit Modell CemoS/PLANT.

PAK: Fluoranthren und Phenanthren werden dem Modell zufolge recht gut verlagert (insbesondere in Grünkohl und Winterweizen); für diese beiden Stoffe ist demzufolge Translokation ein wichtiger Transportweg. Bei den Meßwerten wird dies nicht deutlich, da am Standort die Deposition von Phenanthren aus der Luft starken Einfluß auf die Konzentrationen der Stoffe in Pflanzen hat.

Unter folgenden Bedingungen wird die Aufnahme in Wurzeln mit Bodenwasser und darauffolgende Translokation in Blätter stark erhöht:

- geringer organischer Kohlenstoffgehalt im Boden (z.B. humusarme, sorptions-schwache Sande)
- zu geringer Wurzelraum

- frisch eingebrachte Substanzen deren Sorptionsgleichgewicht mit dem Boden noch nicht erreicht ist
- bei der Aufbringung verbleiben Lösungsmittel und beeinflussen das Sorptionsgleichgewicht Boden / Bodenwasser.
- sonstige.

Dies könnte erklären, warum in vielen Laborversuchen eine effektive Aufnahme dieser lipophilen Stoffe mit dem Transpirationswasser gefunden wurde. Auf realen belasteten Böden sind diese Bedingungen meist nicht gegeben, und die Aufnahme gelöst im Bodenwasser ist gering.

6.3 Transport durch Resuspension von Bodenpartikeln

Die Rechenmethode ist einfach: Zum vorgegebenen Nullwert (Deposition aus der Luft, hier: Messung) wird zusätzlich der Transferfaktor mal der Bodenkonzentration addiert. Die Hintergrundkonzentrationswerte entsprechen denen der Kopfsalatkontrollpflanzen (Minimum).

Nimmt man einen TF-Wert von 0,01 (1% anhaftende Partikel), ergibt sich für PCBs in Waldfeucht eine starke Nettoaufnahme (bis zu 97,6 % stammen aus der Verschmutzung mit Bodenpartikeln), ebenfalls bei den PAK. Bei einem TF von 0,001 ist der Prozeß in der gleichen Größenordnung wie atmosphärische Deposition.

Tabelle 22: Anwendung der TF-Werte durch Resuspension von Böden auf die Lysimeterversuche in Waldfeucht.

	TF = 0 [Hintergrund]	TF = 0,01 [Resuspension]	Summe
<i>PCB 28</i>	150 ng/kg	10 000 ng/kg	10 150 ng/kg
<i>PCB 52</i>	370 ng/kg	20 000 ng/kg	20 370 ng/kg
<i>PCB 101</i>	220 ng/kg	5 000 ng/kg	5 220 ng/kg
<i>PCB 138</i>	100 ng/kg	2 000 ng/kg	2 100 ng/kg
<i>PCB 153</i>	90 ng/kg	1 000 ng/kg	1 090 ng/kg
<i>PCB 180</i>	30 ng/kg	500 ng/kg	530 ng/kg
<i>Summe 6PCB</i>	960 ng/kg	38 500 ng/kg	39 460 ng/kg
	2,4 %	97,6%	
<i>Phenanthren</i>	4,3 µg/kg (30%)	10 µg/kg (70%)	14,3 µg/kg
<i>Fluoranthen</i>	2,9 µg/kg (5,5%)	50 µg/kg (94,5%)	52,9 µg/kg
<i>Benzo(a)pyren</i>	2,14 µg/kg (6,6%)	30 µg/kg (93,4%)	32,14 µg/kg

6.4 Aufnahme nach Ausgasung

Die Ausgasung aus dem Boden ist stark abhängig von der Luftkonzentration C_A : Je niedriger die Luftkonzentration, desto höher der Konzentrationsgradient, desto höher der diffusive Stofffluß und damit der Transfer. Die maximale Ausgasung TF_{max} wird daher berechnet für $C_A=0$. Bei hohen Luftkonzentrationen kann es sogar zu einer Nettoeingasung kommen. Deshalb werden zusätzlich TF-Werte mit Luftkonzentrationen aus dem ländlichen Raum (Tabelle 11) berechnet, Angabe als TF_{calc} in Tabellen 23-25. Wachstum und Abbauvorgänge während der 250 Tage langen Vegetationsperiode müssen aus mathematischen Gründen unberücksichtigt bleiben. V.a. Stoffe mit hohem K_{oA} (PCB 180, BaP) erreichen selten den Gleichgewichtszustand, was hier vernachlässigt wird. Dadurch wird der Transfer mit dem Modell üblicherweise eher über- als unterschätzt (bis zu mehr als einer Größenordnung).

Tabelle 23: Transferfaktoren durch Ausgasung, Spinat.

	TF_{max} $C_A=0$	TF_{calc} $C_A = \text{Tab. 11}$	$TF_{exp.}$ alle Prozesse
PCB 28	0,036	0,036	0,012
PCB 52	0,036	0,036	0,009
PCB101	0,027	0,027	(0,01)
PCB138	0,012	0,009	(0,005)
PCB153	0,016	0,0084	(0,003)
PCB180	0,065	0,00045	(0,003)
<hr/>			
PHT	0,042	0,041	0,002
FLT	0,031	0,030	0,003
BaP	0,0015	0,000043	0,003

Experimentelle TF in Klammern sind nicht signifikant.

Tabelle 24: Transferfaktoren durch Ausgasung, Salat "Lollo Rosso".

	TFmax $C_A=0$	TF_calc $C_A = \text{Tab. 11}$	TF_experiment alle Prozesse
PCB 28	0,025	0,025	0,007
PCB 52	0,025	0,025	0,01
PCB101	0,02	0,02	0,01
PCB138	0,01	0,0085	0,016
PCB153	0,0135	0,008	0,013
PCB180	0,044	0,0008	0,015
PHT	0,03	0,03	0,0012
FLT	0,023	0,022	0,0009
BaP	0,0011	0,00013	0,0012

Experimentelle TF in Klammern sind nicht signifikant.

Tabelle 25: Transferfaktoren durch Ausgasung, Winterweizenstroh

	TFmax $C_A=0$	TF_calc $C_A = \text{Tab. 11}$	TF_experiment alle Prozesse
PCB 28	0,068	0,068	(0,013)
PCB 52	0,066	0,066	(0,009)
PCB101	0,047	0,044	(0,005)
PCB138	0,038	0,0067	0,012
PCB153	0,08	0,00021	0,008
PCB180	0,64	0,00005	(-0,00007)
PHT	0,03	0,03	(-0,012)
FLT	0,053	0,049	(-0,0019)
BaP	0,014	0,3e-6	(0,00036)

6.4.1 Bemerkungen zum Transferpfad Ausgasung

Für den Transferpfad Ausgasung gibt es deutliche Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Transfer. Das Modellergebnis scheint in den Fällen, in denen Ausgasung zu relevantem Transfer führt, um bis zu Faktor 10 zu hoch (das exakte Ergebnis könnte gefittet werden, dies ist jedoch nicht das Ziel der Bemühungen. Vielmehr sollte die Signifikanz dieses Transportweges untersucht werden).

Prinzipiell können die gefundenen Konzentrationen in Salat, Spinat und auch in Weizenstroh durch Ausgasung verursacht werden. Für Grünkohl und Weizenkorn sollte die Ausgasung keine Rolle spielen. Wichtig bei der Rechnung ist das Konzentrationsverhältnis Boden zu Luft. Die aufgrund der atmosphärischen Belastung hervorgerufene Konzentration in Blättern scheint für PCB 28 und PCB 53 unter- und für BaP überschätzt (ca. 3 µg/kg FG; Meßwert Salat: nur 0,22 µg/kg FG).

Bei der Berechnung von Phenanthren-Konzentrationen wurde die Hintergrundbelastung für Spinat und Lollo Rosso unterschätzt, daher weichen die Netto-TF-Werte ab. Anders bei Weizenstroh: C (berechnet) = 78 µg/kg FG, C (Messung, Weizenstroh) = 45 µg/kg FG. Bei den PAK gibt es größere Unsicherheiten als bei den PCB - allerdings auch bei den Meßwerten.

Die Spinat-Meßwerte liegen meist etwas höher als die für Pflücksalat Lollo Rosso. Eine Begründung hierfür ist der höhere Fettgehalt von Spinat (0,3 % gegenüber 0,2 %). Zudem wächst Spinat etwas näher am Boden (zumindest im Bestand).

Aufgrund seiner sehr langen Standzeit (250 Tage) könnte Winterweizenstroh auch PCB 180 akkumulieren, doch überwiegt im vorliegenden Fall offenbar die Deposition aus der Luft, ebenso bei den PAK.



7 Transferwerte Boden - Pflanze

7.1 Darstellung der Ergebnisse bezogen auf Trockengewicht Pflanzen

Die Transferfaktoren bei der Risikoanalyse werden nicht einheitlich auf Frischgewicht oder Trockengewicht der Pflanzen bezogen. Die Modellergebnisse wurden allesamt für Frischgewicht berechnet. Es gibt meßtechnische Gründe für den Bezug auf Trockenmasse. Zum Vergleich mit anderen Studien werden hier sämtliche Transferfaktoren umgerechnet auf Trockengewicht. Verwendet werden die von Delschen et al. (1996) bestimmten Trockengewichtsanteile, dargestellt in Tabelle 4. Die Umrechnung erfolgt durch einen Faktor:

$$C_{P,TG} = FG / TG * C_{P,FG} \quad , \text{ analog:}$$

$$TF_{P,TG} = FG / TG * TF_{P,FG}$$

mit FG: Frischgewicht, TG: Trockengewicht, TF: Transferfaktor.

Tabelle 26: Umrechnung der aus experimentellen Daten gewonnenen Transferfaktoren auf Trockengewicht Pflanze, PAK; **fett**: signifikante Korrelation.

Pflanze	TG/FG	TF _{P,FG}	TF _{P,TG}
<i>Benzo(a)pyren</i>			
Spinat	8%	0,003	0,037
Grünkohl 2	14%	0,0003	0,002
Salat	5,4%	0,0012	0,022
Möhren	10,3%	0,0005	0,005
W. stroh	96,3%	0,0004	0,0004
Kartoffelschale	15,1%	0,002	0,013
<i>Fluoranthren</i>			
Grünkohl	13,7%	0,0001	0,00071
Grünkohl 2	14%	0,0008	0,0054
Spinat	8%	0,003	0,0375
Salat	5,4%	0,00085	0,016
Möhren	10,3%	0,0005	0,0048
W.stroh	96,3%	-0,002	-0,002
Kartoffelschale	15,1%	0,0008	0,0053

Fortsetzung Tabelle 26: Umrechnung der aus experimentellen Daten gewonnenen Transferfaktoren auf Trockengewicht Pflanze, PAK; fett: signifikante Korrelation.

Pflanze	TG/FG	TF _{P, FG}	TF _{P, TG}
<i>Phenanthren</i>			
Grünkohl	13,7%	0,001	0,0073
Spinat	8%	0,002	0,025
Salat	5,4%	0,0012	0,023
Möhren	10,4%	0,005	0,047
W.stroh	96,3%	-0,01	-0,01
Kartoffelschale	15,1%	0,00047	0,0031

Tabelle 27: Umrechnung der aus experimentellen Daten gewonnenen Transferfaktoren auf Trockengewicht Pflanze, PCB; fett: signifikante Korrelation.

Pflanze	TG/FG	TF _{P, FG}	TF _{P, TG}
<i>PCB 28</i>			
Spinat	8%	0,012	0,15
Salat	5,4%	0,007	0,13
Möhren	10,3%	0,0065	0,063
Kartoffel	18,2%	0,0086	0,047
Grünkohl	13,7%	0,0004	0,003
W.stroh	96,3%	0,013	0,014
<i>PCB 52</i>			
Spinat	8%	0,0087	0,1
Salat	5,4%	0,01	0,18
Möhren	10,3%	0,006	0,06
Kartoffel	18,2%	0,005	0,028
Grünkohl	13,7%	0,0007	0,005
W.stroh	96,3%	0,009	0,009
<i>PCB 101</i>			
Spinat	8%	0,011	0,14
Salat	5,4%	0,011	0,2
Möhren	10,3%	0,001	0,01
Kartoffel	18,2%	0,0007	0,004
Grünkohl	13,7%	0,0006	0,0044
W.stroh	96,3%	0,005	0,005
<i>PCB 138</i>			
Spinat	8%	0,005	0,063
Salat	5,4%	0,016	0,3
Möhren	10,3%	0,00056	0,0056
Kartoffel	18,2%	0,0005	0,003
Grünkohl	13,7%	0,0002	0,0015
W.stroh	96,3%	0,01	0,01

Fortsetzung Tabelle 27: Umrechnung der aus experimentellen Daten gewonnenen Transferfaktoren auf Trockengewicht Pflanze, PCB; fett: signifikante Korrelation.

Pflanze	TG/FG	TF _{P, FG}	TF _{P, TG}
<i>PCB 153</i>			
Spinat	8%	0,003	0,038
Salat	5,4%	0,013	0,24
W.stroh	96,3%	0,008	0,008
<i>PCB 180</i>			
Spinat	8%	0,0033	0,04
Salat	5,4%	0,015	0,28
W.stroh	96,3%	-0,00007	-0,00007

7.2 Anteile der Pfade Translokation, Ausgasung und Bodenresuspension am Gesamttransfer

Aus dem Vergleich der Modellrechnung mit den experimentellen Ergebnissen können Hinweise gewonnen werden, auf welchem Weg die Stoffe in Pflanzen übergehen. Dabei hängt die Bedeutung der einzelnen Transferpfade sowohl von den Substanzeigenschaften wie auch von den Spezifika der Pflanzen ab. In Tabelle 28 sind die Transferfaktoren (bezogen auf TG Pflanze) zusammengestellt. TF exp. ist der statistisch aus den experimentellen Werten gewonnene Transferfaktor, TF Trl ist der berechnete Transferfaktor für Translokation, TF Ausgasung der berechnete TF für Ausgasung und TF Resup der berechnete TF für Bodenresuspension.

Tabelle 28: Berechnete und experimentelle Transferfaktoren im Vergleich (bezogen auf Trockengewicht Pflanze).

Pflanze	TF exp.	TF Trl	TF Ausgasung	TFResusp.
<i>PCB 28</i>				
Spinat	0,15	2,1e-5	0,45	n.d.
Salat	0,13	2,4e-5	0,46	0,26
Grünkohl	0,003	3,6e-5	0,0	0,0011
Stroh	(0,0135)	8e-6	0,07	0,0048

Fortsetzung Tabelle 28: Berechnete und experimentelle Transferfaktoren im Vergleich (bezogen auf Trockengewicht Pflanze).

Pflanze	TF exp.	TF Trl	TF Ausgasung	TFResusp.
<i>PCB 52</i>				
Spinat	0,1	1,75e-5	0,45	n.d.
Salat	0,18	1,8e-5	0,46	0,26
Grünkohl	(0,005)	2,6e-5	0,0	0,0011
Stroh	(0,009)	6,4e-6	0,07	0,0048
<i>PCB 101</i>				
Spinat	0,14	3,75e-6	0,34	n.d.
Salat	0,2	3,7e-6	0,25	0,26
Grünkohl	(0,0044)	3,65e-6	0,0	0,0011
Stroh	(0,005)	6e-7	0,046	0,0048
<i>PCB 138</i>				
Spinat	(0,063)	5e-7	0,11	n.d.
Salat	0,3	5,5e-7	0,16	0,26
Grünkohl	(0,0015)	5,8e-7	0,0	0,0011
Stroh	0,01	8e-8	0,007	0,0048
<i>PCB 153</i>				
Spinat	(0,0375)	5e-7	0,1	n.d.
Salat	0,24	3,7e-7	0,15	0,26
Grünkohl	n.d.	2,9e-7	0,0	0,0011
Stroh	0,008	6e-8	0,00022	0,0048
<i>PCB 180</i>				
Spinat	(0,04)	<1e-7	0,006	n.d.
Salat	0,28	<1e-7	0,01	0,26
Grünkohl	n.d.	<1e-7	0,0	0,0011
Stroh	(-0,00007)	<1e-7	5e-5	0,0048

in Klammern: nicht signifikant n.d. = no data

Fortsetzung Tabelle 28: Berechnete und experimentelle Transferfaktoren im Vergleich bezogen auf Trockengewicht Pflanze).

Pflanze	TF exp.	TF Trl	TF Ausgasung	TFResusp.
<i>Benzo(a)pyren</i>				
Spinat	0,037	5e-5	0,0005	n.d.
Grünkohl2	(0,002)	3e-5	0,0	0,0011
Salat	0,022	3,7e-5	0,002	0,26
Stroh	(0,0004)	6,2e-6	0,3e-6	0,0048
<i>Fluoranthren</i>				
Grünkohl	(0,00071)	0,0026	0,0	0,0011
Grünkohl 2	(0,0054)	0,0026	0,0	0,0011
Spinat	0,0375	0,0021	0,38	n.d.
Salat	0,016	0,0019	0,4	0,26
Stroh	(-0,002)	0,00083	0,05	0,0048
<i>Phenanthren</i>				
Grünkohl	(0,0073)	0,012	0,0	0,0011
Spinat	0,025	0,008	0,5	0,0011
Salat	0,023	0,009	0,55	0,26
Stroh	(-0,01)	0,0032	0,032	0,0048

Experimentelle TF in Klammern sind nicht signifikant.
TFResusp. Grünkohl: Wert für Kohlkopf (Tab. 17).

Aus dem Zusammenspiel der Prozesse

- Aufnahme gelöst (Translokation)
- Aufnahme aus der Gasphase (Ausgasung und Deposition)
- Aufnahme aus der Partikelphase (Bodenresuspension)

ergibt sich der Gesamttransferfaktor.

Leider können die Prozesse nicht einfach addiert werden, denn:

Gelangt ein Molekül mit dem Transpirationsstrom in ein Blatt, kann es von dort ausgasen. Ist jedoch die Luftkonzentration über dem Gleichgewichtswert, z.B. aufgrund von Ausgasung aus dem Boden, kommt es zu einer Nettoeingasung. Dann ist die Translokation weitgehend bedeutungslos.

Gelangt ein Molekül mit einem Bodenpartikel auf ein Blatt, kann das Molekül auf dem Partikel verbleiben und dann abgewaschen werden (oder auch nicht), aus dem

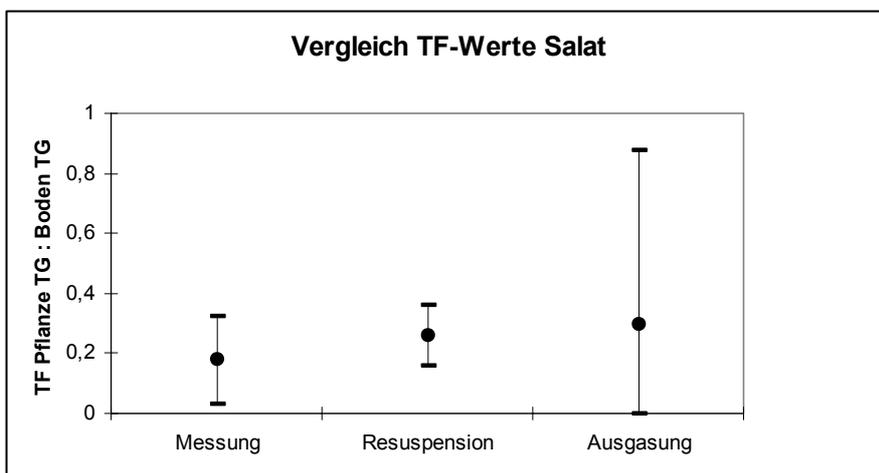
Partikel in die Gasphase übergehen und verdampfen oder aus dem Partikel in die Kutikula übergehen und dort verbleiben (oder auch nicht).

Der Übergang vom Partikel in die Gasphase oder in die Kutikula wird vom K_{OA} bestimmt: Bei niedrigem K_{OA} erfolgt eher Weggasen, bei hohem K_{OA} ein Übergang in die Kutikula.

Für leichter flüchtige Stoffe kann deshalb nicht zwischen Gasphasentransport (Ausgasung) und Partikeltransport (Bodenresuspension) unterschieden werden, da nach dem Aufspritzen Stoffe wieder weggasen, wenn die Gasphase unbelastet ist. Am wahrscheinlichsten ist ein Aufspritzen von Bodenpartikeln bei Jungpflanzen. Erfolgt die Kontamination durch anhaftende Bodenpartikel jedoch kurz vor der Ernte, dann ist anzunehmen, daß bei der Ernte weniger Stoffanteil verflüchtigt ist.

Das genaue Zusammenspiel der Prozesse ist also nur tendenziell vorhersagbar, ansonsten stark vom Einzelfall abhängig. Zudem sind die Transferwerte Resuspension und Ausgasung in der gleichen Größenordnung und treffen gleichermaßen bodennahe Pflanzen (Abb. 8). Im Modell wird die Ausgasung zudem überschätzt.

Abbildung 8: Größenordnung der TF-Werte bei Salatpflanzen, Summe PCB.



Es lassen sich dennoch folgende Unterschiede feststellen:

Transfer über die Gasphase wirkt vorzugsweise auf die untersten Blätter (evtl. solche, die auf dem Boden aufliegen).

Transfer durch anhaftende Bodenpartikel erfolgt vorzugsweise bei Blättern < 40 cm und führt auch bei schwerflüchtigen und nahezu unlöslichen Substanzen zu einem nennenswerten Transfer. Relevante Translokation erfolgt für PHT und FLT.

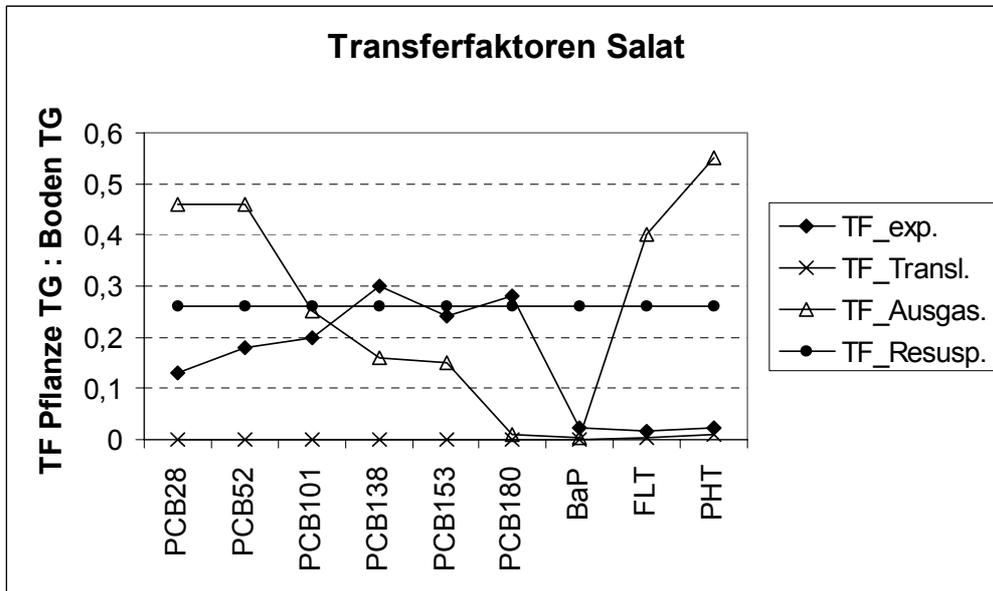


Abbildung 9: Grafische Darstellung errechneter und gemessener TF-Werte Salat, bezogen auf Trockengewicht Pflanze.

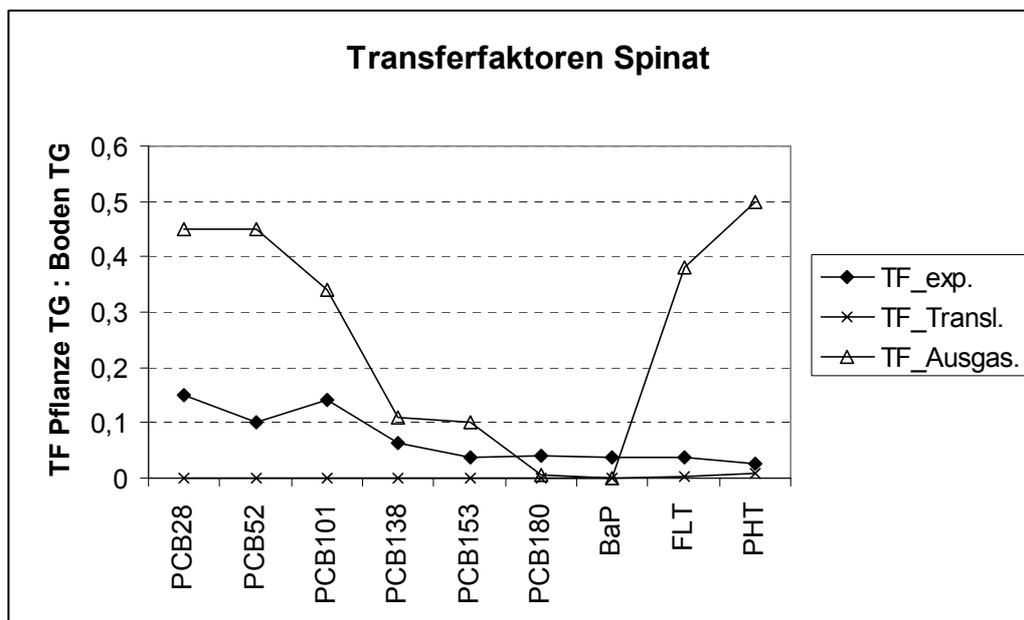


Abbildung 10: Grafische Darstellung errechneter und gemessener TF-Werte Spinat, bezogen auf Trockengewicht Pflanze.

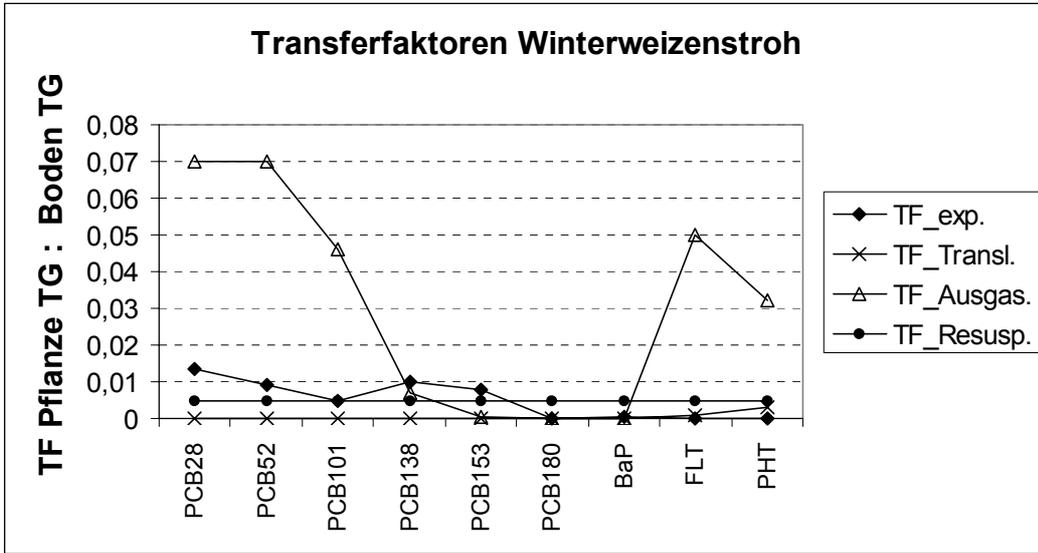


Abbildung 11: Grafische Darstellung errechneter und gemessener TF-Werte Winterweizenstroh, bezogen auf Trockengewicht Pflanze.

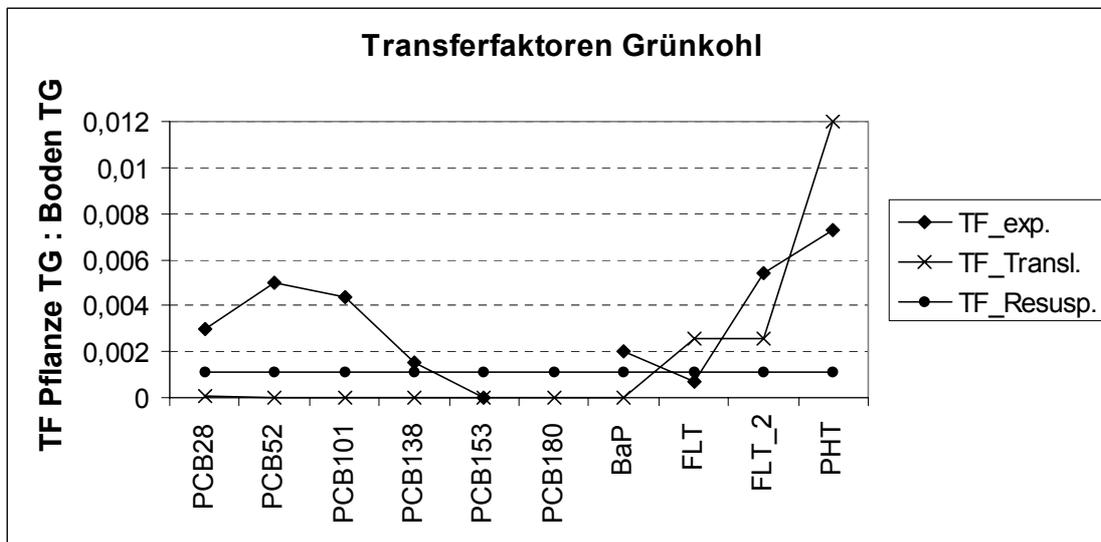


Abbildung 12: Grafische Darstellung errechneter und gemessener TF-Werte Grünkohl, bezogen auf Trockengewicht Pflanze.

Bei Salat (Abb. 9) läßt sich der Transfer Boden-Pflanze gut mit der Verschmutzung durch Bodenpartikel erklären: Nicht nur sind die Absolutwerte in guter Übereinstimmung, auch nehmen die TF-Werte mit zunehmender Schwerflüchtigkeit zu, wie das bei diesem Transferpfad zu erwarten ist.

Bei Spinat (Abb. 10) ist vermutlich Ausgasung der entscheidende Pfad, die Tendenz der Meßwerte zu PCB (Zunahme mit zunehmender Flüchtigkeit) deutet dies zumindest an. Zusätzlich scheint ein Transfer durch anhaftende Bodenpartikel zu wirken, der aber nur zu TF-Werten $< 0,05$ führt.

Beim Winterweizenstroh (Abb. 11) ist das Ergebnis nicht eindeutig. Einige PCB werden vermutlich durch Ausgasung und/oder Verschmutzung transportiert, Phenanthren und Fluoranthen zusätzlich durch (geringe) Translokation.

Für Grünkohl (Abb. 12) lassen sich fast keine signifikanten Beziehungen zwischen gemessenen Boden- und Pflanzenkonzentrationen finden. Beim Grünkohl dürfte vorwiegend Deposition aus der Luft stattfinden. Die gefundenen Transferfaktoren sind gering und lassen sich für Phenanthren und Fluoranthen am ehesten durch Translokation (PHT, FLT) erklären.

Wenn die Prozesse „Ausgasung“ und „Bodenanhaftung“ weitgehend ausgeschlossen werden können, wie bei Grünkohl und Weizenkörnern, dann ist der Nettotransfer der PCB und PAK aus dem Boden gering ($< 0,01$ bezogen auf Trockengewicht). Bei Spinat und Salat liegen die Transferfaktoren höher, meist über $0,05$ und bis zu $0,3$ (bezogen auf Trockengewicht). Der Transfer erfolgt durch eine Kombination von Ausgasung und Verschmutzung, Translokation spielt selbst bei Annahme ungünstiger Faktoren keine Rolle.

In nahezu allen Fällen liegen die Transferfaktoren der PAK unter denen der PCB. Dies kann nicht allein durch unterschiedliche Transportraten erklärt werden. Höchstwahrscheinlich macht sich hier die Photolabilität der PAK bemerkbar: auf den Blättern findet Photoabbau statt. Edwards (1986) fand zudem starke Metabolisierung von Anthracen (ein drei-Ring-PAK, sehr ähnlich zu PHT) in Buschbohnen. Demgegen-

über fanden Trapp et al. (1990) bei 2,2',4,4',6-Pentachlorbiphenyl nur geringen Ab- und Umbau.

Diskussion

Delschen et al. (1996) diskutieren ihre Ergebnisse hinsichtlich der Aufnahmewege in Pflanzen. Dort werden weitergehende, bislang nicht im Detail veröffentlichte Untersuchungen erwähnt. Für Spinat und Blattsalat wird dabei ein Transfer mittels anhaftender Bodenpartikel vermutet. Auch Möhrenlaub zeigt eine vergleichsweise hohe Anreicherung von Benzo(a)pyren, eventuell aber aufgrund anderer Prozesse. Für die PCB-Aufnahme in Möhren wird systemischer Transport nicht ausgeschlossen. Für die niedrigchlorierten PCB weisen jedoch Versuche, bei denen gefilterte Luft über den Boden geleitet wird, auf Ausgasung als relevanten Transportweg hin.

Zusammenfassung Transferpfade

1) Aufnahme mit dem Bodenwasser in die Wurzeln der Pflanze und Verlagerung

Dieser Weg scheint für Phenanthren und Fluoranthen von hoher Bedeutung, u.U. auch für PCB 28 und PCB 52, für die anderen untersuchten Substanzen kann er weitgehend ausgeschlossen werden bzw. ist dieser Weg von geringer Bedeutung. Extraprozesse wie die von Zucchini bekannte Mobilisierung lipophiler Stoffen sind allerdings nicht auszuschließen (vgl. Hülster und Marschner 1995).

2) Diffusion / Ausgasung

Dieser Weg scheint für viele Stoffe bedeutend, betrifft aber vermutlich nur Pflanzenteile < 5 cm über dem Boden, kann dort jedoch zu hohen Konzentrationen führen. Auch die Aufnahme in Schalen und Wurzelrinden unterirdisch wachsender Pflanzenteile erfolgt nach dem gleichen Prinzip.

3) Anhaften von Bodenpartikeln

Dieser Weg ist abhängig von Anbaumethode, Boden und Wetter. Für die schwerflüchtigen PCB und PAK ist er vermutlich der wichtigste Transferpfad. Er ergibt einen weitgehend einheitlichen, stoffunabhängigen Transferfaktor, je nach anhaftender Menge Boden. Betroffen sind hauptsächlich Pflanzenteile < 20 cm.

Zu erwähnen ist, daß spezielle Anbaumethoden wie Folientunnel, Anbau unter Glas und unter Vlies wahrscheinlich zu einem verstärkten Einfluß der Ausgasung führen, Bodenresuspension aber vermindern.

7.3 Transfer bei Erreichen der Vorsorgewerte

Es werden die Konzentrationen in Pflanzen berechnet, die sich ergeben, wenn der Boden Konzentrationen am Vorsorgewert aufweist (Cneu), wobei Nullwerte (CP0) und Transferfaktoren (TFMess) von Waldfeucht übernommen werden. Der Vorsorgewerte für die Konzentration von BaP liegt bei 1 mg/kg TG (Humusgehalt > 8%) bzw. 0,3 mg/kg TG (Humusgehalt < 8%). Dieser Wert wird auch für Fluoranthren und Phenantren eingesetzt.

Tabelle 29a: Phenanthrenkonzentrationen in Pflanzen bei 1 mg/kg im Boden; (Konzentrationen in Pflanzen bezogen auf Frischgewicht).

<i>Phenanthren</i>				
	TFMess [FG:TG]	CP0 [µg/kg FG] (CB = 0)	Cneu [µg/kg FG] (CB=1 mg/kg TG)	(Cneu-CP0)/CP0 [%]
Spinat	0,002	4,8	6,8	42%
Salat	0,0013	4,7	6,0	28%
Grünkohl	0,001	40	41	2,5%
Möhren	0,005	0,8	5,8	725%
Weizenstroh	<0,001	70	<71	1,5%
Weizenkorn	<0,001	3,2	<4,2	<32%

CP0: Konzentration in Kontrollpflanzen, also bei Konzentration im Boden = 0 mg/kg.
Cneu: Konzentration in Pflanzen bei Konzentration im Boden = 1 mg/kg.

Bei Phenanthren sind die Hintergrundwerte bereits hoch. Durch eine Bodenkonzentration von 1 mg/kg würde sich die aufgenommene Dosis dennoch v.a. bei unterirdischen Ernteprodukten (Karotten, Kartoffeln) gegenüber einem unbelasteten Boden erhöhen. Hohe Konzentrationen in Pflanzen (Grünkohl, Weizenstroh) stammen in Waldfeucht allerdings nicht aus dem Boden, sondern aus der Deposition luftgetragenen Phenanthrens.

Tabelle 29b: Fluoranthenkonzentrationen in Pflanzen bei 1 mg/kg im Boden; (Konzentrationen in Pflanzen bezogen auf Frischgewicht).

<i>Fluoranthen</i>				
	TFMess [FG:TG]	CP0 [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] (CB = 0)	Cneu [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] (CB=1 mg/kg TG)	(Cneu-CP0)/CP0 [%]
Spinat	0,003	2,48	5,48	220%
Salat	0,00085	4,7	5,55	18%
Grünkohl	0,0008	8,5	9,3	8%
Möhren	0,005	<0,5	+ 5	
Weizenstroh	<0,001	50	<51	<2%

CP0: Konzentration in Kontrollpflanzen, also bei Konzentration im Boden = 0 mg/kg.
Cneu: Konzentration in Pflanzen bei Konzentration im Boden = 1 mg/kg.

Bei Fluoranthen werden - wie bei Phenanthren - hohe Konzentrationen in Pflanzen überwiegend durch Luftbelastung hervorgerufen.

Tabelle 29c: Benzo(a)pyrenkonzentrationen in Pflanzen bei Erreichen des Vorsorgewertes von 1 mg/kg TG im Boden; (Konzentrationen in Pflanzen bezogen auf Frischgewicht).

<i>Benzo(a)pyren</i>				
	TFMess [FG:TG]	CP0 [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] (CB = 0)	Cneu [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] (CB=1 mg/kg TG)	(Cneu-CP0)/CP0 [%]
Spinat	0,003	0,25	3,25	1300%
Salat	0,0012	0,225	1,425	633%
Grünkohl	0,0003	<0,5 bis < 5	+0,3	
Möhren	0,0005	<0,25	0,75	200%
Weizenstroh	0,00036	1,8	2,16	20%

CP0: Konzentration in Kontrollpflanzen, also bei Konzentration im Boden = 0 mg/kg.
Cneu: Konzentration in Pflanzen bei Konzentration im Boden = 1 mg/kg.

Bei Benzo(a)pyren ist die Luftbelastung am Standort Waldfeucht geringer. Durch die Belastung des Bodens mit 1 mg BaP /kg TG kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Konzentrationen in Blatt- und Wurzelgemüse. Allerdings ist auch hier Weizenstroh bereits durch die Hintergrund-Luftbelastung schon stark belastet.

Tabelle 29d: PCB-Konzentrationen in Pflanzen bei Erreichen des Vorsorgewertes im Boden; (Konzentrationen in Pflanzen bezogen auf Frischgewicht).

$\Sigma 6\text{PCB}$	TFMess [FG: TG]	CP0 [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] (CB = 0)	Cneu [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] (CB=1 mg/kg TG)	(Cneu-CP0)/CP0 [%]
Spinat	0,01	<0,7*6	+ 1	
Salat	0,012	1,4	+ 1,2	186%
Grünkohl	0,0003	<0,44*6	+ 0,03	
Möhren	0,003	<1*6	+ 0,3	
Weizenstroh	0,008	<1*6	+ 0,8	

CP0: Konzentration in Kontrollpflanzen, also bei Konzentration im Boden = 0 mg/kg.

Cneu: Konzentration in Pflanzen bei Konzentration im Boden = 1 mg/kg.

TFMess: Mittelwert der 6 Kongenere

Eine PCB-Bodenkonzentration von 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TG (Summe aller 6), wie es dem Vorsorgewert entspricht (Bachmann et al. 1997), führt bei den Salatpflanzen zu einer Erhöhung der Konzentration gegenüber einem unbelasteten Boden um 1,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG. Dies ist etwa eine Verdopplung. Bei den anderen Pflanzen liegt die PCB-Konzentration der Kontrollpflanzen (ohne meßbare PCB-Konzentration im Boden) unter der Nachweisgrenze.

Zu beachten ist, daß für einige Pflanzen der Transfer für die niedrigchlorierten PCB höher ist, ebenso wie die Konzentration im Boden, so daß die Erhöhung etwa bei Möhren und Spinat deutlicher ausfallen könnte.

Häufig wird als duldbarer Richtwert für die Konzentration von Benzo(a)pyren in Nahrungspflanzen ein Gehalt von 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG genannt (z.B. Fritz 1983). In Tabelle 30 sind die Konzentrationen im Boden dargestellt, die zu dieser Konzentration in Pflanzen führen.

Tabelle 30: Benzo(a)pyren-Konzentrationen im Boden (CB), die zu einer Konzentration in Pflanzen von 1 µg/kg FG führen.

<i>Benzo(a)pyren</i>			
	TFMess [FG:TG]	CB [mg/kg TG] ohne	CB [mg/kg TG] mit Hintergrundbelastung der Luft
Spinat	0,003	0,33	0,25
Salat	0,0012	0,83	0,65
Grünkohl	0,0003	3,3	1,67 (*)
Möhren	0,0005	2,0	1,5 (**)
Weizenstroh	0,00036	2,8	(***)

(*) abhängig von der Hintergrundkonzentration; hier: 0,5 mg/kg FG.

(**) abhängig von der Hintergrundkonzentration; hier: 0,25 mg/kg FG.

(***) Hintergrundkonzentration bereits > 1 µg/kg FG.

Die Vorsorgewerte werden auf den Humusgehalt der Böden bezogen. Liegt dieser unter 8%, werden geringere Vorsorgewerte vorgegeben (Bachmann et al. 1997). Die Wirkung des Humus bzw. des organischen Kohlenstoffgehalts im Boden (und damit der Stärke der Sorption der Stoffe an den Boden) ist abhängig vom Transferweg: Bei der Translokation mit dem aufgenommenen Bodenwasser und bei der Ausgasung mit anschließendem Übergang in Blätter sollte eine Reduktion des Transfers mit zunehmendem Humusgehalt feststellbar sein, nicht jedoch beim Transport mit resuspendierten Bodenpartikeln. In Tabelle 30 wurden die jeweils höheren Vorsorgewerte eingesetzt.

7.4 Matrix „Pflanze - Transferpfad“ für PAK und PCB

Pflanze	Translokation	Ausgasung	Verschmutzung mit Boden
<i>Cucurbitaceae</i> sp.	+	o-	+
<i>Lactuca</i> sp.	o	+	+
Spinat	o	+	+
Weizen (Korn)	o	-	+ (1)
Getreide	o	-	+ (1)
Gras	o	+	+
Grünkohl	o	-	+
Baumobst	-	-	- (2)
Strauchobst	-	-	- (3)
Kartoffel	-	+	+
Möhren	-	+	+

+ wichtiger Transferpfad für Summe PCB, Summe PAK

o Transfer möglich, aber unbedeutend

- Transfer sehr gering

(1) Staub bei Ernte; (2) Ausnahme Fallobst; (3) bei Erdbeeren Verschmutzung möglich

Von den untersuchten Stoffen weisen Phenantren und Fluoranthren die höchste Translokation auf.

Die in dieser Matrix dargestellten Transferwege für lipophile PAK und PCB sind entweder in dieser Studie oder durch andere experimentelle Arbeiten abgesichert. Es wird nun versucht, daraus allgemein gültige Regeln für die Aufnahme abzuleiten, auch für bislang nicht untersuchte Pflanzen. Die Gültigkeit müßte allerdings experimentell geprüft werden.

Pflanzenspezifische Aufnahme lipophiler Schadstoffe

Starke Aufnahme aus der Luft (Ferntransport)

allgemein: lang stehende Pflanzen mit großer Oberfläche

Grünkohl (steht im Winter, Struktur der Oberfläche)

Nadelbäume (lange Wachstumszeiten der Nadeln)

Winterweizenstroh (steht im Winter, lange Wachstumszeit)

Mais zu Silagezwecken (Partikel werden in die Blattspreite eingewaschen)

Starke Aufnahme durch Ausgasung aus dem Boden

allgemein: nahe am Boden wachsende Ernteprodukte (< 5 cm) mit hoher Oberfläche;

Spinat, Salat, Feldsalat, Petersilie, Endivie, Chicorée

bei Wurzelgemüse und Kartoffeln: starke Aufnahme in die Schale möglich

bei Wiesen: nicht sicher

Starke Verschmutzung durch Bodenpartikel

allgemein: niedrig wachsende Ernteprodukte (< 40 cm); stengelumfassender Blattansatz oder Rosette; auf den Boden aufliegende Pflanzenteile; im Boden wachsende Pflanzenteile

Salat, Feldsalat, Endivie, Chicorée

möglich auch bei Wurzelgemüse, Kartoffeln, Rüben, Rettich, Radieschen, Gurken, bestimmten Kohllarten, Sellerie, Tomaten (wenn herabhängend).

Verschmutzung bei Ernte möglich:

Getreide, Fallobst

Bei Wiesen und Viehweiden: direkte Aufnahme bei Fraß möglich

Starke Aufnahme aus dem Bodenwasser

bekannt: Zucchini mobilisieren lipophile Stoffe durch Exsudate.

Weitere Nutzpflanzen, die Wurzelexsudate aussondern, sind Raps und Sonnenblumen
Zur Mobilisierung von lipophilen Stoffen ist bei diesen nichts bekannt.

Geringer Transfer

(soweit bekannt): Bohnen, Erbsen, Linsen, Getreidekörner, Nüsse, Früchte, Blumenkohl, Artischocke, Baum- und Strauchobst, Wein, Hopfen

7.5 Offene Fragen und weiterer Forschungsbedarf

Aus dem vorliegenden Forschungsprojekt resultieren etliche offene Fragen. Insbesondere sind zu nennen:

- wie hoch ist der Übergang vom Partikel in das Blatt ?
- welchen Einfluß haben Abbauvorgänge, insbesondere Metabolitenbildung im Boden und Photoabbau im/am Blatt ?
- wie hoch ist die Konzentration superlipophiler Substanzen im Xylem (TSCF) ?
- welcher Transfer erfolgt beim Anbau unter Glas ?
- wie wirken die verschiedenen Transferpfade zusammen ?

Die Vorgänge beim Stoffübergang vom Partikel auf das Blatt und dort erfolgende photolytische Ab/Umbauprozesse sollten im Rahmen einer grundlagenorientierten Forschung untersucht werden, ebenso der Übergang sehr lipophiler Substanzen ins Xylem. Es wird derzeit überlegt, ob an der Universität Osnabrück Experimente zur Bedeutung von photolytischen Abbauvorgängen auf Blattoberflächen durchgeführt werden. Die zwei letztgenannten Fragen - Transfer bei Anbau unter Glas und Zusammenwirken der Transferpfade - könnten durch speziell dafür konzipierte Experimente, z.B. auf der Lysimeteranlage Waldfeucht, untersucht werden. Das Zusammenspiel der Transferpfade kann dabei durch gezielte experimentelle Diskriminierung einzelner Transferwege geklärt werden. Dies würde auch zu mehr Sicherheit bei der Bewertung der hier vorgestellten Ergebnisse führen und Anbauempfehlungen für Böden ermöglichen, die die Vorsorgewerte erreichen oder überschreiten.



Danksagung

Unser Dank gilt Herrn Dr. Delschen, LUA Essen, für die Überlassung der Rohdaten der Lysimeterversuche Waldfeucht, weiterhin Herrn Dr. Pröhl, GSF München, für wertvolle Anregungen zur Bodenresuspension.

Wir danken auch dem Umweltbundesamt Berlin und Herrn Dr. Rück für die Förderung der Arbeit und Herrn Prof. Dr. Viereck-Götte für die Koordination des Gesamtprojekts.



Literatur

Bacci, E. und C. Gaggi (1985): Polychlorinated biphenyls in plant foliage: Translocation or volatilization from contaminated soils ? *Bull. Env. Contam. Toxicol.* **35**, 673-681.

Bachmann, G., C.-G. Bannick, E. Giese, F. Glante, A. Kiene, R. Konietzka, R. Rück, S. Schmidt, K. Terytze und D. von Borries (1997): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. In: D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele und H.-M. Harres (Hrsg.): *Bodenschutz*, 3500, 1-121, 24. Lfg. IX/97. Erich Schmidt-Verlag Berlin.

BGBl (1998): Gesetz zum Schutz des Bodens. Bundesgesetzblatt 1998, Teil 1, Nr. 16, S. 502-510. Ausgegeben zu Bonn am 24. März 1998.

Briggs, G. , R. Bromilow und A. Evans (1982): Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley. *Pesticid. Sci.* **13**, 495-504.

Brodsky, J. (1986): Zusammenhang von Molekülstruktur und Retention in "reversed-phase"-HPLC-Systemen bei Chlorbenzolen und Polychlorbiphenylen. Doktorarbeit an der Fakultät für Naturwissenschaften und Mathematik der Universität Ulm.

Bruckmann, P. und W. Kersten (1988): The Occurrence of Chlorinated and Other Organic Trace Compounds in Urban Air. *Chemosphere* **17**, 2363-2380.

Brunner, S., E. Hornung, H. Santl, E. Wolff, O. Piringer, R. Brüggemann und J. Altschuh (1990): Henry's Law Constants for Polychlorinated Biphenyls: Experimental Determination and Structure-Property Relationships. *Environ. Sci. Technol.* **24** (11), 1751-1754.

Cotham, W.E. und T.F. Bidleman (1995): Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* **29** (11), 2782-2789.

CPIDS Crop Parameter Intelligent Database System (1997): siehe WWW unter <http://soils.ecn.purdue.edu/~wepp/cpids.html> oder <http://soils.ecn.purdue.edu/~wepp/>

Delschen, T., A. Hembrock-Heger und U. Necker (1996): Systematische Untersuchungen zum Verhalten von PAK und PCB im System Boden/Pflanze auf der Lysimeter-Anlage Waldfeucht (1989-1994). In: Landesumweltamt NRW (Hrsg.), *Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten*. Essen 1996.

Dreicer, M., T.E Hakonson, G.C. White und F.W. Whicker (1984): Rainsplash as a mechanism for soil contamination of plant surfaces. *Health Physics* **46** (1), 177-187.

Edwards, N. T. (1986): Uptake, translocation and metabolism of anthracene in bush beans. *Environ. Toxicol. Chem.* **5**, 659-665.

Focon-Bericht (1996): persönliche Mitteilung.

Franke, W. (1987): Nutzpflanzenkunde. Thieme Verlag Stuttgart.

Fritz, D. und W. Stolz (1989): Gemüsebau. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart.

Fritz, W. (1983): Untersuchungen zum Verhalten von Benzo(a)pyren im Boden und zum Übergang aus dem Boden in Erntegüter. *Zentralbl. Mikrobiol.* **138**, 605 ff.

Hippelein, M. (1996): Boden/Luft-Verteilung mittelflüchtiger organischer Verbindungen in Abhängigkeit von Temperatur und Bodenfeuchte. Doktorarbeit Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Universität Bayreuth.

Hsu, F.C., R.L. Marxmiller und A.S. Yang (1991): Study of root uptake and xylem translocation of cinmethlyn and related compounds in detopped soybean roots using a pressure chamber technique. *Plant Physiology* **93**, pp. 1573-1578.

Hülster, A. und H. Marschner (1995): Verlagerung von PCDD/PCDF aus dem Boden in verschiedene Pflanzenarten. In U. Arndt, R. Böcker und A. Kohler (Hrsg.): Grenzwerte und Grenzwertproblematik im Umweltbereich. 27. Hohenheimer Umwelttagung, 27. 1. 1995. Verlag Günther Heimbach.

Iwata, U. und F.A. Gunther (1976): Translocation of the polychlorinated biphenyl Aroclor 1254 from Soil into carrots under field conditions. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **4**, 44-59.

Jager, D.T. und T. Hamers (1997): Estimation methods for bioaccumulation in risk assessment of organic chemicals. RIVM report No. 67 91 02 013. Rijksinstituut voor Volksgezondheit en Milieu Bilthoven, NL.

Jones, K.C. und A.P. Sewart (1997): Dioxins and Furans in Sewage Sludge: A Review of Their Occurance and Sources in Sludge and of Their Environmental Fate, Behavior, and Significance in Sludge-Amended Agricultural Systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **27** (1).

LABO Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (1998): Hintergrundwerte für organische und anorganische Stoffe in Böden. Entwurf.

Kaupp, H. (1996): Atmosphärische Eintragswege und Verhalten von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und -furanen sowie polyzyklischen Aromaten in einem Maisbestand. Doktorarbeit Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Universität Bayreuth.

Kew, G.A. , J.L. Schaum, P. White und T.T. Evans (1989): Review of plant uptake of 2,3,7,8-TCDD from soil and potential influences of bioavailability. *Chemosphere* **18**, 1313-1318.

-
- Kleier, D.A. (1988): Phloem mobility of xenobiotics. 1. Mathematical model unifying the weak acid and intermediate permeability theories. *Plant Physiol.* **86**, 803-810.
- Knoche, H., M. Klein, W. Kördel, U. Wahle, K. Hund, J. Müller und W. Klein (1995): Literaturstudie zur Ableitung von Bodengrenzwerten für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). In Umweltbundesamt (Hrsg.): Forschungsbericht Nr. 107 03 007/14, Uba-Text 71/95.
- Komoşa, D., C. Langebartels und H. Sandermann jr (1995): Metabolic Processes for Organic Chemicals in Plants. In S. Trapp and C. Mc Farlane (Hrsg.): *Plant Contamination - Modeling and Simulation of Organic Chemical Processes*. Lewis Pub., MI.
- LAI Länderausschuß für Immisionsschutz (1992): Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen.
- Li, J.G., M.H. Gerzabek und K. Mück (1994): An experimental study on mass loading of soil particles on plant surfaces. *Die Bodenkultur* **45** (1), 15-24.
- Matthies, M. und S. Trapp (1994): Transfer von PCDD/F und anderen organischen Umweltchemikalien im System Boden/Pflanze/Luft. III. Transferfaktoren Boden-Pflanze und Luft-Pflanze. *UWSF-Z.Umweltchem.Ökotox.* **6** (5), 297-303, 1994.
- Mc Crady, J., C. Mc Farlane und L. Gander (1990): The Transport and Fate of 2,3,7,8-TCDD in Soybean and Corn. *Chemosphere* **21** (3), 359-376.
- Mc Crady, J. (1994): Vapor-phase 2,3,7,8-TCDD sorption to plant foliage - a species comparison. *Chemosphere* **28** (1), 207-216.
- McLachlan, M. (1992): Das Verhalten hydrophober chlororganischer Verbindungen in laktierenden Rindern. Doktorarbeit Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Universität Bayreuth.
- Moza, P., I. Scheunert, W. Klein und F. Korte (1979): Studies with 2,4',5-Trichlorobiphenyl-¹⁴C and 2,2',4,4',6-Pentachlorobiphenyl-¹⁴C in Carrots, Sugar Beets and Soil. *Agricultural and Food Chemistry* **27** (5), 1120-1124.
- Nakajima, D., E. Kojima, S. Iwaya, J. und S. Suzuki (1996): Presence of 1-Hydroppyrene conjugates in Woody Plant Leaves and Seasonal Changes in their concentration. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1675-1679.
- Paretzke, H.G. und J.A. Garland: Assessment of the radiological significance of surface contamination in entrained radioactivity. Final Report, EC-contract No. 90-ET-015.
- Qiuping Ye, R.K. Puri, S. Kapilla, W.R. Lower und A.F. Yanders (1991): Studies on the uptake of PCBs by *Hordeum vulgare* (barley) and *Lycopersicon esculentum* (tomato). *Chemosphere* **23** (8-10), 1397-1406.

Rippen, G. (1996): Handbuch Umweltchemikalien. Laufend aktualisierte Ausgabe. ecomed, Landsberg am Lech.

Terytze, K., N. Bäumle, W. Böhmer und J. Müller (1997): Zur Einschätzung der Konzentrationsprofile polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden des Biosphärenreservates Spreewald. *Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie*, im Druck.

Trapp, S. und C. Mc Farlane (Hrsg): Plant Contamination. Modeling and Simulation of Organic Chemicals Processes. Boca Raton, Florida: Lewis Pub., 1995.

Trapp, S. und M. Matthies: Dynamik von Schadstoffen - Umweltmodellierung mit CemoS. Eine Einführung. Heidelberg: Springer, 1996, mit 3 1/2" Diskette.

Trapp, S., M. Matthies, I. Scheunert und E. M. Topp (1990): Modeling the Bioconcentration of Organic Chemicals in Plants. *Environmental Science and Technology* **24** (8), 1246-1252.

Trapp, S. und L. Pussemier (1991): Model Calculations and Measurements of Uptake and Translocation of Carbamates by Bean Plants. *Chemosphere* **22** (3/4), 327-339.

Trapp, S., M. Matthies und A. Kaune (1994): Transfer von PCDD/F und anderen organischen Umweltchemikalien im System Boden/Pflanze/Luft. I. Modellierung des Transferverhaltens. UWSF-Z.Umweltchem.Ökotox. **6** (1), 31-40, 1994.

Trapp, S. und M. Matthies (1994): Transfer von PCDD/F und anderen organischen Umweltchemikalien im System Boden/Pflanze/Luft. II. Ausgasung aus dem Boden und Pflanzenaufnahme. UWSF-Z.Umweltchem.Ökotox. **6** (3), 157-163, 1994.

Trapp, S., C. Mc Farlane und M. Matthies (1994b): Model for Uptake of Xenobiotics into Plants - Validation with Bromacil Experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **13** (3), 413-422.

Trapp, S. (1995): Model for Uptake of Xenobiotics into Plants. In S. Trapp and C. Mc Farlane (Hrsg.): *Plant Contamination - Modeling and Simulation of Organic Chemical Processes*. Lewis Pub., MI.

Trapp, S. und M. Matthies (1995): Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environmental Science and Technology* **29** (9), S. 2333-2338; Erratum **30**, 360..

Trapp, S. und M. Matthies (1997): Modeling Volatilisation of PCDD/F from Soil and Uptake into Vegetation. *Environmental Science and Technology* **31** (1), 71-74.

Tremolada, P., V. Burnett, D. Calamari und K.C. Jones (1996): Spatial Distribution of PAHs in the U.K. Atmosphere Using Pine Needles. *Environmental Science and Technology* **30** (12), 3570-3577.

Umlauf, G. (1994): Atmosphärische Deposition lipophiler organischer Verbindungen auf Pflanzen am Beispiel *Picea abies*. Doktorarbeit Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Universität Bayreuth.

VKI Vandkvalitetsinstituttet (1996): Anvendelse af affaldsprodukter til jordbrugsformal. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 47 Miljø- og Energiministeriet Miljøstyrelsen, DK

VKI Vandkvalitetsinstituttet (1997): Use of waste products in agriculture. Report to the Danish Environmental Protection Agency. Project No. 10627.

Wagrowski, D.M. und R.A. Hites (1997): Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation. *Environmental Science and Technology* **31** (1), 279-282.

Wang, M.-J. und Jones, K.C. (1994): Uptake of Chlorobenzenes by Carrots from Spiked and Sewage Sludge-Amended Soil. *Environ. Sci. Technol.* **28** (7), 1260-1267.

Wittlinger, R. und K. Ballschmiter (1987): Global Baseline Pollution Studies X!: Congener Specific Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCB) and Occurrence of Alpha- and Gamma-Hexachlorcyclohexane (HCH), 4,4'-DDE and 4,4'-DDT in Continental Air. *Chemosphere* **16**, 2497-2513.

