

PERSISTENTE ORGANISCHE SCHADSTOFFE IN HINTERGRUND-WALDGEBIETEN ÖSTERREICHS

Peter WEISS

MONOGRAPHIEN

Band 97

M-097

Wien, 1998

Projektleitung und Autor

Peter Weiss

Probenahme

Peter Weiss, Kurt Haupt, Hans Lassi

Chemische Analysen

Sämtliche chemisch-analytischen Untersuchungen wurden in den Labors des Umweltbundesamtes durchgeführt.

Probenaufarbeitung: Eduard Frank, Michael Schöndorfer

PCDD/F: Wolfgang Moche, Gerhard Thanner, Nora Pasztory, Gundi Lorbeer

PCB, PBB, HCH, Chlorbenzole, DDX: Karin Heilingbrunner, Franz Svabenicky, Werner Hartl, Reinhard Kohlert, Gundi Lorbeer

PAH, Chlorphenole: Peter Reisinger, Thomas Remesch, Helmut Weber, Renate Viktorik, Peter Seif, Sigrid Scharf

Schwermetalle: Monika Denner, Brigitte Kainz, Susanne Spellitz, Andrea Hanus-Illnar

SCL: Franz Svabenicky

Statistische Analysen

Peter Weiss

GIS

Ulli Falkner, Edwin Baumgartner-Riegler

Übersetzung

Ulli Stärk

Satz/Layout

Hedwig Kaisersberger, Peter Weiss

Titelphoto

Ausblick von Standort 15 (Gerald Steindlegger), Montage (Lisa Lössl)

Danksagung:

Besonderer Dank gilt den Mitarbeitern der Landesforstdirektionen bzw. Landesforstinspektionen der Bundesländer Kärnten, Niederösterreich, Oberösterreich, Salzburg, Steiermark und Tirol für die Durchführung der aufwendigen Nadelprobenahme. Weiters wird den Mitarbeitern der Forstlichen Bundesversuchsanstalt für das unbürokratische Zurverfügungstellen von Daten zu weiteren Parametern für die Untersuchungsstandorte gedankt.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt (Federal Environment Agency)
Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien (Vienna), Austria

Druck: Riegelnik, 1080 Wien

© Umweltbundesamt, Wien, 1998

Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)

ISBN 3-85457-434-7

ZUSAMMENFASSUNG

Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang, Oktober 1993) und Auflagehumus von 25 verteilt über Österreich gelegenen Hintergrund-Waldstandorten in großer Distanz zu Siedlungen, Betrieben und öffentlichen Straßen wurden auf deren Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen, polychlorierten und -bromierten Biphenylen, Hexachlorcyclohexanen, Chlorbenzolen, Chlorphenolen, DDT und Metaboliten, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und die Nadeln zusätzlich auch auf deren Schwermetallgehalte untersucht. Es handelt sich dabei um in der Umwelt akkumulierende Schadstoffe mit besonderen toxischen Eigenschaften für eine Reihe von Organismen, deren Konzentrationen in der Umwelt international besonderes Augenmerk geschenkt wird. Diese persistenten organischen Schadstoffe gelangen im Zuge von Anwendungen als Pestizide (Lindan, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol, DDT), durch die Verwendung von für verschiedene Zwecke eingesetzten Ölen und Flüssigkeiten als deren Bestandteile (polychlorierte und -bromierte Biphenyle) oder ohne nähere Verwendung (polychlorierte Dibenzodioxine und -furane, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Hexachlorbenzol, polychlorierte Biphenyle) in die Umwelt. Miteinbezogen in die Untersuchung wurden auch drei Standorte eines Höhenprofils in exponierter alpiner Lage (Achenkirch). An fünf Standorten wurden zusätzlich auch die zweiten und dritten Nadeljahrgänge sowie die Mineralbodentiefenstufen 0-5 cm und 5-10 cm auf die Gehalte der persistenten organischen Schadstoffe analysiert. Beim Untersuchungsdesign sowie der Methodik wurde größtmöglicher Wert darauf gelegt, daß die festgestellten Gehalte untereinander vergleichbar sind. Neben den erhobenen Parametern standen aus anderen Monitoringprogrammen weitere Parameter zu den Untersuchungsstandorten für eine gemeinsame Auswertung zur Verfügung. Die Daten wurden auch umfangreichen statistischen Analysen unterzogen.

Die Ergebnisse für die Untersuchungsmedien sollten unter zwei verschiedenen Blickwinkeln betrachtet werden. Die Fichtennadeln stellen einen Indikator für die atmosphärische Belastung während der repräsentierten Zeitperiode dar. Da es sich beim ersten Nadeljahrgang um eine Vegetationsperiode und um pflanzliche Indikatoren handelt, können die Ergebnisse für die Fichtennadeln im weitesten Sinne auch für Ableitungen der standörtlichen Expositionsunterschiede von pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln herangezogen werden. Der Auflagehumusgehalt ist geprägt durch den mehrjährigen Gesamteintrag auf den Standorten. Dies umfaßt den Eintrag durch die trockene, nasse und okkulte Deposition sowie den Streufall. Die Ergebnisse für den Auflagehumus sind für Ableitungen zum Bodenschutz geeignet. Die unterschiedliche Indikation der beiden Untersuchungsmedien offenbart sich auch daran, daß - mit Ausnahme der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe - keine Korrelationen zwischen den Gehalten der identen Schadstoffgruppe in den Nadeln und im Auflagehumus identifiziert werden konnten. Somit gehen höhere bzw. niedrigere Gehalte in den Nadeln nicht konform mit höheren bzw. niedrigeren Auflagehumusgehalten. Neben den beschriebenen Indikationsunterschieden könnte auch die im Unterschied zum Auflagehumus fehlende Exposition der Nadeln während der winterlichen Heizperiode am Zustandekommen dieses Ergebnisses mitbeteiligt sein.

Die Ergebnisse zeigen, daß nahezu alle Schadstoffe in den untersuchten Medien nachweisbar sind (Tab. I). Damit bestätigt sich auch in Österreich, daß diese hochtoxischen Substanzen selbst in Regionen weitab von den Quellen in der Umwelt vorhanden sind. Bemerkenswert sind die Nachweise besonders bei jenen Schadstoffen, die mittlerweile in Österreich und zahlreichen anderen Ländern verboten sind (z.B. DDT, HCB). Die Gehalte dieser Verbindungen in den Nadeln sind daher Zeugnis für weiträumigen Ferntransport, jene im Auflagehumus ein Hinweis für die besondere Persistenz und Akkumulation der Schadstoffe in der Umwelt. Insgesamt liegen die festgestellten Konzentrationen in für mitteleuropäische Hintergrundgebiete erwartbaren Größenordnungen. Bei den polychlorierten Dibenzodioxinen und

-furanen und bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen werden bei den vergleichsweise höherbelasteten Hintergrundstandorten jedoch Gehalte erreicht, wie sie auch vom Nahbereich zu Quellen berichtet werden. Auch dies stellt ein Zeugnis für die weiträumige Verfrachtung der Schadstoffe dar. Hinsichtlich der herangezogenen Bezugsgrößen zeigt sich, daß die Richtung der festgestellten Belastungsunterschiede zwischen den Standorten in nahezu allen Fällen gleich bleibt, wenn man die Nadelgehalte je kg Trockensubstanz oder je 100-Nadeln und die Auflagehumusgehalte je kg Trockensubstanz oder je Hektar betrachtet.

Die Ergebnisse für die Schadstoffe im einzelnen:

Polychlorierte Dibenzodioxine und –furane (PCDD/F):

Der Auflagehumus wies um den Faktor 10 höhere Gehalte als die Nadeln auf (Tab. I). Auffällig war, daß eine Gruppe von vergleichsweise höher gelegenen, alpinen Standorten ein PCDD/F-Muster in den Nadeln aufweist, das aufgrund von höheren Anteilen hochchlorierter PCDD/F und Dioxine insgesamt auf vergleichsweise zur Gruppe der anderen Standorte weiter verfrachtete Luftmassen als Ursache für die festgestellten Nadelgehalte hindeutet. Diese Gruppe hochgelegener alpiner Standorte wies signifikant höhere PCDD/F-Nadelgehalte im Vergleich zur zweiten Gruppe auf. Anhand von Clusteranalysen wurde jedoch auch eine Gruppe von vier Standorten identifiziert, deren ähnliche PCDD/F-Homologenmuster auf regionale Ursachen für die festgestellten Nadelgehalte hindeutet und die bezogen auf toxische Äquivalente vergleichsweise erhöhte PCDD/F-Nadelgehalte aufweisen. Beim Auflagehumus konnte festgestellt werden, daß nördlich der Zentralalpen, besonders aber im Mühl- und Waldviertel signifikant höhere Gehalte - bezogen auf die Summe der PCDD/F und toxische Äquivalente – nachweisbar waren als in anderen Landschaftsgrößenräumen. Alle überdurchschnittlichen Auflagehumusgehalte der untersuchten Hintergrundstandorte liegen nördlich der Zentralalpen. Somit dürfte der mehrjährige PCDD/F-Eintrag in diesen Regionen vergleichsweise höher sein. Es konnten zahlreiche Hinweise identifiziert werden, daß grenzüberschreitender Ferntransport eine maßgebliche zusätzliche Ursache für die festgestellten Gehalte darstellt. Die Ergebnisse einiger Standorte weisen jedoch auch auf die Notwendigkeit hin, Maßnahmen im Land zu setzen, um die PCDD/F-Belastung zu senken. Gemeinsam mit Ergebnissen aus der Literatur weisen die Unterschiede bei den PCDD/F-Mustern zwischen den Nadeln und dem Auflagehumus darauf hin, daß im Wald nicht nur höhere PCDD/F-Einträge als im Freiland feststellbar sind, sondern daß diese Einträge auch einen höheren Anteil der als toxischer zu wertenden niedrigchlorierten PCDD/F aufweisen.

Polychlorierte Biphenyle (PCB):

In den Fichtennadeln lagen die PCB-Gehalte durchwegs unter der Nachweisgrenze bzw. Bestimmungsgrenze. Markant höhere PCB-Gehalte wurden im Auflagehumus festgestellt (Tab. I). Wiederum fiel die Region Mühl- und Waldviertel im Norden Österreichs durch vergleichsweise höhere Gehalte im Auflagehumus auf. Anhand der Nachweise koplanarer PCB im Auflagehumus und einer Gegenüberstellung der äquivalenten Toxizitätskonzentrationen für die PCDD/F und PCB zeigten sich mehrfach höhere Belastungen bei den PCB verglichen zu den PCDD/F. Den PCB ist somit ein höherer Stellenwert bei der gegenwärtigen Belastung von österreichischen Hintergrund-Waldgebieten einzuräumen als den PCDD/F.

Polybromierte Biphenyle (PBB):

PBB konnten nur vereinzelt im Auflagehumus weniger Standorte nachgewiesen werden (>0,2 bzw. >0,5 µg/kg).

Hexachlorcyclohexane (HCH):

Für fast alle Standorte konnten höhere Nadelgehalte als Auflagehumusgehalte festgestellt werden (Tab. I). Die nachgewiesenen Konzentrationen deuten darauf hin, daß die feststellbare Belastung in Hintergrund-Gebieten in Mitteleuropa höher ist als beispielsweise in Skandinavien. Regionsweise belastungsmäßige Unterschiede konnten identifiziert werden. Die Fichtennadeln der Standorte in der nördlichen Hälfte, in der östlichen Hälfte des Bundesgebietes bzw. unter 1000 m Seehöhe sind signifikant höher belastet als jene im Süden, im Westen bzw. über 1000 m Seehöhe. Auffällig sind wiederum die deutlich höheren Nadelgehalte im Mühl- und Waldviertel. Aufgrund der Lage zu landwirtschaftlichen Intensivregionen und des höheren Anteils des Lindan-Isomers gegenüber dem α -HCH – einem Umwandlungsprodukt des Lindans - in Fichtennadeln höher belasteter Standorte ist ein Großteil dieser lagemäßigen Unterschiede bei den Fichtennadeln mit landwirtschaftlichen Lindan-Anwendungen jüngerer Datums im Land bzw. bei einzelnen Standorten auch mit jener in benachbarten Grenzregionen in Verbindung zu bringen. Beim Auflagehumus weisen jene Standorte eine höhere Belastung auf, deren Isomerenzusammensetzung eher auf eine weiter entfernte Herkunft der Belastung bzw. frühere Anwendungen schließen läßt. Lagemäßige Belastungsunterschiede zwischen einzelnen Großregionen konnten im Auflagehumus jedoch nicht identifiziert werden.

Hexachlorbenzol (HCB) und andere Chlorbenzole:

Auch bei HCB konnten bei einzelnen Standorten höhere Gehalte in den Nadeln festgestellt werden als im Auflagehumus. Generell sind die HCB-Gehalte deutlich niedriger als beispielsweise die Lindan-Gehalte (Tab. I). Tetra- und pentachlorierte Benzole konnten nur vereinzelt in Fichtennadeln nachgewiesen werden (>0,1 bzw. >0,2 µg/kg). Überdurchschnittliche, signifikant höhere Nadel- und Auflagehumusgehalte als andere Regionen zeigten die Standorte des nördlich gelegenen Mühl- und Waldviertels. Bei den Fichtennadeln zeigte sich zudem, daß die Standorte in der östlichen Hälfte des Bundesgebietes signifikant höhere Konzentrationen als westlich gelegene aufweisen. Es konnten Hinweise gefunden werden, daß die höheren Gehalte dieser Landschaftsräume auch durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport mitbeeinflusst sind.

Pentachlorphenol (PCP) und andere Chlorphenole:

PCP, tri- und tetrachlorierte Phenole waren nur in den Fichtennadeln und im Auflagehumus einzelner Hintergrundstandorte über der Nachweisgrenze von 1 µg/kg (Tab. I). Auch die nachgewiesenen Gehalte waren jedoch nahezu vollständig unter 2 µg/kg. U.a. aufgrund der Ergebnisse anderer Untersuchung wird angenommen, daß bei einer um den Faktor 10 geringeren Nachweisgrenze PCP durchwegs nachweisbar gewesen wäre. Dies würde bedeuten, daß sich die derzeitigen PCP-Konzentrationen in den untersuchten Kompartimenten österreichischer Hintergrundgebiete in ähnlicher Größenordnung wie jene von HCB bewegen.

DDT und Metaboliten (DDX):

In den Fichtennadeln von mehr als der Hälfte der Standorte konnten DDX trotz Anwendungsverbot nachgewiesen werden, was auf aktuelle Luftbelastungen hindeutet. Die Auflagehumusgehalte sind deutlich höher als die Nadelgehalte. Anhand der Gehalte in diesem Kompartiment zählen DDX immer noch zu den mengenmäßig bedeutendsten organischen Schadstoffen der vorliegenden Untersuchung (Tab. I). Nahezu alle Standorte in deren Nadeln DDX nachgewiesen werden konnten liegen in der östlichen Hälfte des Bundesgebietes. Beim Auflagehumus wiesen die Regionen Mühl- und Waldviertel sowie Südostalpen signifikant höhere Gehalte auf als nord- oder zentralalpin gelegene Regionen. Standorte mit einem kleineren Verhältnis zwischen p,p'-DDT, dem Hauptbestandteil des Insektizids, und p,p'-DDE, dem Hauptmetabolit des p,p'-DDT, stellen einen Hinweis auf vergleichsweise zu den anderen Standorten weiter entfernt liegende Herkünfte der Belastung oder Anwendungen älteren Datums dar. Demnach dürfte die überdurchschnittliche DDX-Belastung im Auflagehumus des Mühl- und Waldviertels sowie der Südostalpen auf eine weiter entfernte Herkunft oder auf ältere Anwendungen zurückzuführen sein als jene der Standortsgruppe „Zentralalpen“. Weiters dürfte anhand dieses Verhältnisses die DDX-Konzentration im Auflagehumus von Standorten der östlichen Bundeshälfte auf eine weiter entfernte Herkunft oder auf ältere Anwendung zurückzuführen sein als jene von Standorten der westlichen Bundeshälfte. Standorte mit einem unterdurchschnittlichen Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE liegen signifikant tiefer als jene mit überdurchschnittlichem Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE. Es konnten Hinweise gefunden werden, wonach die Gehalte im Auflagehumus bei Standorten mit geringerem Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE teilweise auf frühere DDT-Anwendungen in Österreich – vermutlich auch in Waldgebieten - zurückzuführen sind.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH):

Innerhalb der untersuchten organischen Schadstoffe stellen PAH erwartungsgemäß die konzentrationsmäßig bedeutendste Gruppe von Substanzen dar (Tab. I). Die Gehalte im Auflagehumus sind deutlich höher als in den Nadeln. Vergleichsweise zu den anderen Regionen wurden höhere Gehalte in beiden Untersuchungsmedien für die Region Mühl- und Waldviertel festgestellt. Weiters zeigte sich beim Auflagehumus, daß die Region nördlich der Zentralalpen bzw. die östliche Bundeshälfte signifikant höhere Gehalte aufweist als die südliche bzw. westliche Bundeshälfte. Alle Hintergrund-Standorte mit überdurchschnittlichen Gehalten liegen nördlich der Zentralalpen. Der mehrjährige PAH-Eintrag dürfte somit in diesen Regionen höher sein. Standorte unter 1000 m Seehöhe wiesen signifikant höhere Konzentrationen in den Nadeln auf als Standorte darüber. Zwischen den PAH-Mustern in den Nadeln und im Auflagehumus konnten signifikante Unterschiede identifiziert werden. Besser wasserlösliche, flüchtigere PAH mit geringerem Molekulargewicht sind in den Nadeln, hochmolekulare, weniger flüchtige und besser fettlösliche PAH mit stärkerem Adsorptionsvermögen sind im Auflagehumus zu höheren Anteilen an der PAH-Gesamtkonzentration vertreten. Anhand der Parameter Dampfdruck, n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient, Verteilungskoeffizient gelöster/sorbierter Anteil und dem Molekulargewicht für die einzelnen PAH konnten die bei den einzelnen Substanzen auftretenden Konzentrationsverteilungsunterschiede zwischen Nadeln und Auflagehumus regressionsmäßig auch sehr gut beschrieben werden. Während die PAH-Muster im Auflagehumus der einzelnen Standorte eine große Ähnlichkeit aufweisen, konnten bei jenen für die Nadeln Unterschiede identifiziert werden. Standorte mit PAH-Muster in den Nadeln, die vergleichsweise höhere Anteile an Chrysen und Benzo(b)fluoranthen enthalten, wiesen signifikant höhere PAH-Gehalte auf. Zu diesen zählen die nordöstlich gelegenen Untersuchungsstandorte. Höhere Anteile dieser PAH werden in Zusammenhang mit Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen von Kohle gebracht. Besonders Standorte im Süden

des Bundesgebietes wiesen ein PAH-Muster in den Nadeln mit einem erhöhten Anteil von Benzo(g,h,i)perylen auf, was auf einen vergleichsweise zu den anderen Standorten höheren Anteil des Autoverkehrs als Quelle der Belastung hinweist. Diese Standorte wiesen jedoch keine auffälligen PAH-Gehalte in den Nadeln auf.

Schwermetalle:

Die Schwermetallgehalte im 1. Nadeljahrgang liegen durchwegs in einem für Hintergrundstandorte typischen Bereich und deutlich niedriger als Gehalte, die von emittentennahen Standorten berichtet werden. Bei Blei und Cadmium konnte keine Region mit signifikant höheren Gehalten identifiziert werden. Überdurchschnittliche Gehalte in den Nadeln waren über das Bundesgebiet verteilt. Bei Blei zeigt sich, daß emissionsreduzierende Maßnahmen dazu geführt haben, daß die derzeit detektierbaren Nadelgehalte deutlich geringer sind als jene aus vergangenen Jahrzehnten. Zwischen den Elementen Eisen und Kupfer, Mangan und Nickel, Mangan und Cadmium sowie Mangan und Aluminium in den Nadeln konnten signifikant positive Korrelationen identifiziert werden. Bodenchemische Einflüsse sind für das Zustandekommen dieser Ergebnisse in Betracht zu ziehen.

Tab. 1: *Persistente organische Schadstoffe, Blei und Cadmium in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang, Oktober 1993) und im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte*

Substanz	Einheit	Fichtennadeln (n=24)		Auflagehumus (n=25)	
		Median	Bereich	Median	Bereich
PCDD/F	ng/kg	40	14-168	319	106-2676
PCDD/F	ng ITEQ/kg	0,6	0,3-1,9	4,0	1,6-31,0
PCB (Σ von PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180)	$\mu\text{g}/\text{kg}$	0,2	n.n.-0,4	3,3	0,2-7,5
HCH (Σ von α , β , γ , δ , ϵ)	$\mu\text{g}/\text{kg}$	6,4	2,7-9,7	3,3	0,6-6,6
γ -HCH (Lindan)	$\mu\text{g}/\text{kg}$	5,1	2,0-7,9	2,2	0,6-3,4
HCB	$\mu\text{g}/\text{kg}$	0,6	0,3-1,1	0,5	n.n.-1,9
PCP	$\mu\text{g}/\text{kg}$	n.n.	<2,0	n.n.	n.n.-2,1
DDX (Σ von DDT, DDD, DDE)	$\mu\text{g}/\text{kg}$	0,2	n.n.-2,4	7,8	n.n.-22,0
PAH (Σ der 16 EPA-PAH ohne Naphthalin)	$\mu\text{g}/\text{kg}$	48	28-412	210	68-1342
Blei	mg/kg	0,4	<0,1-1,6		
Cadmium	mg/kg	0,04	<0,01-0,18		

Zusammenhänge zwischen den Parametern:

Mit einem Sinken der pH-Werte im Auflagehumus nehmen tendenziell die Gehalte der Elemente Aluminium, Mangan und Eisen in den Nadeln zu. Weiters wurde festgestellt, daß die pH-Werte im Auflagehumus signifikant negativ mit den Auflagehumusgehalten der untersuchten organischen Schadstoffe (mit Ausnahme von HCH) korreliert sind. Anhand der Hin-

weise in der Literatur ist ein kausaler Zusammenhang zwischen den Auflagehumusgehalten dieser Parameter und den pH-Werten eher auszuschließen. Es wird vermutet, daß der Vorrat an Auflagehumus je Hektar als Ursache für diesen Zusammenhang in Betracht kommt, da dieser mit den pH-Werten negativ und mit den Auflagehumusgehalten zahlreicher organischer Verbindungen positiv korreliert ist.

Aufgrund der pestiziden Eigenschaften der DDX und der festgestellten Zusammenhänge mittels partieller Korrelationsanalysen ist derzeit theoretisch nicht auszuschließen, daß die DDX-Belastung des Auflagehumus selbst für tendenziell höhere Massen an Auflagehumus mitverantwortlich ist. Es gilt, anhand von Experimenten dieser Möglichkeit eines kausalen Zusammenhangs nachzugehen, da sich bei einer Bewahrheitung dieser die Bewertung der Bodenbelastung mit DDX fundamental ändern müßte.

Gleiches gilt für die mittels partieller Korrelationsanalysen (pH-Wert als Kontrollvariable) festgestellten tendenziellen Abnahmen der Magnesium-Nadelgehalte bei zunehmenden Auflagehumusgehalten von Lindan, Blei und der Summe von HCB, PCB, PCDD/F und Blei. Eine mögliche Einflußnahme dieser Verbindungen auf das Bodenleben, auf den Stoffumsatz im Boden und die Bereitstellung von Nährstoffen und somit ein kausaler Zusammenhang sind theoretisch nicht auszuschließen. Auch dies wäre mittels Experimenten zu evaluieren. Besonders da es sich bei Magnesium um einen Nährstoff handelt, dessen Mangel mit neuartigen Waldschäden in Verbindung gebracht wird.

Selbst wenn sich diese statistischen Zusammenhänge als zufällig herausstellen, belegen sie am untersuchten Standortskollektiv, daß zumeist eine Reihe von ungünstigen Faktoren auf einem Waldstandort zusammenkommen. Dazu zählen u.a.: schlechtere Ernährung der Bäume mit einzelnen Nährelementen, saurere Böden, höhere Belastungen mit anorganischen und organischen Schadstoffen.

Es zeigte sich bei den Nadeln, in ausgeprägterer Weise jedoch beim Auflagehumus, daß die Gehalte der meisten untersuchten Schadstoffe positiv korreliert sind. Teilweise sind die Zusammenhänge sehr straff. So ist der PCDD/F-Gehalt des Auflagehumus durch den PCB-Gehalt des Auflagehumus mittels Regressionsgleichung bei einem R^2 von 0,75 gut darstellbar. Somit sind Waldbestände nicht einem Schadstoff, sondern bei höherer Belastung einem Mix von organischen und anorganischen Substanzen ausgesetzt. In Anbetracht des mangelnden Kenntnisstandes über die waldökosystemare Wirkung einer Substanz muß dieses Ergebnis zusätzlich beunruhigen, wenn die Möglichkeit synergistischer Wirkungen in Betracht gezogen wird.

Die Zusammenhänge sind den Vorstellungen entsprechend zumeist zwischen jenen Substanzen ausgeprägter bzw. signifikant, die in stärkeren kausalen Zusammenhang zu bringen sind. So korrelieren bei den Nadeln niedrigchlorierte Furane bzw. PCDF insgesamt straffer mit Blei und PAH, beim Auflagehumus niedrigchlorierte PCDD/F straffer mit PCB als jeweils andere PCDD/F-Homologen oder die Summe der PCDD/F. Höhere Anteile von niedrigchlorierten PCDD/F bzw. von PCDF sprechen für eine geringere Distanz der Belastungsursachen, sodaß deren strafferer Zusammenhang mit den Gehalten von Blei, PAH und PCB verständlich wird. Bemerkenswert bei den Ergebnissen für die Nadeln ist weiters, daß von allen PAH das verkehrstypische Benzo(ghi)perylen die ausgeprägtere Korrelation mit Blei zeigt. Somit dürften höhere Bleigehalte in den Nadeln der Hintergrundstandorte während der repräsentierten Vegetationsperiode trotz emissionsreduzierender Maßnahmen immer noch dem Kfz-Verkehr zuzuschreiben sein.

Überblick über die multivariate Gesamtbelastungssituation:

Die Ergebnisse der Clusteranalysen zum Belastungsmuster aller Schadstoffe zusammen bestätigen sowohl bei den Nadeln als auch beim Auflagehumus eine höhere Gesamtbelastungssituation von Standorten des Mühl- und Waldviertels. Einzelne Standorte dieser Region wurden entweder als Ausreißer mit höherer Gesamtbelastung separiert oder sie wurden zusammen mit weiteren Standorten ähnlichen Belastungsmusters zu einer Gruppe zusammengefaßt, die vergleichsweise zu anderen Standortgruppen eine höhere Gesamtbelastung aufweist. Bei den Nadeln ist auffällig, daß Standorte, die näher zu landwirtschaftlichen Intensivregionen liegen, tendenziell höhere Nadelgehalte der untersuchten Pestizide aufweisen. Weiters zeigte sich, daß ein Großteil der Standorte im Alpenbereich sowohl bei den Nadeln als auch beim Auflagehumus ähnliche Belastungsmuster aufweist.

Die unterschiedliche Gesamtbelastungssituation der Standorte im Auflagehumus konnte durch zwei Hauptkomponenten gut dargestellt werden. Die erste Hauptkomponente wird dominiert durch PCDD/F, PAH und Blei, also Substanzen die ohne Verwendungszweck in die Umwelt emittiert werden. Die zweite Hauptkomponente wird dominiert durch die als Pestizide verwendeten Substanzen HCH, DDX und HCB. Unterschiedliche Ursachen und Herkünfte für die Belastungssituation des Auflagehumus und somit für den mehrjährigen Eintrag der Schadstoffe bei den einzelnen Waldstandorten offenbaren sich auch anhand dieses Ergebnisses. PCB, aber auch HCB, nehmen eine gewisse Zwischenposition zwischen den ersten beiden Hauptkomponenten ein. Beide Substanzen werden sowohl durch deren Verwendung als auch durch deren Emission bei technischen und Verbrennungs-Prozessen in die Umwelt emittiert. Das Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse reflektiert diese Zwischenposition sehr gut.

Ergebnisse für das Höhenprofil:

Die ungünstigen Voraussetzungen hochgelegener alpiner Regionen Österreichs für den Eintrag persistenter organischer Schadstoffe, Blei und Cadmium offenbaren sich anhand der Ergebnisse für die drei Standorte des untersuchten Höhenprofils. Der höchstgelegene Standort wies - mit Ausnahme von PAH, HCH und HCB in den Nadeln - bei allen anderen Schadstoffen höhere Gehalte in den Nadeln und im Auflagehumus auf als die darunterliegenden Standorte. Anhand der PCDD/F Muster in den Nadeln konnte festgestellt werden, daß während der repräsentierten Vegetationsperiode die PCDD/F-Belastung des höchstgelegenen Standorts anderer Herkunft war als bei den darunterliegenden Standorten. Ein höherer Anteil an hochchlorierten PCDD/F sowie ein höheres Dioxin/Furan-Verhältnis in dessen Nadeln weisen vergleichsweise zu den darunterliegenden Standorten auf weiter verfrachtete Luftmassen als Quelle für die höheren Nadelgehalte hin. Im Auflagehumus zeigte sich dieser Unterschied im PCDD/F-Muster nicht. Weiters konnte bei den DDX neben höheren Gehalten auch ein markant höheres Verhältnis von p,p'-DDT/p,p'-DDE im Auflagehumus des höchstgelegenen Standorts festgestellt werden. Dies kann als Hinweis gewertet werden, daß die DDX-Belastung des höchstgelegenen Standorts im Vergleich zu den darunterliegenden auf Verfrachtungen aus Anwendungen jüngerer Datums zurückzuführen sind. Da DDT seit mehreren Jahren in Österreich und der benachbarten Bundesrepublik Deutschland nicht mehr eingesetzt wird, dürften die Auflagehumusgehalte des höchstgelegenen Standorts jedoch ebenfalls auf eine weiträumige Verfrachtung zurückzuführen sein.

Ergebnisse für die ersten drei Nadeljahrgänge und die Bodenprofile:

Bei Vergleich der Gehalte in den ersten drei Nadeljahrgängen, im Auflagehumus und in den Mineralbodentiefenstufen 0-5 cm und 5-10 cm von fünf eingehender untersuchten Standor-

ten zeigt sich, daß bei den PCDD/F, der Summe PCB, den DDX und der Summe PAH die Gehalte im Auflagehumus vergleichsweise zu den Nadeln und zum Mineralboden höher sind und mit zunehmender Mineralbodentiefe abnehmen. Für die Summe dieser Substanzen bestätigt sich damit die besondere Anreicherung in den obersten Bodenhorizonten und eine vergleichsweise geringere Verlagerung. Bei HCH und HCB lagen die Gehalte in den Nadeln teilweise höher als im Boden. Korrespondierend dazu waren weniger hydrophobe, flüchtigere PAH und PCB in den Nadeln zu höheren Anteilen an der Gesamtbelastung dieser Verbindungen vertreten als im Boden. Mit weiter oben dargestellten Ergebnissen zeigt sich somit in genereller Weise, daß unabhängig von der toxikologischen Bedeutung der einzelnen Substanzen persistente organische Verbindungen, die in die Umwelt gelangen, im Bezug auf die Exposition folgender Nahrungsketten bzw. die zu betrachtenden Schutzgüter unterschiedlich zu bewerten sind. Weniger hydrophobe, flüchtigere Vertreter spielen bei der Exposition der Pflanzen und der diesen folgenden Nahrungskette eine bedeutendere Rolle, während stärker fettlösliche, weniger flüchtige Vertreter eine besondere Akkumulation im Boden zeigen und somit für den Bodenschutz und für die Exposition der den Destruenten folgenden Nahrungskette vergleichsweise von höherer Bedeutung sind. Anhand weiter unten dargestellter Ergebnisse, ist auch ableitbar, daß vergleichsweise besser wasserlösliche und flüchtigere Vertreter der persistenten organischen Schadstoffe offenbar zu stärkeren Verlagerungen im Boden und somit zu einem vergleichsweise höheren Austrag in das Grundwasser neigen. Weiters konnte festgestellt werden, daß die Gehalte der persistenten organischen Schadstoffe nur teilweise mit dem Nadelalter zunehmen.

PCDD/F: Tendenziell nehmen am Weg „zunehmendes Nadelalter - Auflagehumus - zunehmende Bodentiefe“ die Dioxinanteile ab und die Furananteile an den Gesamt-PCDD/F-Gehalten zu. Während bei den Nadeln dies in erster Linie auf die Zunahme niedrigchlorierter Furane mit dem Nadelalter zurückzuführen ist, liegen die Gründe beim Boden in der Zunahme hochchlorierter Furane mit der Tiefe, da die niedrigchlorierten PCDD/F mit zunehmender Bodentiefe wieder abnehmen.

PCB: Die mittleren PCB-Muster in den drei Nadeljahrgängen und den einzelnen Bodentiefenstufen der näher untersuchten Standorte zeigen, daß im 1. Nadeljahrgang eher niedrigchlorierte PCB zu höheren Anteilen an der Gesamtkonzentration vorhanden sind, in den älteren Nadeljahrgängen sowie in den Bodentiefenstufen eher höherchlorierte PCB höhere Anteile an der Gesamtkonzentration aufweisen. Nachweise von PCB 28 und PCB 52 mit geringerem Chlorierungsgrad in den Mineralbodentiefenstufen aber nicht im Auflagehumus zeigen, daß diese zwei Kongenere offenbar im Boden deutlich verlagert werden.

PAH: In ähnlicher Weise zu den PCB wurden bei den PAH besonders Vertreter mit niedrigerem Molekulargewicht in den Nadeln nachgewiesen, im Boden jedoch schwerere PAH. Anhand der mustermäßigen Unterschiede werden im Boden selbst besonders die vergleichsweise besser wasserlöslichen PAH mit drei aromatischen Ringen verlagert. Zudem scheinen sechsringige Vertreter im Boden besser verlagerbar zu sein als fünfringige, weniger hydrophobe PAH, was mit dem lösungsvermittelnden Einfluß gelöster organischer Substanz im Boden in Zusammenhang stehen könnte.

HCH: Bei den HCH zeigte sich erwartungsgemäß eine Anreicherung des besonders zur Akkumulation neigenden β -HCH im Boden. In 0-5 cm wurde die Gesamtkonzentration durch dieses Isomer dominiert.

DDX: Ein bei einzelnen Standorten festgestelltes höheres Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE im Mineralboden als im darüberliegenden Auflagehumus deutet darauf hin, daß weiter zurückliegende Ursachen der DDX-Belastungen im Waldboden auf vergleichsweise weniger weit entfernte Anwendungen – möglicherweise im Wald selbst - zurückzuführen sein dürften. Anhand der Ergebnisse für die fünf näher untersuchten Standorte und der Massenbilanzierungen wurden Hinweise auf frühere DDT-Anwendungen im österreichischen Wald selbst als

Ursache der Belastungen festgestellt. Diese Ergebnisse zeigten aber auch, daß der DDX-Eintrag in den österreichischen Wald in früheren Jahren höher war bzw. in den letzten Jahren deutlich abgenommen hat.

Ergebnisse der Massenbilanzierungen:

Die Massenbilanzierungen zeigten, daß bei den PCDD/F, PCB, HCB und DDX ein Vielfaches der derzeitigen österreichischen Jahresemission im Waldboden Österreichs gespeichert ist bzw. der jährliche Eintrag in die österreichische Landschaft höher als die Jahresemission anzusetzen ist (Tab. II). Der Wald repräsentiert lediglich 46 % der Fläche des Bundesgebietes. Da die Bilanzierungen auf Basis von Daten aus Gebieten in großer Distanz zu Quellen durchgeführt wurden, ist wahrscheinlich, daß die berechneten Massen eine Unterschätzung der tatsächlichen Größen darstellen. Als Ursachen für die im Vergleich zur Jahresemission mehrfachen Anreicherungen bzw. Einträge sind die Persistenz der Verbindungen, höhere Emissionen in vergangenen Jahren, eine noch nicht ausreichende Quantifizierung von Quellen sowie grenzüberschreitender Luftschadstofftransport anzusehen.

PCDD/F: Alleine in der Blatt-/Nadelbiomasse des österreichischen Waldkronendaches ist größenordnungsmäßig eine gesamte österreichische PCDD/F-Jahresemission gebunden. Die PCDD/F-Menge, die im Biomassezuwachs dieses Kompartiments während der Vegetationsperiode 1993 gebunden ist, entspricht einer gesamtösterreichischen PCDD/F-Emission während dieses Zeitraumes. Eine Abschätzung der PCDD/F-Jahresdeposition in Österreichs Wald anhand von Nadeln ergibt, daß größenordnungsmäßig eine gesamte österreichische Jahresemission alleine in den österreichischen Wald eingetragen wird. Die im Mittel höhere, geschätzte PCDD/F-Deposition während der letzten 60 Jahre im Vergleich zur Abschätzung des aktuellen Eintrags anhand der Nadeln dürfte einen Hinweis darstellen, daß der PCDD/F-Eintrag in österreichische Hintergrundgebiete aufgrund der emissionsreduzierenden Maßnahmen in den letzten Jahren rückläufig war. Der Waldboden Österreichs enthält rund 150 österreichische PCDD/F-Jahresemissionen auf Basis von 1994.

PCB: In etwa 10 österreichische PCB-Jahresemissionen sind im österreichischen Waldboden gespeichert.

Lindan: 1993 waren weniger als 5 % der in diesem Jahr in Österreich angewendeten Lindan-Menge im Waldboden und in der Nadel-/Blattbiomasse im Kronendach des österreichischen Waldes enthalten. In landwirtschaftlichen Böden Österreichs sind ebenfalls weniger als 10 % der ausgebrachten Menge enthalten. Daraus ergibt sich insgesamt eine Differenz von mindestens 85 % der in die österreichische Landschaft ausgebrachten jährlichen Lindan-Menge, die in diesen Kompartimenten nicht wiederfindbar ist. Es wird vermutet, daß diese Menge durch Metabolisierungsprozesse von Lindan in andere Substanzen und die Verlagerung und Verflüchtigung in andere Umweltkompartimente (Grundwasser, Luft) erklärbar ist.

HCB: Mehr als das Hundertfache der jährlichen österreichischen HCB-Emission sind im Waldboden gebunden. Die alleine in der Blatt-/Nadelbiomasse des österreichischen Waldes gebundene Menge an HCB entspricht dem Zwanzig- bis Dreißigfachen einer Jahresemission. Die HCB-Menge im Blatt-/Nadelbiomassezuwachs des Kronendachs von Österreichs Wald während der Vegetationsperiode 1993 repräsentiert bereits das Vier- bis Neunfache einer österreichischen HCB-Jahresemission.

DDX: Im gesamten österreichischen Waldboden sind 8500 kg DDX gespeichert. Dies entspricht etwa dem doppelten des jährlichen DDT-Einsatzes in Österreich Anfang der Achtziger-Jahre, als dessen Verwendung noch erlaubt war. Damit zählt DDX trotz mittlerweile mehrjährigem Ausstieg der Verwendung nach wie vor zu den mengenmäßig bedeutendsten organischen Schadstoffen im Waldboden. In der grünen Kronenbiomasse des österreichi-

schen Waldes sind nur wenige Kilogramm an DDX gespeichert. Dies sowie die Auswertungen zu fünf näher untersuchten Standorten weisen daraufhin, daß der DDX-Eintrag in die österreichische Landschaft in früheren Jahren deutlich höher war. Die Anwendung von DDT ist mittlerweile seit einigen Jahren in Österreich verboten, die jährliche Emission dürfte daher bei Null liegen. Jene Masse an DDX, die mit einem Wert zwischen 2,5 und 5 kg im Nadel-/Blattbiomassezuwachs des Kronendachs des österreichische Waldes während der Vegetationsperiode 1993 enthalten war, dürfte daher in erster Linie auf grenzüberschreitenden Ferntransport zurückzuführen sein.

PAH: In etwa eine halbe österreichische PAH-Jahresemission ist im gesamten Waldboden Österreichs gespeichert. Im grünen Waldkronendach des österreichischen Waldes ist nur ein Bruchteil einer österreichischen PAH-Jahresemission gebunden. Für diese vergleichsweise zur Jahresemission geringen Mengen an PAH in diesen Kompartimenten werden photochemischer Abbau in der Atmosphäre und Verlagerungs-, Verflüchtigungs- und Abbauprozesse im Boden in Betracht gezogen. Die Gegenüberstellung verschlechtert sich erheblich, wenn Benzo(a)pyren (BaP), ein besonders kanzerogener und im Boden stärker zur Akkumulation neigender Vertreter, für die Vergleiche herangezogen wird. Demnach wäre eine österreichische BaP-Jahresemission im Waldboden gespeichert. In den land- und forstwirtschaftlichen Böden Österreichs zusammen dürften in etwa sechs österreichische BaP-Jahresemissionen enthalten sein.

Tab. II: Schätzwerte der persistenten organischen Schadstoffe im Boden und in der grünen Kronenbiomasse des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zu Emissionsdaten

	PCDD/F		PCB	Lindan	HCB	DDX	PAH	BaP
	kg	g ITEQ						
Waldboden Österreichs (46 % des Bundesgebiets)	313	4600	2500	290	120	8500	215	11
Blatt-/Nadel-Gesamtbiomasse des Kronendachs in Österreich (1993)	1,9-2,6	25-34		180-240	22-30	13-17	3,2-4,2	
Blatt-/Nadelbiomassezuwachs Ve- getationsperiode 1993	0,36-0,73	4,8-9,6		34-69	4,3-8,5	2,5-4,9	0,6-1,2	
österreich. Jahresemissionen ¹		28,7	264	14000	1	≈0	458	14
österreich. Emissionen während einer Vegetationsperiode ¹		6					6,3	
mittlere jährliche Gesamtdepositi- on in Österreichs Wald während der letzten 60 Jahre (aus Bodendaten geschätzt)	5,2	76						
Gesamtdeposition in Österreichs Wald 1993 (aus Nadeln geschätzt)	1,7-4,5	22-59						

¹ Emissionsdaten: PCDD/F, PAH, BaP im Jahr 1994 (KÖNIG et al. 1997)
HCB, PCB im Jahr 1990 (BERDOWSKI et al. 1997), zur Vergleichbarkeit mit den bei der vor-
liegenden Untersuchung berechneten PCB-Summen anhand von sechs Kongeneren wurde
die Jahresemission für alle PCB durch 5 dividiert
Lindan im Jahr 1993 (SATTELBERGER 1997)

Im Vergleich zu einer Abschätzung für die landwirtschaftlichen Böden Österreichs zeigt sich, daß im Unterschied zu diesen in Waldböden mehr Lindan als HCB vorhanden ist. Dieser

Unterschied ist vermutlich auf die anwendungs- und physiko-chemisch-bedingt stärkere Verflüchtigung von Lindan als HCB aus landwirtschaftlichen Flächen und somit auf einen stärkeren Eintrag von Lindan in Flächen anderer Nutzungen zurückzuführen. Dieser Unterschied könnte jedoch auch auf frühere Lindan-Anwendungen im Wald selbst zurückzuführen sein. DDX ist Schätzungen zufolge im gesamten Waldboden Österreichs in größeren Mengen vorhanden als in den gesamten landwirtschaftlich genutzten Böden Österreichs. Bei anderen Pestiziden wie HCH und HCB sowie Verbindungen wie PCB, die ausschließlich ungewollt in die Landschaft eingetragen werden, war dies umgekehrt. Auch dies könnte auf frühere DDT-Anwendungen im Wald selbst hindeuten.

Maßnahmen:

Unabhängig davon, daß jede Schadstoffgruppe individuell zu betrachten ist, kann generell empfohlen werden, weitere Bemühungen anzustellen, um den Eintrag der organischen Schadstoffe in den österreichischen Wald vorsorglich zu verringern. Dafür sprechen, daß bei höherer Belastungssituation zumeist eine Reihe von organischen Schadstoffen und Schwermetallen in höheren Konzentrationen detektierbar ist, die Akkumulation der Verbindungen in der Umwelt und besonders im Wald, die besondere Toxizität gegenüber einer Reihe von Organismen, der unzureichende Wissensstand zu den ökosystemaren Wirkungen der einzelnen Schadstoffe im Wald und die Möglichkeit synergistischer Effekte. Bei den letzten beiden Aspekten besteht erhöhter Untersuchungsbedarf. Es konnte gezeigt werden, daß selbst in Gebieten in großer Distanz zu den eigentlichen Quellen die untersuchten Schadstoffe – teilweise in Konzentrationen wie in Ballungsräumen – nachweisbar sind. Erhöhte Einträge in hochgelegenen alpinen Lagen Österreichs konnten nachgewiesen werden. Hinweise auf grenzüberschreitenden Ferntransport wurden identifiziert. Die Ergebnisse bestätigen die Sinnhaftigkeit und Notwendigkeit laufender Bemühungen zur Emissionsreduktion im Land. Daneben sind aber jedenfalls international weitere Schritte zu setzen, um den Eintrag persistenter organischer Schadstoffe in die österreichische Landschaft zu verringern.

SUMMARY: PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN BACKGROUND FOREST AREAS OF AUSTRIA

Norway spruce needles (1st needle age class, taken in October 1993) and raw humus (complete O_i, O_f, O_h-layer) from 25 background forest sites, situated in different Austrian regions, far away from settlements, industry and public roads, were analysed for their contents of polychlorinated dibenzodioxins and -furans, polychlorinated and polybrominated biphenyls, hexachlorocyclohexanes, chlorobenzenes, chlorophenols, DDT and its metabolites, as well as for polycyclic aromatic hydrocarbons. In addition, the needles were also investigated for their heavy metal contents. These pollutants accumulate in the environment and are particularly toxic to a number of organisms and have therefore attracted international attention. Persistent organic pollutants may enter the environment through various pathways: some are used as pesticides (lindane, hexachlorobenzene, pentachlorophenol, DDT); others are part of oils or other liquids used for the various purposes (polychlorinated and polybrominated biphenyls). Polychlorinated dibenzodioxins, and -furans and polycyclic aromatic hydrocarbons are not associated with any particular use. For this study three exposed alpine sites of one altitude profile (Achenkirch, Tyrol) were taken into consideration as well. At five other sites analysis was extended to the 2nd and 3rd needle age classes as well as to the 0-5 cm and 5-10 cm mineral soil layers. For both the investigation design and methodology comparability of measured concentrations was paramount: for example, to guarantee similar humus conditions and humus layers only sites stocked to 100 % by Norway spruce were chosen. Needle samples were taken at the 7th branch whirl from the top and from all wind directions of two predominant trees. All sampling sites were located within the forest to avoid edge effects. The investigated parameters were evaluated together with other parameters derived from other monitoring programmes. All data were subjected to comprehensive statistical analysis.

When evaluating the results for the investigated media two aspects should be taken into consideration: Spruce needles are an indicator of the atmospheric pollution during the represented period of time. Since the results for the 1st needle age class reflect one growing period and the indicator is a plant, conclusions might be drawn with regard to site-specific differences in exposure of plant foodstuffs and animal feed. The raw humus concentration is the result of the total input of pollutants to the sites over several years, and stems from dry and wet deposition as well as litterfall. The raw humus concentrations can be used as indicators for soil conservation measures. The fact that with the exception of PAH no correlation could be established between the concentrations of the identical pollutants detected in the needles and raw humus is another factor underlining the very different indication of the two investigated media. In other words, higher or lower concentrations in the needles do not correspond to higher or lower raw humus concentrations. This result might be partly due to the fact that contrary to the humus layer the needles are not exposed to emissions from heating during the winter season.

Table I shows that nearly all pollutants were detected in the investigated media. Hence, it has been confirmed also for Austria that these extremely toxic substances are present in the environment, and this even in regions far away from the sources. Particularly worth mentioning is the presence of pollutants which have meanwhile been banned in Austria and numerous other countries (e.g. DDT, HCB). The concentrations of these compounds in the needles thus provide evidence of their long-range transport, their raw humus concentrations indicating their particular persistence and accumulation in the environment. On the whole, the detected concentrations are in the order of magnitude expected for Central European background areas. However, at the comparably higher polluted background sites, the concentrations of polychlorinated dibenzodioxins and -furans and polycyclic aromatic hydrocarbons reach levels reported for areas close to sources. This is another evidence of the long-range transport of these pollutants. With regard to the investigated parameters it can be said that the differences in pollutant loading between the sites show the same tendency in most ca-

ses, when one considers the needle contents per kg dry substance or per 100 needles and the raw humus contents per kg dry substance or per ha.

Results for individual pollutants:

Polychlorinated dibenzodioxins and –furans (PCDD/F):

Concentrations in the raw humus were ten times higher than in the needles (Table I). Particularly striking, the group of alpine sites situated comparably higher showed a PCDD/F pattern in the needles with a comparably higher relative share of highly chlorinated PCDD/F and dioxins which indicates more distant origins of the PCDD/F load. As compared to the group of all other sites, this group of high-altitude alpine sites showed significantly higher PCDD/F concentrations in the needles. However, cluster analysis allowed to identify a group of four sites whose similar PCDD/F homologue profiles point to regional sources for the detected needle contents. In terms of toxic equivalents they show comparably higher PCDD/F needle concentrations. For raw humus significantly higher concentrations of the sum of PCDD/F and toxic equivalents were ascertained north of the Central Alps, especially in the Mühlviertel and Waldviertel areas, as compared to other geographic areas. All investigated sites showing above average raw humus concentrations are situated north of the Central Alps. This indicates a comparably higher PCDD/F input to these regions during the last years. There are a number of facts pointing to long-range transboundary transport of PCDD/F as another important source of the measured concentrations. However, for some sites results were obtained which clearly show the necessity to take regional measures in order to reduce the PCDD/F pollution in Austria. Together with results from literature, the differences in the PCDD/F homologue profiles between the needles and raw humus not only indicate higher total PCDD/F inputs to forests as compared to open fields, but also higher shares of lower chlorinated PCDD/F, which are considered more toxic.

Polychlorinated biphenyls (PCB):

Without exception, the PCB contents of spruce needles remained below the detection limit and the quantification limit, respectively. The raw humus samples showed distinctly higher concentrations (Table I). Again, the Mühlviertel and Waldviertel areas, situated in the north of Austria, stood out for their comparably higher raw humus concentrations. The detection of coplanar PCBs in raw humus and a comparison of toxic equivalent concentrations between PCDD/F and PCB revealed a several times higher load caused by PCB compared to PCDD/F. Thus, when compared to PCDD/F, PCB play a more important role for the current toxicity load of Austrian background forest sites.

Polybrominated biphenyls (PBB):

PBBs were detected only occasionally in the raw humus samples of a few sites (>0.2 and >0.5 µg/kg, respectively).

Hexachlorocyclohexanes (HCH):

For nearly all sites needle concentrations were found to be higher than raw humus concentrations (Table I). The detected concentrations indicate higher loads for background areas in Central Europe than in Scandinavia, for example. Furthermore, regional differences were identified. Spruce needles from the northern and the eastern half of Austria and from sites lying below 1000 m are significantly higher polluted than needles in the south or west of Austria or from sites situated higher than 1000 m. Particularly striking, again, markedly higher needle contents were observed in the Mühl- and Waldviertel areas. Most of the sites with

higher needle concentrations are situated closer to agriculturally intensively used areas and show comparably higher γ -HCH/ α -HCH ratios. This indicates that comparably higher spruce needle concentrations to a large extent seem to be due to recent agricultural use of lindane in Austria or close to the Austrian border. For raw humus elevated concentrations were detected at sites whose γ -HCH/ α -HCH ratios rather point to comparably more distant pollution sources or earlier applications. However, regional differences between the geographic areas could not be identified.

Hexachlorobenzene (HCB) and other chlorobenzenes:

Similar to HCH, at some sites detected concentrations were higher in the needles than in the raw humus samples. Generally, HCB concentrations are considerably lower than lindane concentrations (Table I). Occasionally tetra- and pentachlorinated benzenes were detected in the spruce needles (>0.1 or >0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$). The sites in the Mühl- and Waldviertel areas, situated in the north of Austria, showed above average, significantly higher spruce needle and raw humus concentrations than other regions. Moreover, spruce needles from sites in the eastern half of Austria showed significantly higher concentrations than sites in the west. There are several indications that the higher concentrations found in these landscape areas are partly influenced by transboundary transport of air pollution.

Pentachlorophenol (PCP) and other chlorophenols:

Only at a few background sites did the concentrations of PCP, tri- and tetrachlorinated phenols in the spruce needles and raw humus samples lie above the detection limit of $1\mu\text{g}/\text{kg}$ (Table I). Next to all measured concentrations remained below $2\mu\text{g}/\text{kg}$. The results of other investigations lead to the assumption that PCP would have been detected had the detection limit been ten times lower. This implies that current PCP concentrations in the investigated compartments of Austrian background forest sites are in the same order of magnitude as HCB.

DDT and metabolites (DDX):

Despite the ban on its use DDT was detected in the spruce needles of more than half of the sites. This points to ambient air pollution. Raw humus contents have revealed to be much higher than needle contents. Quantitatively, the concentrations found in this compartment make DDT one of the most important pollutants of this investigation (Table I). Nearly all sites in the needles of which DDT was detected are in the eastern half of Austria. With regard to raw humus the Mühl- and Waldviertel areas as well as the Southeast Alps showed significantly higher concentrations than regions in the Northern or the Central Alps. Sites with a smaller p,p' DDT/ p,p' DDE ratio, p,p' DDT being the insecticide's main component and p,p' DDE its main metabolite, are an indication of comparatively more distant sources of pollution or applications lying further back in time. Hence, compared to the group of sites in the Central Alps, the above average DDX concentrations found in raw humus samples of the Mühl- and Waldviertel areas and the Southeast Alps seem to be due to more distant sources or earlier applications. Compared to the western part of Austria, DDX concentrations in the raw humus of sites in the eastern part of Austria are due to more distant sources or to applications dating further back in time. Sites showing a below average p,p' DDT/ p,p' DDE ratio are situated significantly lower than sites with an above average p,p' DDT/ p,p' DDE ratio. There are several indications of the raw humus content at sites with a lower p,p' DDT/ p,p' DDE ratio being due to earlier applications of DDT in Austria, presumably even in forest areas.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH):

As expected, in terms of concentration, PAH represent the most important group of substances among the organic pollutants investigated (Table I). Raw humus contents are much higher than needle contents. For the Mühl- and Waldviertel areas both investigated media showed higher contents than other regions. With regard to raw humus, the region north of the Central Alps and the eastern half of Austria, showed significantly higher concentrations than the southern and western half, respectively. All background sites with above average concentrations are located north of the Central Alps. This leads to the conclusion that these areas were subject to a higher PAH input during the last years. Sites below 1000 m sea level showed significantly higher concentrations than the needles from sites situated higher up. Significant differences were identified between the PAH patterns of the needles and the raw humus. The total PAH concentration is made up of a high share of less hydrophobic, more volatile PAH of lower molecular weight in the needles; the proportion of less volatile, better lipophilic PAH with a higher adsorption capacity and of higher molecular weight is higher in the raw humus. These differences in the concentration ratios between needles and raw humus occurring with the individual substances could be very well explained by regression analysis using the parameters vapour pressure, n-octanol/water partition coefficient, partition coefficient between the dissolved/adsorbed proportion and the molecular weight of the individual PAHs.

Whereas the PAH patterns of the raw humus of the various sites showed a great similarity, differences could be identified in the PAH patterns of the needles. Sites with a PAH pattern in the needles having comparably higher relative shares of chrysene and benzo(b)fluoranthene showed significantly higher concentrations of the sum of PAH. This applies to investigated sites situated in the north east of the country. Higher shares of these PAH are associated with combustion processes and the pyrolysis of coal. Especially sites in the south of Austria showed a needle PAH pattern characterised by a higher relative share of benzo(g,h,i) perylene. Here, the contribution of car traffic to the PAH pollution seems to be higher than at other sites. The needles of these sites, however, did not show any significant PAH contents.

Table I: Persistent organic pollutants, lead and cadmium in spruce needles (1st needle age class, taken in October 1993) and in raw humus (complete O₁-, O₂-, O₃-layer) of Austrian background forest sites

substance	unit	spruce needles (n=24)		raw humus (n=25)	
		median	range	median	range
PCDD/F	ng/kg	40	14-168	319	106-2676
PCDD/F	ng ITEQ/kg	0.6	0.3-1.9	4.0	1.6-31.0
PCB (Σ of PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180)	µg/kg	0.2	n.d.-0.4	3.3	0.2-7.5
HCH (Σ of α, β, γ, δ, ε)	µg/kg	6.4	2.7-9.7	3.3	0.6-6.6
γ-HCH (lindane)	µg/kg	5.1	2.0-7.9	2.2	0.6-3.4
HCB	µg/kg	0.6	0.3-1.1	0.5	n.d.-1.9
PCP	µg/kg	n.d.	<2.0	n.d.	n.d.-2.1
DDX (Σ of DDT, DDD, DDE)	µg/kg	0.2	n.d.-2.4	7.8	n.d.-22.0
PAH (Σ of 16 EPA-PAH without naphthalene)	µg/kg	48	28-412	210	68-1342
lead	mg/kg	0.4	<0.1-1.6		
cadmium	mg/kg	0.04	<0.01-0.18		

Heavy metals:

The heavy metal contents in the first needle age class lie within the range of contents typical of background sites and they are markedly lower than contents found at sites close to emission sources. For lead and cadmium it was not possible to identify specific regions with significantly higher contents. Needles showing above average concentrations were found all over Austria. Due to emission-reducing measures the lead concentrations currently detectable in the needles are much lower than the ones detected over the last decades. Significant positive correlations could be established between the needle contents of iron and copper, manganese and nickel, manganese and cadmium and manganese and aluminium. These results seem to be influenced by the chemical soil conditions.

Correlations between the parameters:

With decreasing pH-values in the raw humus the needle concentrations of the elements aluminium, manganese and iron show a tendency to increase. Furthermore, with regard to raw humus a significant negative correlation was established between the pH-value and the concentrations of the organic pollutants investigated (with the exception of HCH). Evidence from literature suggests that there is no causal relationship between the raw humus contents of these parameters and the pH-values. The stock of raw humus per ha is assumed to be the cause of this relationship, since it correlates negatively with the pH-values and positively with the raw humus concentrations of several organic compounds.

On account of the pesticidal properties of DDX and the significant correlation established by means of partial correlation analyses it can theoretically not be excluded that the DDX load of the raw humus itself contributes to higher amounts of raw humus. Experiments should be performed to clarify if there is a causal relationship. Should this assumption be confirmed, the assessment of soil pollution with DDX would have to be subjected to fundamental changes.

The same holds true for the magnesium contents of the needles which show a tendency to decrease as the raw humus concentrations of lindane, lead and the sum of HCB, PCB, PCDD/F and lead increase. This correlation was identified by means of partial correlation analysis using the pH-value as control variable. Theoretically it cannot be excluded that these compounds exert a certain influence on destryents, humus decomposition and thus nutrient supply. Hence, a causal relationship cannot be excluded either. Again, experiments should be carried out to evaluate this. All the more so, since magnesium deficiencies are seen as one cause of novel forest decline.

And even if these statistical relationships should turn out to be merely coincidental, at least they demonstrate that a number of unfavourable factors accumulate at some of the investigated forest sites. These factors comprise inter alia a bad supply of trees with individual nutrients, acid soils, higher loads of inorganic and organic pollutants.

It was apparent from the needle results, and even more obvious with raw humus, that there are positive, partly strong, correlations between the concentrations of most of the investigated pollutants. For example, the PCDD/F content of raw humus can be very well depicted through its PCB content by means of regression equation with a R^2 of 0.75. This means that forest stands are not exposed to one single pollutant only, but to a complex mix of organic and inorganic substances. The impact of these individual substances on forest ecosystems still remains to be investigated in detail, and this lack of knowledge is all the more disconcerting in view of possible synergistic effects.

There is a stronger, i.e. more significant, correlation between substances for which a stronger causal relationship can be established. Overall, in the needles the lower chlorinated furans or PCDF correlate stronger with lead and PAH. In raw humus lower chlorinated PCDD/F correlate stronger with PCB than other PCDD/F homologues or the sum of PCDD/F. Higher relative shares of lower chlorinated PCDD/F or PCDF indicate closer sources of the pollution,

which explains the stronger correlation with the lead, PAH and PCB concentrations. Another result from the needle investigations worth mentioning is that of all PAH benzo(ghi)perylene, which is commonly associated with car traffic emissions, shows the highest positive correlation with lead. This implies that the elevated lead concentrations found in the needles of background sites during the represented vegetation period still have to be attributed to car traffic and this despite the emission-reducing measures implemented.

Overview of the multivariate overall pollution situation:

For both the needles and raw humus cluster analyses of the overall pollutant pattern revealed that sites in the Mühl- and Waldviertel areas had a comparably higher overall pollutant load. Some sites of these regions were separated as outliers with a higher overall pollutant load or were grouped together with other sites having a similar pollutant pattern, the overall load being comparably higher. It is remarkable that needles from sites situated closer to agriculturally intensively used areas tended to have higher concentrations of the investigated pesticides. Furthermore it has to be noted that most of the alpine sites showed similar pollutant loads for both needles and raw humus.

The site specific differences of the overall raw humus pollutant load can be explained by two principal components explaining 80 % of total variance. The first principal component has high loadings for PCDD/F, PAH and lead, all of which are substances emitted into the environment without being associated with any particular form of application. The second principal component is dominated by HCH, DDX and HCB, which are (were) used as pesticides. This result confirms that the different overall pollutant load of raw humus, and hence differences of the several years' input of pollutants to the individual forest sites, is to be attributed to these different and varying causes and sources. PCB, but also HCB, show considerable loadings for both principal components. Both substances are emitted to the environment both by their use and through emissions from technical and combustion processes. The result of the principal component analysis clearly reflects this.

Results for the altitude profile:

The results for the three sites of the investigated altitude profile clearly show the unfavourable conditions prevailing with regard to the input of persistent organic pollutants, lead and cadmium to alpine areas in Austria. With the exception of PAH, HCH and HCB in the needles, the site at the highest altitude in both the needles and raw humus showed higher concentrations of all investigated pollutants than the sites situated below. The PCDD/F homologue profiles in the needles revealed that during the represented growing period the PCDD/F loading of the highest-altitude site and the lower-lying sites, respectively, were caused by different sources. As compared to the lower-lying sites, the higher share of highly chlorinated PCDD/F and a higher dioxin/furan ratio found in the needles of the high elevation site indicate further distant sources as reason for the detected concentrations. The raw humus, however, did not show this difference in PCDD/F homologue profiles. Apart from higher DDX levels, the raw humus of the highest site showed a markedly higher p,p'-DDT/p,p'-DDE ratio. This can be seen as an evidence of DDX loading of the highest site being caused by the transport of air masses from more recent applications. But since DDT has been banned in Austria and neighbouring Germany for several years now, the raw humus concentrations of the highest-elevation site have to be attributed to long-range transport, too.

Results for the first three needle age classes and the soil profiles:

A comparison of the concentrations of the first three needle age classes, in raw humus and in the mineral soil layers 0-5 cm and 5-10 cm of five thoroughly investigated sites revealed that as compared to the needles and mineral soil layers the concentrations of PCDD/F, the

sum of PCBs, DDX and the sum of PAHs were higher in raw humus but decreased with increasing soil depth. This confirms the particular accumulation of all these substances in the uppermost soil horizons as well as their comparatively low tendency to be translocated in soil. The concentrations of HCH and HCB were partly higher in the needles than in soil. Correspondingly, less hydrophobic, more volatile PAH and PCB in the needles made a higher contribution to the total PAH and PCB concentration compared to soil. Together with the results presented above this leads to the conclusion that, independent of the toxicity of the individual substances, the impact of persistent organic compounds which enter the environment has to be evaluated from case to case with regard to the exposure of following food chains or the mainly affected environmental media. Less hydrophobic, more volatile organic compounds might quantitatively play a more important role in the exposure of plants and the following herbivores, whereas more lipophilic, less volatile compounds show a strong tendency to accumulate in soil and, hence, are of comparatively higher importance with regard to soil protection and the exposure of the food chain following the destruent. Further results, which will be presented further on, lead to the conclusion that comparatively less hydrophobic and more volatile persistent organic compounds show a stronger tendency for translocation in soil, which increases their potential translocation into groundwater. Furthermore it could be ascertained that the contents of persistent organic compounds only in part increase with needle age.

PCDD/F: On the way from increasing needle age to raw humus and increasing soil depth the relative shares of dioxins diminish, while the shares of furans to the overall PCDD/D contents increase. With the needles the reasons for this lie mainly with the increase of low chlorinated furans with needle age, whereas in soil the contents of highly chlorinated furans increase with depth, as the low chlorinated PCDD/F decrease with increasing soil depth.

PCB: The mean relative PCB patterns in the three needle age classes and the individual soil horizons of the further investigated sites showed that in the first needle age class rather low chlorinated PCB tend to have a higher share in the overall PCB concentration, whereas the higher needle age classes and the deeper soil layers tend to have a higher share of higher chlorinated PCB. The fact that PCB 28 and PCB 52 with a lower degree of chlorination could be detected in the mineral soil layers but not in raw humus shows that these two congeners obviously are considerably translocated in soil.

PAH: Similar to PCBs, mainly PAHs of lower molecular weight were detected in the needles, whereas the soil contained heavier PAHs. The differences in relative pattern show that especially the less hydrophobic PAH with three aromatic rings are comparably better translocated in soil. Furthermore, six-ring compounds seem to be more easily translocated than five-ring comparably less hydrophobic PAH, which could be due to the solubilizing effect of dissolved organic matter in soil.

HCH: As expected, the soil showed an accumulation of the readily accumulating β -HCH. The 0-5 cm layer was dominated by this isomer.

DDX: Some sites showed a higher p,p'-DDT/p,p'-DDE ratio in mineral soil as compared to the humus layer above. This indicates that earlier causes of the DDX loading in forest soil seem to be attributable to comparably less distant applications, probably even in forests. The results of the five closely investigated sites together with the mass balances produced evidence of the DDT loading being caused by former DDT applications to the Austrian forests, too. The results also show that the DDX input to Austrian forests used to be higher in previous years, but has considerably decreased over the last years.

Results of the mass balances:

The mass balances show that many times the current Austrian annual emission of PCDD/F, PCB, HCB, and DDX is stored in the Austrian forest soil and that the annual input into the Austrian landscape is higher than the annual Austrian emission (Table II). The Austrian fo-

rests represent only 46% of the complete Austrian territory. Since the mass balances were carried out on the basis of data from areas situated far away from sources, it is likely that the calculated masses underestimate the actual amounts. The reasons for the as compared to the annual emission multiple amounts of accumulation or input are the persistence of these compounds, higher emissions in previous years, lacks in quantification of the sources and the transboundary transport of air pollutants.

PCDD/F: An amount of PCDD/F equalling the total Austrian annual emission is bound in the leaf/needle biomass of the Austrian forest canopy alone. The amount of PCDD/F bound in the biomass increment of this compartment during the growing period 1993 corresponds to the total Austrian PCDD/F emission during this period. Based on the needle data, an estimate of the annual PCDD/F deposition yields that inputs into the Austrian forest alone are in the order of magnitude of the annual Austrian PCDD/F emission. The higher, estimated mean annual PCDD/F deposition during the last 60 years, as compared to the estimate of current annual inputs on account of the needle data, indicates that the PCDD/F input to Austrian background sites has gone down in the course of the last years due to emission reduction measures. With 1994 as the baseline, the forest soil of Austria contains about 150 times the annual Austrian emission of PCDD/F.

PCB: About ten times the annual Austrian PCB emission is stored in Austrian forest soil.

Lindane: In 1993 less than 5% of the amount of lindane used in Austria this year were contained in forest soil and the needle/leaf biomass of the canopy of the Austrian forests. Similarly, the agriculturally used soils in Austria contain less than 10% of the annual amount used. The remaining 85% of lindane annually used in Austria landscape could not be found in these compartments. It is assumed that this is due to the metabolism of lindane into other substances and its translocation and volatilisation into other environmental compartments (groundwater, air).

HCB: More than 100 times the annual Austrian HCB emission is bound in forest soil. The amount bound in the leaf/needle biomass of the Austrian forests alone corresponds to twenty to thirty times the annual emission. The amount of HCB in the leaf/needle biomass increment of the Austrian forest canopy during the growing period 1993 already amounts to four to nine times the Austrian annual HCB emission.

DDX: 8,500 kg DDX are stored in the Austrian forest soil. This corresponds to two times the amount of DDT annually applied in Austria in the beginning of the 1980s, when it was still allowed to use DDT in Austria. This makes DDT quantitatively one of the most important organic pollutants in forest soil, and this despite its ban several years ago. In contrast to this, only a few kilograms of DDX are stored in the green canopy biomass of the Austrian forests. This as well as results from the five closely investigated sites point to a distinctly higher DDX input to the Austrian landscape in previous years. Since the use of DDT has been banned in Austria for several years now, the annual DDT emissions should be zero. Therefore the amount of DDX (varying between 2.5 and 5 kg) present in the needle/leaf biomass increment of the canopy of Austrian forests in 1993 seems to be mainly due to long-range transboundary air pollution.

PAH: About half the annual Austrian PAH emission is stored in the Austrian forest soil, whereas only a small fraction is bound in the green crown canopy. Compared to the annual PAH emission the amounts of PAH contained in these compartments are rather small, which is supposedly due to photochemical decomposition in the atmosphere and translocation, volatilisation and decomposition processes in soil. This scenario deteriorates considerably if benzo(a)pyrene, a particularly cancerogenic substance which readily accumulates in soil, is taken into consideration. In this case, the amount of BaP stored in the forest soil would be equivalent to one Austrian annual BaP emission. On the whole, the Austrian soils used for agriculture and forestry contain about six times the Austrian annual BaP emission.

Table II: Estimate of the amount of persistent organic pollutants in soil and in the green crown biomass of Austrian forests (46 % of federal territory, 3.878 Mio ha) compared with emission data

	PCDD/F		PCB	lindane	HCB	DDX	PAH	BaP
	kg	g ITEQ	kg	kg	kg	kg	t	t
Austrian forest soil	313	4600	2500	290	120	8500	215	11
leaf/needle biomass of the canopy of the Austrian forests (1993)	1.9-2.6	25-34		180-240	22-30	13-17	3.2-4.2	
leaf/needle biomass increment of the canopy of the Austrian forests during growing period 1993	0.36-0.73	4.8-9.6		34-69	4.3-8.5	2.5-4.9	0.6-1.2	
Austrian annual emissions ¹		28.7	264	14000	1	≈0	458	14
Austrian emissions during one growing period ¹		6					6.3	
mean annual deposition into the Austrian forests during the last 60 years (estimated from soil data)	5.2	76						
annual deposition into the Austrian forests in 1993 (estimated from needle data)	1.7-4.5	22-59						

¹ Emission data: PCDD/F, PAH, BaP in 1994 (KÖNIG et al. 1997)
 HCB, PCB in 1990 (BERDOWSKY et al. 1997); for reasons of comparability with the sums of PCBs calculated for this study by means of six congeners, the annual emissions for all PCBs were divided by five.
 Lindane in 1993 (SATTELBERGER 1997)

In contrast to an estimate for Austrian agricultural soil the study revealed that Austrian forest soil contains more lindane than HCB. Due to its physico-chemical properties and the way it is applied lindane shows a higher tendency to volatilise from agricultural soils than HCB. This implies a higher input of lindane to areas used for other purposes. But the reported difference could also be due to former lindane applications in Austrian forests. The amount of DDX contained in all the Austrian forest soils has been estimated to be higher than the total amount for the Austrian agricultural soil. For other pesticides like HCH and HCB as well as compounds like PCB, which are only unintentionally introduced into the environment, the opposite held true. This could be a further indication of earlier DDT applications in the Austrian forests.

Recommended measures:

In general, it is recommended to take precautionary measures in order to prevent the input of organic pollutants to Austrian forests. There are several factors underlining the necessity to take corresponding measures: In most cases increased pollution implies that a number of organic pollutants and heavy metals can be detected at elevated concentrations. These compounds accumulate in the environment, and particularly so in forests. They are particularly toxic to a number of organisms. And last but not least there is a considerable lack of knowledge about the impact of the individual pollutants on forest ecosystems, and the possibility of synergistic effects. Especially the last two aspects need to be investigated further. The study revealed that the investigated pollutants were detectable even in areas far away from the actual sources, and this partly at concentrations normally associated with conurbations. Altitude related differences of the pollution load have been identified, indicating comparably higher inputs at elevated alpine sites compared to sites below. There is evidence of long-range transboundary air pollution as additional reason for the detected load. The results confirm the usefulness and necessity of ongoing efforts aimed at reducing emissions in Austria. In any case, however, corresponding measures have to be taken at the international level, too, in order to reduce the input of persistent organic pollutants to the Austrian landscape.

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	i
SUMMARY	xii
INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VI
TABELLENVERZEICHNIS	XV
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XVII
1 EINLEITUNG	1
2 METHODIK	4
2.1 Standortwahl	4
2.2 Probenahme, Probenlagerung und Probenaufarbeitung	6
2.3 Chemische Analysen	8
2.3.1 PCDD/F	8
2.3.2 Chlorbenzole, HCH, PCB, PBB und DDX.....	10
2.3.3 Chlorphenole	17
2.3.4 PAH	20
2.3.5 Schwermetalle	22
2.3.6 Lösliche kutikuläre Wachse (SCL).....	23
2.4 Umrechnungen und Darstellungen der Analysenwerte	24
2.5 Bezugsgrößen und Ableitungen daraus	24
2.5.1 Fichtennadeln und 100-Nadelgewicht	24
2.5.2 Auflagehumus, Mineralboden und Hektarwerte.....	25
2.5.3 Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wald gebundenen organischen Schadstoffe	26
2.6 Statistische Methoden	27
2.6.1 Clusteranalysen und Berechnungen zu Standortgruppen	28
2.6.2 Diskriminanzanalysen.....	29
2.6.3 Faktoranalysen	30
3 ERGEBNISSE	31
3.1 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)	31
3.1.1 Allgemeines	31
3.1.1.1 Quellen	31
3.1.1.2 Toxikologie, Verhalten in der Umwelt	33
3.1.2 Gehalte in den Fichtennadeln.....	34

3.1.3	Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten	39
3.1.4	Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche	45
3.1.4.1	Korrelationen und Auswertungen von Verhältniszahlen	45
3.1.4.1.1	Fichtennadeln	45
3.1.4.1.2	Auflagehumus	48
3.1.4.2	Clusteranalysen und Mustervergleiche	52
3.1.4.2.1	Fichtennadeln	52
3.1.4.2.2	Auflagehumus	57
3.1.5	Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)	60
3.1.5.1	Fichtennadeln	60
3.1.5.2	Auflagehumus	60
3.1.5.3	PCDD/F-Homologenmuster	61
3.1.6	PCDD/F in einzelnen Nadeljährgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	64
3.1.7	Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen PCDD/F sowie der daraus resultierenden PCDD/F-Deposition	67
3.1.8	Zusammenfassung PCDD/F	70
3.2	Polychlorierte und polybromierte Biphenyle (PCB, PBB).....	76
3.2.1	Allgemeines	76
3.2.1.1	Quellen	76
3.2.1.2	Toxikologie, Verhalten in der Umwelt	77
3.2.2	Gehalte in den Fichtennadeln	79
3.2.3	Gehalte im Auflagehumus	82
3.2.4	Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche für den Auflagehumus	86
3.2.5	Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)	87
3.2.5.1	Fichtennadeln	87
3.2.5.2	Auflagehumus	87
3.2.6	PCB in einzelnen Nadeljährgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	87
3.2.7	Abschätzung der im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen PCB	90
3.2.8	Zusammenfassung PCB, PBB	91
3.3	Hexachlorcyclohexane (HCH).....	93
3.3.1	Allgemeines	93
3.3.1.1	Quellen	93
3.3.1.2	Toxikologie, Verhalten in der Umwelt	94

3.3.2	Gehalte in den Fichtennadeln	95
3.3.3	Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten	103
3.3.4	Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche	110
3.3.4.1	Korrelationen	110
3.3.4.2	Clusteranalysen und Mustervergleiche	110
3.3.4.2.1	Fichtennadeln	110
3.3.4.2.2	Auflagehumus	113
3.3.5	Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)	115
3.3.5.1	Fichtennadeln	115
3.3.5.2	Auflagehumus	116
3.3.6	HCH in einzelnen Nadeljohrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	116
3.3.7	Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen HCH	118
3.3.8	Zusammenfassung HCH	119
3.4	Chlorbenzole	121
3.4.1	Allgemeines	121
3.4.1.1	Quellen	121
3.4.1.2	Toxikologie, Verhalten in der Umwelt	122
3.4.2	Gehalte in den Fichtennadeln	123
3.4.3	Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten	127
3.4.4	Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)	131
3.4.4.1	Fichtennadeln	131
3.4.4.2	Auflagehumus	131
3.4.5	HCB in einzelnen Nadeljohrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	132
3.4.6	Abschätzung des in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen HCB	133
3.4.7	Zusammenfassung Chlorbenzole	134
3.5	Chlorphenole	136
3.5.1	Allgemeines	136
3.5.1.1	Quellen	136
3.5.1.2	Toxikologie, Verhalten in der Umwelt	136
3.5.2	Gehalte in den Fichtennadeln und im Auflagehumus	137
3.5.3	Zusammenfassung Chlorphenole	138

3.6	DDT und Metaboliten (DDX)	139
3.6.1	Allgemeines	139
3.6.1.1	Quellen	139
3.6.1.2	Toxikologie, Verhalten in der Umwelt	140
3.6.2	Gehalte in den Fichtennadeln	141
3.6.3	Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten	144
3.6.4	Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche für den Auflagehumus	149
3.6.5	Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)	149
3.6.6	DDX in einzelnen Nadeljahren und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	151
3.6.7	Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen DDX	153
3.6.8	Zusammenfassung DDX	154
3.7	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)	157
3.7.1	Allgemeines	157
3.7.1.1	Quellen	158
3.7.1.2	Toxikologie, Verhalten in der Umwelt	159
3.7.2	Gehalte in den Fichtennadeln	160
3.7.3	Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten	164
3.7.4	Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche	170
3.7.4.1	Korrelationen	170
3.7.4.1.1	Fichtennadeln	170
3.7.4.1.2	Auflagehumus	170
3.7.4.2	Clusteranalysen und Mustervergleiche	170
3.7.4.2.1	Fichtennadeln	175
3.7.5	Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)	178
3.7.5.1	Fichtennadeln	178
3.7.5.2	Auflagehumus	178
3.7.6	PAH in einzelnen Nadeljahren und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	179
3.7.7	Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen PAH	182
3.7.8	Zusammenfassung PAH	183
3.8	Schwermetalle	186
3.8.1	Gehalte in den Fichtennadeln, Gegenüberstellung zu den Auflagehumusgehalten	186

3.8.2	Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch).....	191
3.8.3	Schwermetalle in einzelnen Nadeljährgängen ausgewählter Standorte.....	191
3.8.4	Zusammenfassung Schwermetalle.....	192
3.9	Zusammenhänge zwischen den Parametern	194
3.9.1	Zusammenhänge der untersuchten Schadstoffe mit anderen Parametern	194
3.9.1.1	Fichtennadeln	194
3.9.1.2	Auflagehumus.....	198
3.9.2	Zusammenhänge zwischen den einzelnen Schadstoffen.....	208
3.9.2.1	Fichtennadeln	208
3.9.2.2	Auflagehumus.....	212
3.9.3	Clusteranalysen, Hauptkomponentenanalysen und Vergleiche der Belastungsmuster der Standorte.....	220
3.9.3.1	Fichtennadeln	220
3.9.3.2	Auflagehumus.....	222
3.9.4	Zusammenfassung der Beziehungen zwischen den Parametern	225
4	LITERATUR	228

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2.1:	Lage der Untersuchungsstandorte	5
Abb. 3.1.1:	Strukturformeln sowie die durch Chlorsubstitution möglichen 210 Verbindungen, eingeteilt nach Chlorierungsgrad (Homologe), Isomere und Kongenere.....	31
Abb. 3.1.2:	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	36
Abb. 3.1.3:	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (angegeben in toxischen Äquivalenten)	36
Abb. 3.1.4:	PCDD/F im 1. Nadeljahrgang	37
Abb. 3.1.5:	PCDD/F im Auflagehumus (O) und im 1. Nadeljahrgang (N1).....	39
Abb. 3.1.6:	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte.....	43
Abb. 3.1.7:	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (angegeben in toxischen Äquivalenten)	43
Abb. 3.1.8:	Boxplots der PCDD/F im Auflagehumus der Standorte getrennt nach Landschaftsräumen.....	42
Abb. 3.1.9:	Boxplots der PCDD/F im Auflagehumus nördlicher und südlicher Standorte.....	42
Abb. 3.1.10:	PCDD/F im Auflagehumus	42
Abb. 3.1.11:	Boxplots zum Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in Fichtennadeln getrennt nach den Standortgruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10	46
Abb. 3.1.12:	Boxplots zum Verhältnis PCDD/PCDF in Fichtennadeln getrennt nach den Standortgruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10.....	46
Abb. 3.1.13:	Boxplots der Seehöhe der Standorte getrennt nach den Gruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10.....	48
Abb. 3.1.14:	Boxplots der PCDD/F in Fichtennadeln getrennt nach Standortgruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10.....	48
Abb. 3.1.15:	Boxplots der PCDD/F in toxischen Äquivalenten in Fichtennadeln getrennt nach den Standortgruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10	48
Abb. 3.1.16:	Verhältnis Höherchlorierte/Niedrigchlorierte PCDD/F im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)	49

Abb. 3.1.17:	Verhältnis PCDD zu PCDF im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)	50
Abb. 3.1.18:	Boxplots zum Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte im Auflagehumus getrennt nach den Standortgruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte im Auflagehumus.....	51
Abb. 3.1.19:	Boxplots zum Verhältnis PCDD/PCDF im Auflagehumus getrennt nach den Standortgruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte im Auflagehumus.....	51
Abb. 3.1.20:	Mittleres PCDD/F-Homologenmuster im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O), (relativ)	52
Abb. 3.1.21:	Mittleres PCDD/F-Homologenmuster im 1. Nadeljahrgang der einzelnen Cluster und aller Standorte	53
Abb. 3.1.22:	Scatterplot zur Lage der Cluster von Standorten mit ähnlichem PCDD/F-Homologenmuster in den Fichtennadeln anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen	54
Abb. 3.1.23:	Boxplots zu den PCDD/F in Fichtennadeln zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem PCDD/F-Homologenmuster	55
Abb. 3.1.24:	Boxplots zu den PCDD/F in toxischen Äquivalenten in Fichtennadeln zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem PCDD/F-Homologenmuster	55
Abb. 3.1.25:	Lage der Standorte mit ähnlichem relativen PCDD/F-Homologenmuster in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang)	56
Abb. 3.1.26:	Mittleres Homologenmuster im Auflagehumus der einzelnen Cluster und aller Standorte	58
Abb. 3.1.27:	Scatterplot zur Lage der Cluster von Standorten mit ähnlichem PCDD/F Homologenmuster im Auflagehumus anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen	58
Abb. 3.1.28:	Lage der Standorte mit ähnlichem relativen PCDD/F-Homologenmuster im Auflagehumus.....	59
Abb. 3.1.29:	PCDD/F in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) des Höhenprofils in Achenkirch.....	60
Abb. 3.1.30:	PCDD/F im Auflagehumus des Höhenprofils in Achenkirch.....	61
Abb. 3.1.31:	PCDD/F-Homologenmuster in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) des Höhenprofils in Achenkirch.....	61
Abb. 3.1.32:	PCDD/F-Homologenmuster im Auflagehumus des Höhenprofils Achenkirch.....	62
Abb. 3.1.33:	PCDD/F in den einzelnen Nadeljahrgängen und im Bodenprofil ausgewählter Standorte	65
Abb. 3.1.34:	Gehalt kutikulärer Wachse (SCL) in den einzelnen Nadeljahrgängen ausgewählter Standorte	65
Abb. 3.1.35:	PCDD/F je Hektar Bodentiefenstufe ausgewählter Standorte.....	66
Abb. 3.1.36:	Mittleres PCDD/F-Homologenmuster der einzelnen Nadeljahrgänge und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte (relativ)	67

Abb. 3.1.37:	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (angegeben in toxischen Äquivalenten) Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (angegeben in toxischen Äquivalenten)	73
Abb. 3.2.1:	Chemische Struktur und Numerierung der Substitutionsstellung der analysierten polychlorierten Biphenyle, ortho-Positionen: 2, 2', 6 und/oder 6', meta-Positionen 3, 3', 5 und/oder 5', para-Positionen 4 und/oder 4'	76
Abb. 3.2.2:	Polychlorierte Biphenyle in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (Summe der 6 PCB gemäß VDLUFA)	81
Abb. 3.2.3:	Polychlorierte Biphenyle im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (Summe der 6 PCB gemäß VDLUFA)	84
Abb. 3.2.4:	Boxplots der PCB im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume	84
Abb. 3.2.5:	PCB im Auflagehumus	85
Abb. 3.2.6:	Mittleres PCB-Muster im Auflagehumus (relativ)	86
Abb. 3.2.7:	PCB im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch.....	87
Abb. 3.2.8:	PCB in den einzelnen Nadeljahrgängen und im Bodenprofil ausgewählter Standorte	89
Abb. 3.2.9:	PCB je Hektar Bodentiefenstufe ausgewählter Standorte.....	89
Abb. 3.2.10:	Mittleres PCB-Muster (relativ) in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	90
Abb. 3.3.1:	Darstellung des HCH in Sesselform.....	93
Abb. 3.3.2:	Hexachlorcyclohexane in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (Summe der α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Isomere)	97
Abb. 3.3.3:	Lindan in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte.....	97
Abb. 3.3.4:	Boxplots der HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der einzelnen Landschaftsräume	98
Abb. 3.3.5:	Boxplots der HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) nördlicher und südlicher Standorte	98
Abb. 3.3.6:	Boxplots der HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) östlicher und westlicher Standorte.....	98
Abb. 3.3.7:	Boxplots der HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) von Standorten unter und über 1000 m Seehöhe.....	98
Abb. 3.3.8:	Boxplots der Seehöhe der Standorte getrennt nach den Gruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang)	100

Abb. 3.3.9:	Boxplots der HCH in Fichtennadeln getrennt nach Standortgruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang).....	100
Abb. 3.3.10:	Boxplots der Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der einzelnen Landschaftsräume	101
Abb. 3.3.11:	Boxplots der Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) nördlicher und südlicher Standorte.....	101
Abb. 3.3.12:	HCH im 1. Nadeljahrgang	102
Abb. 3.3.13:	HCH im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)	103
Abb. 3.3.14:	Hexachlorcyclohexane im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (Summe der α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Isomere).....	105
Abb. 3.3.15:	Lindan im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	105
Abb. 3.3.16:	Boxplots der Seehöhe der Standorte getrennt nach den Gruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis α -HCH/ γ -HCH im Auflagehumus.....	107
Abb. 3.3.17:	Boxplots der HCH im Auflagehumus getrennt nach Standortgruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis von α -HCH/ γ -HCH im Auflagehumus	107
Abb. 3.3.18:	Boxplots der Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume	107
Abb. 3.3.19:	Boxplots der Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH im Auflagehumus nördlicher und südlicher Standorte	107
Abb. 3.3.20:	Summe HCH im Auflagehumus	109
Abb. 3.3.21:	Mittleres relatives HCH-Muster im 1. Nadeljahrgang der einzelnen Cluster und aller Standorte.....	111
Abb. 3.3.22:	Lage der Standorte mit ähnlichem relativen HCH-Muster in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang).....	112
Abb. 3.3.23:	Boxplots zu den HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem HCH-Muster	112
Abb. 3.3.24:	Mittleres relatives HCH-Muster im Auflagehumus der einzelnen Cluster und aller Standorte.....	114
Abb. 3.3.25:	Lage der Standorte mit ähnlichem relativen HCH-Muster im Auflagehumus.....	114
Abb. 3.3.26:	Boxplots zu den HCH im Auflagehumus zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem HCH-Muster	115
Abb. 3.3.27:	HCH in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) entlang des Höhenprofils Achenkirch.....	115
Abb. 3.3.28:	HCH im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch	116
Abb. 3.3.29:	HCH in den einzelnen Nadeljahrgängen und im Bodenprofil ausgewählter Standorte	117
Abb. 3.3.30:	HCH je Hektar Bodentiefenstufe ausgewählter Standorte	117

Abb. 3.3.31:	Mittleres relatives HCH-Muster in den einzelnen Nadeljährgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	118
Abb. 3.4.1:	Strukturformel von Hexachlorbenzol	121
Abb. 3.4.2:	Hexachlorbenzol in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	124
Abb. 3.4.3:	Boxplots der HCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der einzelnen Landschaftsräume	125
Abb. 3.4.4:	Boxplots der HCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) östlicher und westlicher Standorte	125
Abb. 3.4.5:	Boxplots der HCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) von Standorten unter und über 1000 m Seehöhe	125
Abb. 3.4.6:	Hexachlorbenzol im 1. Nadeljahrgang	126
Abb. 3.4.7:	Hexachlorbenzol im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)	127
Abb. 3.4.8:	Hexachlorbenzol im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	129
Abb. 3.4.9:	Boxplots der HCB im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume	129
Abb. 3.4.10:	Hexachlorbenzol im Auflagehumus	130
Abb. 3.4.11:	HCB in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) entlang des Höhenprofils Achenkirch	131
Abb. 3.4.12:	HCB im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch	132
Abb. 3.4.13:	Hexachlorbenzol in den einzelnen Nadeljährgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	132
Abb. 3.5.1:	Strukturformel von Pentachlorphenol	136
Abb. 3.6.1:	Strukturformel von p,p'-DDT	139
Abb. 3.6.2:	DDX in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	142
Abb. 3.6.3:	Boxplots der DDX in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) östlicher und westlicher Standorte	143
Abb. 3.6.4:	DDX im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	145
Abb. 3.6.5:	Boxplots der DDX im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume	145
Abb. 3.6.6:	Boxplots der Verhältnisse p,p'-DDT/p,p'-DDE im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume	147
Abb. 3.6.7:	Boxplots der Verhältnisse p,p'-DDT/p,p'-DDE im Auflagehumus östlicher und westlicher Standorte	147
Abb. 3.6.8:	Boxplots der Seehöhe der Standorte getrennt nach den Gruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE im Auflagehumus	147
Abb. 3.6.9:	DDX im Auflagehumus	148
Abb. 3.6.10:	Mittleres relatives DDX-Muster im Auflagehumus	149

Abb. 3.6.11:	DDX im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch	150
Abb. 3.6.12:	Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch	150
Abb. 3.6.13:	DDX in den einzelnen Nadeljahrgängen und im Bodenprofil ausgewählter Standort	152
Abb. 3.6.14:	DDX je Hektar Bodentiefenstufe ausgewählter Standorte	152
Abb. 3.6.15:	Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE in den Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte.....	153
Abb. 3.6.16:	Mittleres relatives DDX-Muster in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	153
Abb. 3.7.1:	Strukturformeln, Bezeichnungen und verwendete Abkürzungen der untersuchten PAH	157
Abb. 3.7.2:	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (Summe der 16 EPA-PAH ohne Naphthalin)	161
Abb. 3.7.3:	Boxplots der Summe PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der einzelnen Landschaftsräume	162
Abb. 3.7.4:	Boxplots der Summe PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) von Standorten unter und über 1000 m Seehöhe	162
Abb. 3.7.5:	Summe EPA-PAH (ohne Naphtalin) im 1. Nadeljahrgang	162
Abb. 3.7.6:	Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)	164
Abb. 3.7.7:	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte (Summe der 16 EPA-PAH ohne Naphthalin).....	166
Abb. 3.7.8:	Boxplots der Summe PAH im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume.....	167
Abb. 3.7.9:	Boxplots der Summe PAH im Auflagehumus nördlicher und südlicher Standorte	167
Abb. 3.7.10:	Boxplots der Summe PAH im Auflagehumus östlicher und westlicher Standorte.....	167
Abb. 3.7.11:	Boxplots der Summe PAH im Auflagehumus von Standorten unter und über 1000 m Seehöhe.....	167
Abb. 3.7.12:	Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) im Auflagehumus.....	168
Abb. 3.7.13:	Mittleres relatives PAH-Muster im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)	171
Abb. 3.7.14:	Zusammenhänge zwischen den logarithmischen mittleren Konzentrationsverhältnissen im 1. Nadeljahrgang und Auflagehumus (log CN1/cO) mit den Parametern Dampfdruck (log p), n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log Kow), Verteilungs-koeffizient gelöster/sorbierter Anteil (log Koc) und Molekulgewicht (Molgew) der einzelnen PAH	173

Abb. 3.7.15:	Zusammenhänge zwischen den logarithmischen mittleren Konzentrationsverhältnissen im 1. Nadeljahrgang und Auflagehumus (log CN1/cO) mit den Parametern n-Oktanol/Wasser-Verteilungs-koeffizient (log Kow) und Molekülgewicht (Molgew) der einzelnen PAH bei zusätzlicher Einbeziehung von BghiP.....	174
Abb. 3.7.16:	Scatterplot zur Lage der Cluster von Standorten mit ähnlichem PAH-Muster in den Fichtennadeln anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen	175
Abb. 3.7.17:	Mittleres relatives PAH-Muster (Teilmenge) im 1. Nadeljahrgang der einzelnen Cluster und aller Standorte	176
Abb. 3.7.18:	Lage der Standorte mit ähnlichem relativen PAH-Muster in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang).....	177
Abb. 3.7.19:	Boxplots zu der Summe PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem PAH-Muster	177
Abb. 3.7.20:	Summe der EPA-PAH (ohne Naphthalin) in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) entlang des Höhenprofils Achenkirch.....	178
Abb. 3.7.21:	Summe der EPA-PAH (ohne Naphthalin) im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch.....	179
Abb. 3.7.22:	Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte	181
Abb. 3.7.23:	Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) je Hektar Bodentiefenstufe ausgewählter Standorte	181
Abb. 3.7.24:	Mittleres relatives PAH-Muster in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte (PAH zusammengefaßt nach der Anzahl der aromatischen Ringe).....	182
Abb. 3.8.1:	Blei in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte.....	189
Abb. 3.8.2:	Blei im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	189
Abb. 3.8.3:	Cadmium in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	190
Abb. 3.8.4:	Cadmium im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte	190
Abb. 3.8.5:	Blei und Cadmium in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) entlang des Höhenprofils Achenkirch	191
Abb. 3.8.6:	Schwermetallgehalte in den Nadeljahrgängen 1-3 ausgewählter Standorte.....	192
Abb. 3.9.1:	Zusammenhänge zwischen Seehöhe der Standorte und HCH sowie Pyren in den Nadeln (1. Nadeljahrgang).....	195
Abb. 3.9.2:	Zusammenhänge zwischen Bestandesalter und HCH in den Nadeln (1. Nadeljahrgang).....	195
Abb. 3.9.3:	Zusammenhänge zwischen 100-Nadelgewicht und Mangan sowie Cadmium in den Nadeln (1. Nadeljahrgang).....	196

Abb. 3.9.4:	Zusammenhänge zwischen einzelnen Nährstoffen und den untersuchten Substanzen in den Nadeln (1. Nadeljahrgang).....	197
Abb. 3.9.5:	Scatterplots zwischen den Gehalten löslicher cuticulärer Lipide (SCL) und HCB sowie PCDD/F in den Nadeln (1. Nadeljahrgang).....	197
Abb. 3.9.6:	Zusammenhänge zwischen den pH-Werten des Auflagehumus und Aluminium sowie Mangan in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)	198
Abb. 3.9.7:	Zusammenhänge zwischen Seehöhe der Standorte und der Summe PAH sowie Phenanthren im Auflagehumus	199
Abb. 3.9.8:	Zusammenhänge zwischen dem Bestandesalter der Standorte und HCH im Auflagehumus.....	199
Abb. 3.9.9:	Zusammenhänge zwischen Calcium sowie Magnesium im 1. Nadeljahrgang und HCB, PCB sowie PCDD/F im Auflagehumus	201
Abb. 3.9.10:	Zusammenhänge zwischen Magnesium im 1. Nadeljahrgang und γ -HCH sowie Blei im Auflagehumus.....	202
Abb. 3.9.11:	Zusammenhänge zwischen Calcium und Magnesium im 1. Nadeljahrgang und den Z-Wert-Summen der Substanzen HCB, PCB, PCDD/F und Blei im Auflagehumus	202
Abb. 3.9.12:	Scatterplots zwischen Calcium sowie Magnesium im 1. Nadeljahrgang und den pH-Werten (in H ₂ O) im Auflagehumus sowie den Massen an Auflagehumus je Hektar	203
Abb. 3.9.13:	Zusammenhänge zwischen Schwefel im 1. Nadeljahrgang und DDX im Auflagehumus sowie den Massen an Auflagehumus je Hektar	203
Abb. 3.9.14:	Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und HCB im Auflagehumus.....	205
Abb. 3.9.15:	Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und DDX im Auflagehumus.....	205
Abb. 3.9.16:	Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und PAH im Auflagehumus.....	205
Abb. 3.9.17:	Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und PCB im Auflagehumus.....	206
Abb. 3.9.18:	Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und PCDD/F im Auflagehumus.....	206
Abb. 3.9.19:	Zusammenhänge zwischen den Massen an Auflagehumus je Hektar und HCB, DDX, PCB sowie TCDD im Auflagehumus.....	207
Abb. 3.9.20:	Zusammenhänge zwischen den Massen an Auflagehumus je Hektar und den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm)	207
Abb. 3.9.21:	Zusammenhänge zwischen PeCDF sowie PCDD/F und DDX in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)	209
Abb. 3.9.22:	Zusammenhänge zwischen PCDD/F-Homologen sowie PCDD/F und PAH in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)	209, 210
Abb. 3.9.23:	Zusammenhänge zwischen PCDF, HxCDF sowie PCDD/F und Blei in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)	210

Abb. 3.9.24:	Zusammenhänge zwischen HCH und HCB sowie Fluoren in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)	210
Abb. 3.9.25:	Zusammenhänge zwischen HCB und DDX sowie PAH in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)	211
Abb. 3.9.26:	Zusammenhänge zwischen DDX und PAH in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)	211
Abb. 3.9.27:	Bleigehalte in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) getrennt nach den Gruppen von Standorten mit und ohne Nachweis von BghiP in den Fichtennadeln.....	212
Abb. 3.9.28:	Bleigehalte in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) getrennt nach den Gruppen von Standorten unter und über dem Median der PAH-Gehalte in den Fichtennadeln	212
Abb. 3.9.29:	Zusammenhänge zwischen PCDD/F und PCB im Auflagehumus	213-215
Abb. 3.9.30:	Zusammenhänge zwischen PCDD/F und HCH sowie HCB im Auflagehumus	215
Abb. 3.9.31:	Zusammenhänge zwischen PCDD/F und DDX im Auflagehumus.....	216
Abb. 3.9.32:	Zusammenhänge zwischen PCDD/F und PAH im Auflagehumus	216, 217
Abb. 3.9.33:	Zusammenhänge zwischen PCDD/F und Blei sowie Mangan im Auflagehumus	218
Abb. 3.9.34:	Zusammenhänge zwischen PCB und HCH, HCB, DDX, PAH, Blei sowie Mangan im Auflagehumus	218, 219
Abb. 3.9.35:	Zusammenhänge zwischen HCH, HCB und DDX im Auflagehumus.....	219
Abb. 3.9.36:	Zusammenhänge zwischen HCB, PAH, Blei und Mangan im Auflagehumus	220
Abb. 3.9.37:	T-Werte für die Nadelgehalte der einzelnen Cluster	221
Abb. 3.9.38:	Lage der Standorte mit ähnlicher multivariater Absolutbelastung in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang).....	222
Abb. 3.9.39:	T-Werte für die Auflagehumusgehalte der einzelnen Cluster.....	223
Abb. 3.9.40:	Lage der Standorte mit ähnlicher multivariater Absolutbelastung im Auflagehumus	224
Abb. 3.9.41:	Faktorladungen für Hauptkomponente 1 und 2 der einzelnen Substanzen im Auflagehumus	225
Abb. 3.9.42:	Faktorwerte der einzelnen Standorte für Hauptkomponente 1 und 2.....	225

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. I:	Persistente organische Schadstoffe, Blei und Cadmium in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang, Oktober 1993) und im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte.....	v
Tab. II:	Schätzwerte der persistenten organischen Schadstoffe im Boden und in der grünen Kronenbiomasse des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zu Emmissionsdaten.....	x
Tab. 2.1:	Standortparameter der Untersuchungsstandorte	6
Tab. 3.1.1:	PCDD/F in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	35
Tab. 3.1.2:	PCDD/F in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in ng/kg und pro 100 Nadeln (pg/100N) sowie 100 Nadelgewicht und Wachsgehalt der Fichtennadeln.....	38
Tab. 3.1.3:	PCDD/F im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur.....	41
Tab. 3.1.4:	PCDD/F im Auflagehumus in ng/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je ha	44
Tab. 3.1.5:	Schätzwerte der PCDD/F im Boden und in der Nadel/Blattbiomasse des österreichischen Waldes, der jährlichen PCDD/F-Deposition und Gegenüberstellung zu Literaturdaten	70
Tab. 3.2.1:	PCB (Summe der 6 VDLUFA-Kongenere) in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	80
Tab. 3.2.2:	PCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg	81
Tab. 3.2.3:	PCB (Summe der 6 VDLUFA-Kongenere) im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur.....	82
Tab. 3.2.4:	PCB im Auflagehumus in µg/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je Hektar	85
Tab. 3.2.5:	Schätzwerte der PCB (Summe der 6 VDLUFA-PCB) im Boden des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zum PCB-Einsatz und zu Emissionsdaten	91
Tab. 3.3.1:	HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	96
Tab. 3.3.2:	HCH in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg und pro 100 Nadeln (ng/100N) sowie 100 Nadelgewicht und Wachsgehalt der Fichtennadeln.....	102
Tab. 3.3.3:	HCH im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur.....	104
Tab. 3.3.4:	HCH im Auflagehumus in µg/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je Hektar	109

Tab. 3.3.5:	Schätzwerte der HCH und des Lindan in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zu Literaturdaten	119
Tab. 3.4.1:	HCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	123
Tab. 3.4.2:	Chlorbenzole in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg und pro 100 Nadeln (ng/100N) sowie 100 Nadelgewicht und Wachsgelhalt der Fichtennadeln.....	126
Tab. 3.4.3:	HCB im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	128
Tab. 3.4.4:	Chlorbenzole im Auflagehumus in µg/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je Hektar	130
Tab. 3.4.5:	Schätzwerte des HCB in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zu Emissionsdaten	134
Tab. 3.6.1:	DDX in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	141
Tab. 3.6.2:	DDX in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg	143
Tab. 3.6.3:	DDX im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	144
Tab. 3.6.4:	DDX im Auflagehumus in µg/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je Hektar	148
Tab. 3.6.5:	Schätzwerte der DDX in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden des österreichischen Waldes	154
Tab. 3.7.1:	PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	160
Tab. 3.7.2	PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg und pro 100 Nadeln (ng/100N) sowie 100 Nadelgewicht und Wachsgelhalt der Fichtennadeln.....	163
Tab. 3.7.3:	PAH im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	165
Tab. 3.7.4	PAH im Auflagehumus in µg/kg und g/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je ha.....	169
Tab. 3.7.5:	Schätzwerte der PAH im Boden und in der Nadel/Blattbiomasse des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zu Literaturdaten.....	183
Tab. 3.8.1:	Metalle in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur	187
Tab. 3.8.2:	Metalle in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in mg/kg	188
Tab. 3.9.1:	Korrelationstabelle (Spearman Rank) zwischen PAH und Blei in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)	211