

PERSISTENTE ORGANISCHE SCHADSTOFFE IN HINTERGRUND-WALDGEBIETEN ÖSTERREICHS

Peter WEISS

MONOGRAPHIEN

Band 97

M-097

Wien, 1998

Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie



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 Landschaftsgroßräumen. 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. $>0,5 \mu\text{g/kg}$).

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. $>0,2 \mu\text{g/kg}$). 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 $1 \mu\text{g/kg}$ (Tab. I). Auch die nachgewiesenen Gehalte waren jedoch nahezu vollständig unter $2 \mu\text{g/kg}$. 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. I: *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)	$\mu\text{g/kg}$	0,2	n.n.-0,4	3,3	0,2-7,5
HCH (Σ von α , β , γ , δ , ϵ)	$\mu\text{g/kg}$	6,4	2,7-9,7	3,3	0,6-6,6
γ -HCH (Lindan)	$\mu\text{g/kg}$	5,1	2,0-7,9	2,2	0,6-3,4
HCB	$\mu\text{g/kg}$	0,6	0,3-1,1	0,5	n.n.-1,9
PCP	$\mu\text{g/kg}$	n.n.	<2,0	n.n.	n.n.-2,1
DDX (Σ von DDT, DDD, DDE)	$\mu\text{g/kg}$	0,2	n.n.-2,4	7,8	n.n.-22,0
PAH (Σ der 16 EPA-PAH ohne Naphthalin)	$\mu\text{g/kg}$	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 österreichischen 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	kg	kg	kg	kg	t	t
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 vorliegenden 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 Un-

terschied 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_l, 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 $\mu\text{g/kg}$). 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 $1\mu\text{g/kg}$ (Table I). Next to all measured concentrations remained below $2\mu\text{g/kg}$. 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 O_r, O_f, O_h-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 destruent, 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/F 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 ausge- wählter Standorte	64
3.1.7	Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Öster- reichs 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 Nadeljahrgängen 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 Nadeljahrgängen 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 Nadeljahrgängen 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 Nadeljahrgängen 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 Nadeljahrgängen 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 Naphthalin) 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), Verteilungskoeffizient gelöster/sorbierter Anteil (log Koc) und Molekulargewicht (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 Molekulgewicht (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 Wachsgesamtgehalt 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 Wachsgesamtgehalt 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

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

100N	100 Nadeln
Abb.....	Abbildung
Al.....	Aluminium
Ana.....	Acenaphthen
Ant	Anthracen
Any.....	Acenaphthylen
BaA	Benzo(a)anthracen
BaP	Benzo(a)pyren
BbF	Benzo(b)fluoranthren
BeP	Benzo(e)pyren
BG.....	Bestimmungsgrenze
BghiP	Benzo(g,h,i)perylene
BkF.....	Benzo(k)fluoranthren
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Chrys.....	Chrysen
Cor	Coronen
DbahA	Dibenzo(a,h)anthracen
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethylen
DDT.....	Dichlordiphenyltrichlorethan
DDX	Summe aus o,p'-, p,p'-DDT und dessen Metaboliten o,p'-, p,p'-DDD und o,p'-, p,p'-DDE
EPA.....	US-Environmental Protection Agency
FIA	Fluoranthren
Flu.....	Fluoren
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexane (als „HCH“: Summe der fünf α - ϵ Isomere)
HpCDD.....	Heptachlordibenzodioxine
HpCDF	Heptachlordibenzofurane
HxCDD.....	Hexachlordibenzodioxine
HxCDF	Hexachlordibenzofurane
Ind.....	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
ITEQ.....	PCDD/F ausgedrückt in toxischen Äquivalenten gemäß NATO-CCMS (1988)
K	Kalium
Kap.....	Kapitel
Mg.....	Magnesium
Mn.....	Mangan
N1	1. Nadeljahrgang
N2	2. Nadeljahrgang
N3	3. Nadeljahrgang
N oder n	Stichprobenanzahl
n.a.	nicht analysiert
n.b.....	>Nachweisgrenze, <Bestimmungsgrenze

NG	Nachweisgrenze
n.n.	<Nachweisgrenze
O	Auflagehumus
OCDD	Octachlordibenzodioxin
OCDF	Octachlordibenzofuran
P	Phosphor
p	Irrtumswahrscheinlichkeit
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (als „Summe PAH“ die Summe der 18 analysierten PAH, als „Summe EPA-PAH“ die Summe der 16 „priority pollutant“-PAH der EPA ohne Naphthalin)
Pb	Blei
PBB	Polybromierte Biphenyle
PCB	Polychlorierte Biphenyle (als „Summe PCB“ oder „PCB“: Summe von PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180)
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine (Summe)
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (Summe)
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane (Summe)
PCP	Pentachlorphenol
PeCB	Pentachlorbenzol
PeCDD	Pentachlordibenzodioxine
PeCDF	Pentachlordibenzofurane
Phen	Phenanthren
Pyr	Pyren
R	Korrelationskoeffizient
Rsq oder R^2	Bestimmtheitsmaß der Regression
S	Schwefel
SCL	in organischen Lösungsmitteln lösliche kutikuläre Lipide (<u>s</u> o- <u>l</u> uble <u>c</u> uticular <u>l</u> ipids)
Stdabw	Standardabweichung
Tab	Tabelle
TCB	Tetrachlorbenzol
TCDD	Tetrachlordibenzodioxine
TCDF	Tetrachlordibenzofurane
TE(BGA)	PCDD/F ausgedrückt in toxischen Äquivalenten gemäß deutschem Bundesgesundheitsamt (BGA), UMWELTBUNDESAMT (1985)
Triph	Triphenylen
TS	Trockensubstanz
WF	Wiederfindung

1 EINLEITUNG

Unter den persistenten organischen Schadstoffen wird eine Gruppe von Substanzen verstanden, die sich aufgrund ihrer physiko- und biochemischen Eigenschaften in der Umwelt anreichern. Besonders die ausgeprägte Fettlöslichkeit ist dafür verantwortlich, daß diese Schadstoffe im Verlauf der Nahrungsketten akkumulieren. Endglieder der Nahrungsketten – wozu der Mensch zu zählen ist – weisen deshalb höhere Konzentrationen dieser Verbindungen in ihren Organismen auf als Anfangsglieder. Die Persistenz dieser Substanzen gegenüber verschiedenen Abbaumechanismen und die Verfrachtung aus den Emissions- oder Anwendungsgebieten hat dazu geführt, daß diese Schadstoffe mittlerweile selbst in den entlegensten Regionen der Erde nachweisbar sind. Die außerordentliche Toxizität der Verbindungen für eine Reihe von Organismen stellt in Verbindung mit diesen Tatsachen eine maßgebliche, negative Eigenschaft dieser Schadstoffe dar. Offenkundig wurden diese toxischen Eigenschaften häufig erst im Zuge der weitreichenden Folgen von katastrophenartigen Ereignissen. Dazu zählen beispielsweise die Explosion eines Trichlorphenol-Reaktors in einer Chemiefabrik in Seveso, Massenvergiftungen durch den Verzehr von kontaminiertem Reisöl und behandeltem Saatgut und der Agent-Orange Einsatz im Vietnam-Krieg. Neben diesen Ereignissen konnte v.a. in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts weltweit ein Anstieg der Konzentrationen persistenter organischer Verbindungen in den Umweltkompartimenten und in besonders sensiblen Matrices wie beispielsweise der Muttermilch beobachtet werden.

Diese Tatsachen haben zu internationalen Bemühungen geführt, die Anwendungen dieser Verbindungen bzw. deren Emissionen zu verringern. Besonders hervorzuheben ist hier die derzeitige Erstellung eines Protokolls zur Verringerung der Belastung mit persistenten organischen Schadstoffen unter der „Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftschadstoffbelastung“ der Vereinten Nationen. Einige Nationen haben bereits die Anwendung von Pestiziden wie beispielsweise DDT oder Pentachlorphenol, die zu den persistenten organischen Schadstoffen gezählt werden, drastisch eingeschränkt oder überhaupt verboten. Ebenso wurden von einigen Ländern Regelungen zu emissionsmindernden Maßnahmen für jene Schadstoffe verabschiedet, die ohne näheren Verwendungszweck durch verschiedene anthropogene Prozesse in die Umwelt gelangen. Es werden weitere Bemühungen nötig sein, um die Belastung der Umwelt mit diesen Schadstoffen auf ein unbedenkliches Maß zu senken.

Die einzelnen persistenten organischen Schadstoffe können auf unterschiedliche Art und Weise in die Umwelt gelangen. Substanzen, die ohne näheren Verwendungszweck bei verschiedenen industriellen Prozessen oder Verbrennungsprozessen anfallen, gelangen über Emissionen in die Umwelt. Dazu zählen beispielsweise polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und polychlorierte Dibenzodioxine und -furane. Schadstoffe mit Pestizidwirksamkeit werden zu diesem Zweck bewußt synthetisiert und in die Umwelt ausgebracht (z. B. DDT, Lindan). Daneben sind Substanzen zu nennen, die einerseits einem Verwendungszweck dienen und derart in die Umwelt gelangen können, aber auch bei verschiedenen Prozessen ungewollt anfallen und so in die Umwelt emittiert werden (PCB, HCB). Allen Möglichkeiten der Freisetzung dieser Verbindungen in die Umwelt ist gemein, daß sie ausschließlich mit der menschlichen Tätigkeit in Verbindung zu bringen sind, weshalb häufig auch der Überbegriff „Xenobiotika“ für diese Schadstoffe verwendet wird. Dies ist auch als Ursache anzusehen, warum, verbunden mit der industriellen und technischen Entwicklung in diesem Jahrhundert, besonders nach dem 2. Weltkrieg die Konzentrationen dieser Verbindungen in der Umwelt rapid anstiegen.

Der Wald stellt eine vorrangige Senke für diese Verbindungen dar. Ähnlich zu anderen Schadstoffen sind die Einträge dieser Schadstoffe in Waldökosystemen höher als in benachbarten Freiflächen. Die Kronenfilterung, der seltene Biomasseentzug im Wald sowie der an organischer Substanz reiche Waldboden sind Ursachen einer bevorzugten Anreicherung

dieser Schadstoffe in Waldökosystemen. In diesem Zusammenhang ist beunruhigend, daß kein Wissen über ökosystemare Wirkungen dieser Verbindungen oder auch über die Möglichkeit synergistischer Effekte mehrerer organischer Schadstoffe vorliegt. Die nachgewiesenen toxischen Effekte dieser Verbindungen auf einzelne Organismengruppen, die bei einigen der untersuchten Substanzen zu einer Verwendung als Pestizide führte, sollte Anlaß genug sein, Vorsorge gegen weitere Akkumulationen dieser Verbindungen im Wald zu treffen. Selbst bei Schadstoffen wie PCDD/F und PCB, die keine Pestizide darstellen und bisher v.a. aufgrund ihrer Humantoxizität Beachtung fanden, finden immer häufiger auch die Wirkungen gegenüber wildlebenden Spezies bei deren Bewertung Berücksichtigung. Dies stellte nur eine Frage der Zeit dar, da die Erkenntnisse über die Toxizität der Schadstoffe letztlich v.a. anhand von Versuchen mit Labortieren oder -organismen gewonnen wurden und werden. Die Weltgesundheitsorganisation wertete erst jüngst die toxikologische Bedeutung der PCDD/F und PCB gegenüber wildlebenden Tieren auf, indem sie für diese Substanzen neben den bestehenden Toxizitätsäquivalenzfaktoren für die menschliche Exposition auch solche für Säugetiere, Vögel und Fische verabschiedet hat.

Der Wald stellt nicht nur eine bedeutende Senke für organische Schadstoffe dar, einzelne Kompartimente dieses Ökosystems sind auch als Indikatoren für die Erhebung von Belastungen gut geeignet und werden als solche in Monitoringprogrammen eingesetzt. Dazu zählen beispielsweise Nadeln und Blätter der Bäume, die aufgrund von deren fetthaltigen äußeren Wachsschichten eine Senke für die bevorzugt fettlöslichen organischen Schadstoffe darstellen. Dazu zählt auch der Waldboden, dessen vergleichsweise zu anderen Böden hoher Anteil an organischer Substanz für eine starke Bindung der eingetragenen organischen Schadstoffe verantwortlich ist. Dazu kommt, daß der Waldboden nicht bearbeitet wird, sodaß die Schadstoffgehalte im Boden nicht durchmischt werden. Weiters wird in Wäldern nur äußerst selten Biomasse entzogen, sodaß die eingetragenen persistenten organischen Schadstoffe bevorzugt in diesem Ökosystem verbleiben. Schließlich sei noch der im Vergleich zu landwirtschaftlichen Nutzungen fehlende oder vernachlässigbare Einsatz von Pestiziden im Wald erwähnt.

In der vorliegenden Untersuchung wurden deshalb der Auflagehumus und Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang, Oktober 1993) von 25 österreichischen Waldstandorten in großer Distanz zu Siedlungen, Betrieben und Straßen auf polychlorierte Dioxine und Furane, polychlorierte und -bromierte Biphenyle, Hexachlorcyclohexane, Chlorbenzole, Chlorphenole, DDT und Metaboliten, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und zusätzlich Schwermetalle untersucht. Auf fünf Standorten wurden zusätzlich der zweite und dritte Nadeljahrgang sowie die Mineralbodentiefenstufen 0-5 cm und 5-10 cm untersucht. Daten zu weiteren Parametern aus anderen Erhebungen (Waldschadensbeobachtungssystem, Forstliches Bioindikatornetz Waldbodenzustandsinventur, Monitoringstandorte Achenkirch und Zöbelboden), die auf diesen Standorten durchgeführt wurden, standen außerdem zur Verfügung. Weiters wurden drei Standorte entlang eines Höhenprofils in exponierter alpiner Lage untersucht. Die Untersuchung hatte v.a. folgende Zielsetzungen:

- Erstmalige Überprüfung der Belastung von österreichischen Hintergrundgebieten mit persistenten organischen Schadstoffen
- Identifikation regionsweiser und – erstmalig - seehöhenmäßiger Unterschiede der Konzentrationen dieser Schadstoffe
- Identifikation von eventuellen Unterschieden oder Gemeinsamkeiten zwischen der langfristigen Eintragungssituation (Auflagehumusgehalte) und der Belastungssituation während einer Vegetationsperiode (Fichtennadelgehalte)
- Identifikation von Unterschieden dieser beiden Untersuchungsmedien in Bezug auf die Schadstoffmuster und -gehalte unter Berücksichtigung von physiko-chemischen Unterschieden zwischen den Substanzen

- Überprüfung der Schadstoffmuster der einzelnen Standorte in Bezug auf Unterschiede oder Gemeinsamkeiten der Schadstoffzusammensetzung, der zugehörigen Konzentrationen und der Lage der Standorte
- Darstellung des Verlaufs der Konzentrationen und Schadstoffzusammensetzung vom 1. Nadeljahrgang über den 3. Nadeljahrgang, Auflagehumus zur Mineralbodentiefenstufe 5-10 cm
- Abschätzung einer Massenbilanz der in der grünen Kronenbiomasse und im Boden des österreichischen Waldes gespeicherten Menge an organischen Schadstoffen und Gegenüberstellung zu Emissionsdaten
- Beurteilung des Einflusses von großräumigem Ferntransport auf die festgestellten Gehalte
- Überprüfung auf Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen der untersuchten organischen Schadstoffe sowie zwischen diesen und weiteren Parametern zum Waldzustand (Schwermetallgehalte, Nährstoffgehalte, 100-Nadelgewicht, Wachsgehalt, Kronenverlichtung, pH-Werte, Vorrat an Auflagehumus, organischer Kohlenstoffgehalt)
- Überprüfung auf Ähnlichkeiten zwischen den Schadstoffen in Bezug auf die festgestellten Unterschiede der Belastungssituation der Standorte

Die Untersuchungskonzeption gestattete, daß diese aufgelisteten Schwerpunkte – teilweise erstmalig – behandelt werden konnten. Anhand dieser Auswertungen sollten Grundlagen erarbeitet werden, die einer übergeordneten Beurteilung der Belastungssituation mit organischen Schadstoffen, Maßnahmen zur Reduktion der Einträge dieser Substanzen in nationalem und internationalem Kontext sowie einer Identifikation von notwendigem Forschungsbedarf dienlich sind.

2 METHODIK

2.1 Standortwahl

Um eine Erweiterung bestehender Datensätze bzw. Erhebungsnetze und damit verbesserte Interpretationsmöglichkeiten zu erreichen, wurden Standorte des Waldschadensbeobachtungssystems (WBS) der Forstlichen Bundesversuchsanstalt zur Untersuchung herangezogen. Die Auswahl dieser Standorte folgte nach folgenden Gesichtspunkten. Im bestehenden WBS-Netz wurden in einem ersten Schritt all jene Standorte gekennzeichnet, deren Baumschicht (Bestandestyp) entsprechend den Auswertungen der FORSTLICHEN BUNDESVERSUCHSANSTALT (1992) als „Fichtenwald“ (100 % Fichte im Hauptbestand) angegeben wurde. Damit sollte erreicht werden, daß Fichten als Probestämme am Standort mit Sicherheit zur Verfügung stehen, daß sich der vorhandene Auflagehumus v.a. aus Fichtenstreu als Ausgangsmaterial aufbaut und daß die Eintrags-, Filter-, Speicher- und Umsetzungsbedingungen für Schadstoffe anhand des Bestandestyps untereinander weitgehend vergleichbar sind. Dies ist für eine vergleichende Beurteilung von Ergebnissen zur Konzentration schwerflüchtiger organischer Schadstoffe in Pflanzenproben und im Auflagehumus von entscheidender Bedeutung (vgl. HORSTMANN & McLACHLAN 1998).

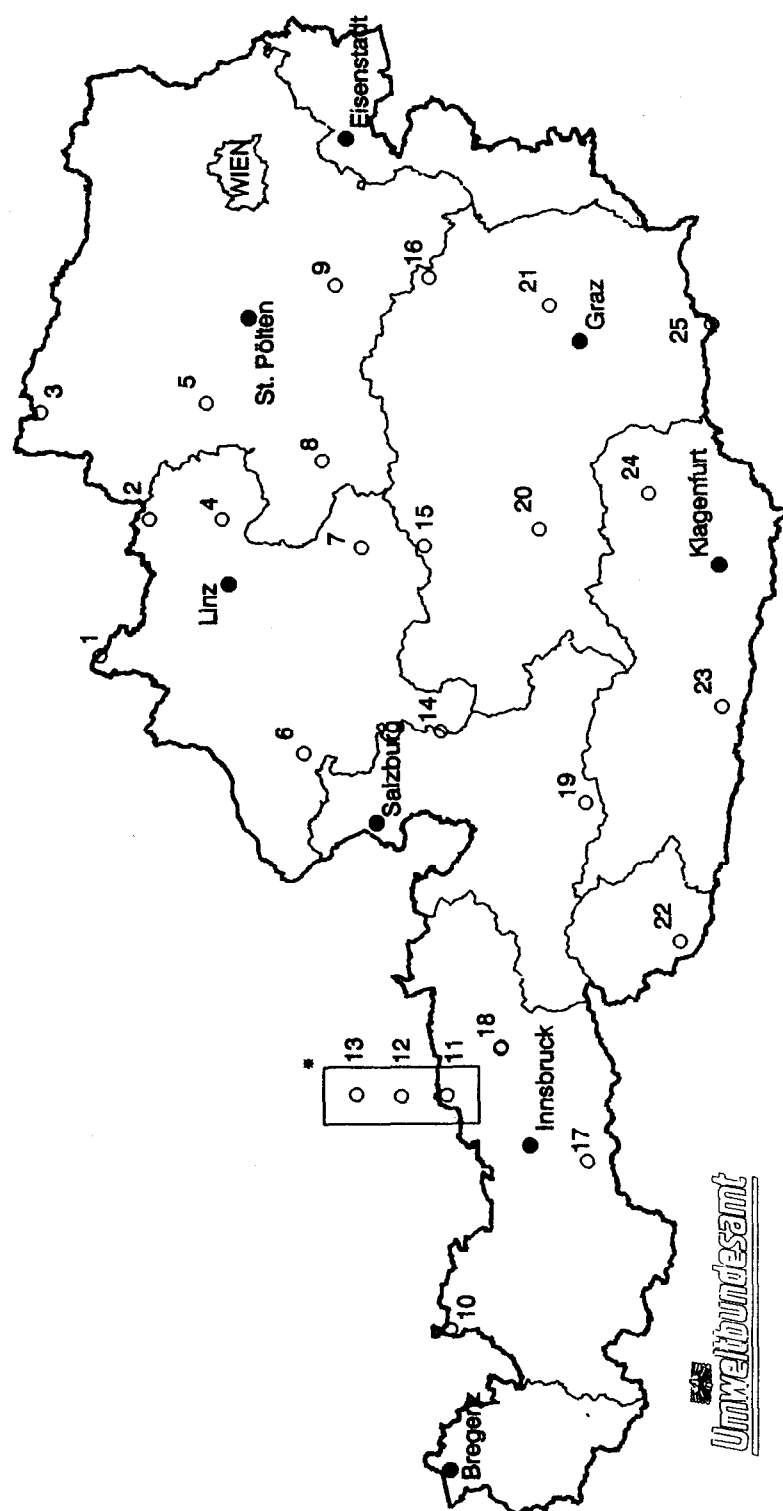
Die derart vom bestehenden WBS-Netz ausgewählten Standorte wurden einer näheren Betrachtung unterzogen. Dabei wurden folgende Kriterien für eine weitere Berücksichtigung der Standorte herangezogen. Die Standorte sollten charakteristische Hintergrundstandorte ohne nennenswerte Emissionen im Nahbereich darstellen. Anhand dieser Voraussetzung wurden Standorte ausgeschieden, die im vermutlichen Einflußbereich von stark befahrenen (hochrangigen) Straßen, Ballungsräumen oder Industriebetrieben liegen. Weiters wurden in alpinen oder bergigen Lagen jene Standorte nicht berücksichtigt, die am Talboden oder seehöhenmäßig nahe dem Talboden liegen. Es wurde also versucht für den weiträumigen Ferntransport von Luftschadstoffen repräsentative Standorte auszuwählen.

Unter diesen Voraussetzungen wurde hinsichtlich einer repräsentativen Verteilung der Standorte über Österreich, einer ausreichenden Berücksichtigung wesentlicher Landschaftstypen, der Nähe zu Standorten anderer Untersuchungsprogramme (z.B. Niederschlagsuntersuchungsprogramm des Umweltbundesamtes, FIW-Standort Schöneben) und hinsichtlich einer guten Erreichbarkeit die weitere Standortauswahl optimiert. Von benachbarten Standorten wurde der unter Berücksichtigung aller Kriterien besser geeignete ausgewählt.

Anhand dieses Auswahlprozesses erwiesen sich 21 WBS-Standorte für die Untersuchung geeignet. Diese Standorte wurden ergänzt um den Integrated-Monitoring-Standort des Umweltbundesamtes (Standort 7, Abb. 2.1) und um 3 Standorte entlang eines Höhengradienten auf der Daueruntersuchungsfläche Achenkirch der Forstlichen Bundesversuchsanstalt (Standorte 11, 12, 13, Abb. 2.1). Bei diesen Standorten wurde das Prinzip einer Zufallsauswahl durchbrochen. Sie entsprechen jedoch den obigen Auswahlkriterien weitestgehend, sodaß im Sinne einer Datenverdichtung bzw. der bisher nicht durchgeführten Untersuchung einer Höhenabhängigkeit der Belastung mit persistenten organischen Schadstoffen deren Berücksichtigung gerechtfertigt erschien.

Die ausgewählten Standorte wurden entsprechend ihrer Lage in Gruppen eingeteilt, die hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Belastungssituation überprüft wurden (Tab. 2.1). Die Zuweisung in die Gruppen Nord oder Süd erfolgte weitestgehend entsprechend der Lage nördlich oder südlich der bzw. in den Zentralalpen. Die Trennung Ost-West erfolgte entlang einer gedachten Verlängerung der Grenze zwischen den Bundesländern Salzburg und Steiermark. Die Zuweisung der Standorte zu landschaftlichen Großeinheiten erfolgte nach weiterer Zusammenfassung der Großlandschaften nach FORSTLICHER BUNDESVERSUCHSANSTALT (1992).

Abb. 2.1: LAGE DER STANDORTE



* Punkte 11, 12, 13 Höhenprofil Achenkirch

Tab. 2.1: Standortparameter der Untersuchungsstandorte

Standort	Seehöhe (m)	Exposition	Hangneigung (%)	Bestandesalter (Jahre)	Lagekriterien ¹		
1	1240	NW	10	25	nord	ost	MW
2	990	NW	20	78	nord	ost	MW
3	630	W	8	104	nord	ost	MW
4	450	NO	52	54	nord	ost	MW
5	860	-	0	95	nord	ost	MW
6	690	-	0	44	nord	west	NA
7	900	-	0	95	nord	ost	NA
8	700	N	30	70	nord	ost	NA
9	780	-	65	47	nord	ost	NA
10	1160	SW	15	55	nord	west	NA
11 ²	840	N	*	*	nord	west	NA
12 ²	1125	N	*	*	nord	west	NA
13 ²	1650	N	*	*	nord	west	NA
14	1120	N	44	83	nord	west	NA
15	840	W	8	86	nord	ost	NA
16	1500	N	60	140	nord	ost	NA
17	1740	-	80	105	süd	west	ZA
18	1490	SW	25	160	nord	west	ZA
19	1540	W	66	82	süd	west	ZA
20	1150	N	92	112	süd	ost	ZA
21	450	NO	17	29	süd	ost	SA
22	1670	SW	70	120	süd	west	SA
23	1110	S	41	97	süd	west	SA
24	1490	-	18	43	süd	ost	SA
25	670	NW	14	100	süd	ost	SA

¹ MW = Mühl-, Waldviertel; NA = Nördliches Alpenvorland, Nördliche Kalkalpen und Flyschzone („Nördl. Alpenbereich“); ZA = Zentralalpen; SA = Südliche Kalkalpen, Alpenostrand („Südost-Alpen“)

² Höhenprofil Achenkirch

2.2 Probenahme, Probenlagerung und Probenaufarbeitung

Auf den ausgewählten Standorten wurden im Oktober 1993 Fichtennadelproben (Nadeljahrgänge 1, 2 und 3) und im August 1993 im Bereich der Probenahmebäume Auflagehumus- und Mineralbodenproben (0-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm und 20-30 cm) geworben.

Die Nadelprobenahme des Standorts 21 erfolgte aufgrund von Schwierigkeiten bei der Beerntung erst im Dezember 1993. Aufgrund der längeren Expositionszeit der Nadeln dieses Standorts (längerer Zeitraum für Schadstoffakkumulationen, vgl. REISCHL 1988, UMLAUF et al. 1991) und des eventuellen Einflusses der Heizperiode sind die Nadelgehalte dieses Standortes **nicht** mit denen der anderen Standorte vergleichbar. Sie wurden aus diesem Grund bei den statistischen Auswertungen, bei der Berechnung von statistischen Kenngrößen und bei der räumlichen Darstellung der Belastungssituation nicht berücksichtigt. In den Tabellen und Balkendiagrammen werden sie jedoch – mit entsprechendem Hinweis gekenn-

zeichnet – dargestellt, da sich aufgrund dieser verspäteten Nadelprobenahme einige interessante Aspekte ergaben, die diskussionswürdig erschienen.

Für die Fichtennadelproben wurden im Bereich des 7. Astquirls (Lichtkrone) von zwei vorherrschenden oder herrschenden Fichten je Standort Äste aus allen vier Himmelsrichtungen geworben und nach Nadeljahrgängen getrennt zu Mischproben vereinigt (rd. 400-500 g Nadelmaterial pro Standort und Nadeljahrgang). Die Probenahmebäume lagen durchwegs im Waldbestand (zur Vermeidung von eventuellen Bestandesrandeffekten). Untersuchungen von STRACHAN et al. (1994) über den Einfluß von Parametern wie Entnahmestelle der Probe in der Krone (Windrichtung, Höhe), Baumalter, Baumhöhe und soziale Stellung ergaben teilweise statistisch absicherbare Einflüsse bei einzelnen dieser Faktoren auf die Gehalte von lipophilen organischen Verbindungen in Kiefernadeln eines Bestandes. Von diesen Faktoren hatte die Anzahl der untersuchten Bäume je Probe und das Baumalter keinen Einfluß auf die Konzentration. Zwischen den repräsentierten Windrichtungen und zwischen den unterschiedlichen Höhen der entnommenen Probe in der Krone konnten jedoch bei einzelnen Substanzen signifikante Konzentrationsunterschiede gefunden werden. Durch die Vereinheitlichung der Probenahme sollte daher eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Standorte gewährleistet werden. Insgesamt ist aufgrund der Ergebnisse der zitierten Studie und dem gewählten Probenahmedesign zu erwarten, daß die gefundenen Nadelgehalte den untersuchten Standort gut repräsentieren.

Bei den Auflagehumus- bzw. Mineralbodenproben wurde je Standort eine Mischprobe pro Tiefenstufe aus 10 zufällig entlang den vier Seitenkanten eines Rechtecks (25x5 m) verteilten Einzelproben hergestellt. Die Proben wurden volumsgerecht mit dem Humusrahmen (30x30 cm) bzw. die darunterliegenden Mineralbodenproben mit dem Bodenbohrer (7 cm Ø) geworben.

Nach lichtgeschütztem und möglichst kühlem Transport der Proben, wurden diese bis zur weiteren Aufarbeitung bei -20 °C (Nadelproben, Humusproben) bzw. bei 4 °C (Mineralbodenproben) dunkel gelagert.

Die Fichtenzweige wurden in flüssigem Stickstoff entnadelt und wie die Auflagehumus- und Mineralbodenproben gefriergetrocknet und entsprechend den Angaben in Kapitel 2.3 aufgearbeitet. Steine und Lebendwurzeln im Auflagehumus wurden entfernt, die verbleibende lyophilisierte Probe schonend homogenisiert und entsprechend den Angaben in Kapitel 2.3 weiterbearbeitet. Die Mineralbodenproben wurden auf die zu analysierende Fraktion <2 mm gesiebt. Während dieser Arbeitsschritte wurden die für eine Umrechnung auf Hektarwerte erforderlichen Massen bestimmt. Die lyophilisiert-getrockneten Proben wurden den chemischen Analysen zugeführt. Für eine Umrechnung der Gehalte auf 105 °C Trockensubstanz wurde der Trocknungsverlust eines Anteils einer homogenisierten Probe (Nadeln, Humus, Mineralboden) von lyophilisiert trocken auf 105 °C trocken bestimmt.

Analysiert wurden der Auflagehumus und der 1. Nadeljahrgang aller 25 Standorte. Nach Vorliegen dieser Ergebnisse wurden fünf Standorte ausgewählt, die einerseits im Bundesgebiet verteilt liegen sollten und anhand der Gehalte im 1. Nadeljahrgang und im Auflagehumus die gefundenen Konzentrationsbereiche bestmöglich abdecken. Von diesen fünf Standorten wurden zusätzlich der 2. und 3. Nadeljahrgang zur Klärung des Konzentrationsverlaufs mit zunehmendem Nadelalter sowie die Mineralbodentiefenstufen 0-5 cm und 5-10 cm zur Überprüfung der Tiefenverlagerung der Schadstoffe analysiert. Diese Untersuchungen wurden auch für Bilanzierungen der in den Kompartimenten Nadelbiomasse und Waldboden gebundenen Schadstoffmengen benötigt.

2.3 Chemische Analysen

2.3.1 PCDD/F

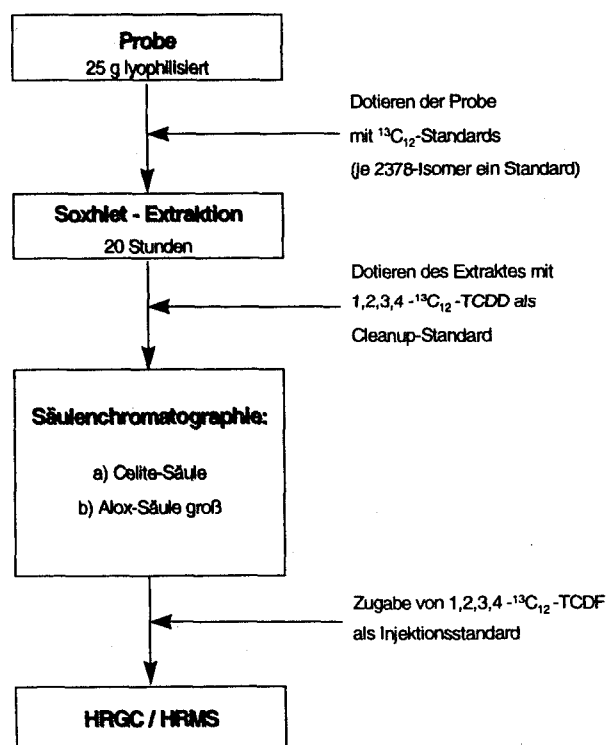
Prinzip:

Die Analyse wird nach der Isotopenverdünnungsmethode mit ^{13}C -markierten Surrogates für alle 17 mit Toxizitätsäquivalenten belegte Kongenere durchgeführt:

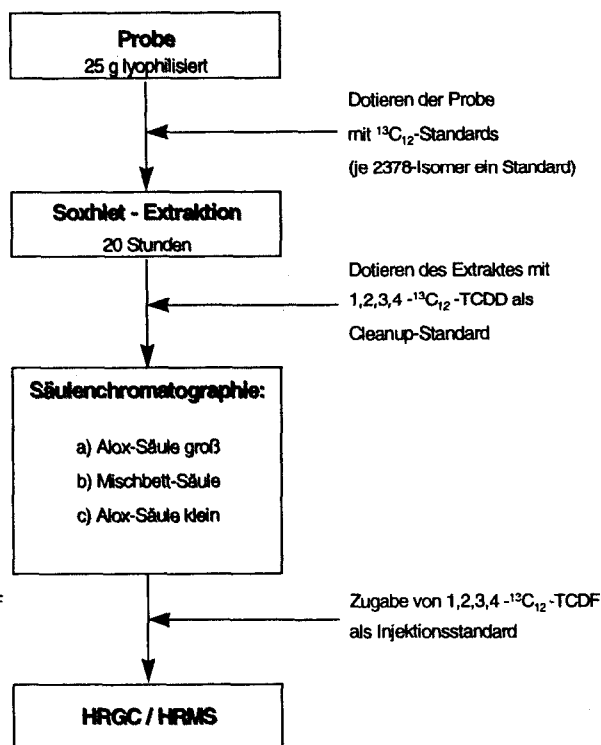
Gefriergetrocknete Proben (Nadeln ganz, Humus homogenisiert), Soxhletextraktion, zwei- bzw. dreistufige säulenchromatographische Reinigung, Messung mit HRGC/HRMS (MID) über zwei verschiedene GC-Säulen, Quantifizierung nach Isotopenverdünnungsmethode.

Analysenschemata:

Nadel- und Auflagehumusanalysen



Mineralbodenanalysen



Instrumentelle Analyse:

Meßbedingungen Gaschromatograph:

Trennsäulen: DB5: L=60 m, ID=0.25 mm, FD=0.25 μm (J&W)
DBDIOXIN: L=60 m, ID=0.25 mm, FD=0.25 μm (J&W)

Trärgas: Helium 1,9 bar bzw. 2,1 bar

Injektionsvolumen: 5 μl

Temperaturprogramme:

Injektor	40/2/60(90)/12/320(600)	(Zeit in Sekunden)
Split	0-90 Split 1:100, 90-300 Splitlos, 300-Ende Split 1:100	(Zeit in Sekunden)
Ofen	DB5:	60(5)/20/200/1/220(16)/3/320(9) (Zeit in Minuten)
	DBDIOXIN:	60(5)/10/220(40)/5/270/(67) (Zeit in Minuten)

Meßbedingungen Massenspektrometer:

Transferline	270 °C (DBDIOXIN), 320 °C (DB5)
Ionenquellentemperatur	250 °C
Elektronenenergie	ca. 70eV
Beschleunigungsspannung	5 kV
Auflösung	8000 - 10500
Detektionsmethode	Multiple Ion Detection (die MID-Zeitfenster für die einzelnen Chlorierungsgrade wurden mit Hilfe von "Window Defining Mixtures", die jeweils die erst- und letzteluirenden Dioxine und Furane enthalten, bestimmt) im „Lock-Mode“.

Detektierte Massenspuren	Quantifizierungsspur		Isotopenspur	
	13C	12C	13C	12C
TCDF:	317,939	305,899	315,942	303,902
TCDD:	333,934	321,894	331,937	319,897
PeCDF:	351,900	339,860	353,897	341,857
PeCDD:	367,895	355,855	369,892	357,852
HxCDF:	385,861	373,821	387,858	375,818
HxCDD:	401,856	389,816	403,853	391,813
HpCDF:	419,822	407,782	421,819	409,779
HpCDD:	435,817	423,777	437,814	425,774
OCDF:	455,780	443,740	453,783	441,743
OCDD:	471,775	459,735	469,778	457,738

Nachweis- und Bestimmungsgrenze:

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden über das Signal/Rauschverhältnis vom Auswerteprogramm automatisch für jedes Kongener und für jede Probe einzeln berechnet. Als Nachweisgrenze wird ein Signal/Rauschverhältnis von 3/1 festgelegt, für die Bestimmungsgrenze ein Signal/Rauschverhältnis von 6/1.

Werte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze werden als nicht nachweisbar angegeben, da die sonst übliche Angabe als < BG bei der Summenbildung Probleme mit sich bringt. Diese Vereinfachung ist aufgrund der niedrigen Bestimmungsgrenze vernachlässigbar.

Nachweisgrenzen für die 2,3,7,8-Isomere der PCDD/F in ng/kg TS (gefriergetrocknet):

	NG		NG
2378-TCDD	0,08	2378-TCDF	0,08
12378-PeCDD	0,08	12378-PeCDF	0,08
		23478-PeCDF	0,08
123478-HxCDD	0,08	123478-HxCDF	0,08
123678-HxCDD	0,08	123678-HxCDF	0,08
123789-HxCDD	0,08	234678-HxCDF	0,08
		123789-HxCDF	0,08
1234678-HpCDD	0,10	1234678-HpCDF	0,10
		1234789-HpCDF	0,10
OCDD	0,25	OCDF	0,25
NG für toxische Äquivalente: 0,2 ng ITEQ/kg (berechnet)			

Für die angegebenen Homologensummen gelten die Nachweisgrenzen des entsprechenden 2,3,7,8-Kongeners dieser Homologengruppe.

Meßwertunsicherheit für Nadel-, Auflagehumus- und Mineralbodenergebnisse:

	Meßwertunsicherheit in %		Meßwertunsicherheit in %
2,3,7,8-TCDD	20	2,3,7,8-TCDF	15
		1,2,3,7,8-PeCDF	15
1,2,3,7,8-PeCDD	15	2,3,4,7,8-PeCDF	15
1,2,3,4,7,8-HxCDD	10	1,2,3,4,7,8-HxCDF	20
1,2,3,6,7,8-HxCDD	10	1,2,3,6,7,8-HxCDF	15
1,2,3,7,8,9-HxCDD	10	1,2,3,7,8,9-HxCDF	15
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10
OCDD	15	OCDF	15
Summe TCDD	20	Summe TCDF	20
Summe PeCDD	15	Summe PeCDF	15
Summe HxCDD	10	Summe HxCDF	15
Summe HpCDD	10	Summe HpCDF	10
ITEQ	10		

2.3.2 Chlorbenzole, HCH, PCB, PBB und DDX
Prinzip:

Extraktion der gefriergetrockneten ganzen Fichtennadeln sowie homogenisierten Humus- und Bodenproben mit n-Hexan, Extraktreinigung mittels einer Florisilsäule und Bestimmung mittels GC-ECD. Die gaschromatographische Bestimmung erfolgt auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität. Positive Ergebnisse werden massenspektrometrisch abgesichert.

Parameter:

<u>Chlorbenzole:</u>	1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol
<u>Hexachlorcyclohexane:</u>	α -HCH, β -HCH, γ -HCH (Lindan), δ -HCH, ϵ -HCH
<u>DDX:</u>	o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT
<u>Polychlorierte Biphenyle:</u>	PCB28, PCB52, PCB77, PCB81, PCB101, PCB126 PCB138, PCB153, PCB169, PCB180
<u>Polybromierte Biphenyle</u>	

Durchführung der Analyse:Extraktion Fichtennadeln

20 g gefriergetrocknete Fichtennadeln werden mit 70 ml n-Hexan versetzt und mit einem Ultraturax zerkleinert und anschließend 10 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Die n-Hexanphase wird über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Die Ultraschallbehandlung wird zweimal mit je 70 ml n-Hexan wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden am Rotationsverdampfer (45 °C, 300 mbar) auf ca. 2 ml eingengt und einer Reinigung über Florisil zugeführt.

Vorbereitung des Florisil:

Florisil (60-100 mesh) wird im Muffelofen bei 450 °C 3 Stunden getrocknet und im Exsikkator abkühlen gelassen. 96 g getrocknetes Florisil wird in einem Schliffenmeyerkolben mit 4 ml Reinstwasser versetzt und kräftig geschüttelt bis keine Klumpen mehr vorhanden sind. Danach wird es über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Extraktreinigung

4 g des deaktivierten Florisils werden in eine Glassäule mit 7 mm Innendurchmesser, welche als "Fritte" einen Glaswollepfropfen hat, gefüllt. Der Extrakt wird unter 5maligem Nachspülen mit 2 ml n-Hexan auf die trockene Florisilsäule aufgegeben und mit 150 ml n-Hexan eluiert. Das Hexaneluat wird eingengt, und sollte im eingengten Extrakt Wachs ausfallen wird die Reinigung auf einer zweiten bzw. dritten Florisilsäule wiederholt. Nach dem Einengen des Eluates auf 1 ml (kein Wachs mehr ausgefallen) werden 100 µl interner Standardlösung (Decachlorbiphenyl in n-Hexan 400 pg/µl) zugegeben und der Extrakt der GC-Analyse zugeführt.

Extraktion Auflagehumus und Mineralboden

30 g der gefriergetrockneten, homogenisierten Humusprobe werden in einem 1000 ml Erlenmeyerkolben mit 250 ml n-Hexan versetzt und 8 - 12 Stunden am Überkopfschüttler extrahiert. Das Extrakt wird über eine Filternutsche mit Schwarzband-Filterpapier filtriert und am Rotationsverdampfer bei rund 45 °C und 370 mbar auf etwa 2 - 3 ml eingengt. Anschließend erfolgt die Reinigung über 4 g vorbereitetes Florisil mit 130 ml n-Hexan als Fließmittel. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer und schließlich am Stickstoffstrom auf 1 ml eingengt. Die somit aufbereitete Probe wird noch mit 100 µl interner Standardlösung (Decachlorbiphenyl 400pg/µl 2-Propanol) für die GC-Messung dotiert.

30 g der gefriergetrockneten Bodenprobe werden 20 Stunden mit 300 ml n-Hexan am Soxhlet extrahiert. Anschließend engt man den n-Hexanextrakt am Rotavapor auf etwa 1-2 ml

ein. Danach erfolgt die Reinigung über eine Florisilsäule mit 150 ml n-Hexan als Fließmittel. Die weiteren Schritte entsprechen den Angaben zum Auflagehumus.

Vorbereitung des Florisil: Rund 100 g Florisil (60 - 100 mesh) werden in einer Kristallisierschale bei 450 °C mindestens 5 Stunden, am besten jedoch über Nacht, getrocknet und im Exsikkator auskühlen gelassen. Nun werden 96 g des trockenen Florisil in einen 1000 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 4 ml Wasser versetzt und kräftig geschüttelt um alle Klümpchen zu zerstören.

Gaschromatographische Bestimmung Fichtennadeln:

GC-ECD Meßbedingungen

Die Auswertung und Quantifizierung erfolgt nach der internen Standardmethode. Alle Meßlösungen werden auf 2 Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität gemessen.

Säule 1: DB 5; 60 m; 0,32 mm I.D.; 0,25 µm Filmdicke
Trärgas: Helium 1,5 bar
Injektionsvolumen: 1 µl splitless
Injektortemperatur: 280°C
Detektor: 290°C, ECD
Temperaturprogramm: 60°C(1')/6,0°/190°C(5')/5,0°/300°C(30')

Säule 2: DB 1301; 60 m; 0,32 mm I.D.; 0,25 µm Filmdicke
Trärgas: Helium 1,15 bar
Injektionsvolumen: 1 µl splitless
Injektortemperatur: 280°C
Detektor: 290°C, ECD
Temperaturprogramm: 60°C(1')/15,0°/150°C(3')/3,0°/290°C(25')

Säule 3: DB Dioxin; 60 m; 0,25 mm I.D.; 0,25 µm Filmdicke
Trärgas: Helium 1,60 bar
Injektionsvolumen: 1 µl splitless
Injektortemperatur: 280°C
Detektor: 300°C, ECD
Temperaturprogramm: 60°C(1')/6,0°/270°C(45')

GC-MS (ITD) Meßbedingungen

Analysenart: Selected Ion Recording

Säule 1: DB 5; 60 m; 0,25 mm I.D.; 0,25 µm Filmdicke
Trärgas: Helium 2,03 bar
Injektionsvolumen: 1 µl splitless
Injektortemperatur: 270°C
Transferlinientemperatur: 260°C
Ionenquelle: 220°C
Temperaturprogramm: 60°C(1')/20,0°/197°C(3')/2,5°/300°C(20')

Säule 2:	DB 5; 60 m; 0,32 mm I.D.; 0,25 µm Filmdicke
Trärgas:	Helium 1,00 bar
Injektionsvolumen:	1 µl splitless
Injektortemperatur:	285 °C
Transferlinietemperatur:	250 °C
Temperaturprogramm:	60 °C(1')/15,0°/180 °C/3,0°/290 °C(15')
Massenfragmente:	PCB 138 und PCB153: 357,84 / 359,84 / 361,84
	PCB 180: 393,80 / 395,80 / 397,80
Massenfragmente:	HCHs: 181 / 183 / 219
	HCB: 249 / 284 / 286

Gaschromatographische Bestimmung Auflagehumus und Mineralboden:

GC-ECD Meßbedingungen

Die Auswertung und Quantifizierung erfolgt nach der internen Standardmethode. Alle Meßlösungen werden auf 2 Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität gemessen.

Säule 1:	DB-5, 60 m, 0.32 mm I.D., 0.25 µm Film
Trärgas:	Helium 1.5 bar
Injektor:	280 °C, (split/splitless)
Detektor:	290 °C, ECD
Temperaturprogramm:	60(1)6/190(5)/5/300(30)
Injektion:	1 µl splitless
Säule 2:	DB-1301, 60 m, 0.32 mm I.D., 0.25 µm Film
Trärgas:	Helium 1.15 bar
Injektor:	280 °C, (split/splitless)
Detektor:	290 °C, ECD
Temperaturprogramm:	60(1)/15/150(3)/3/290(25)
Injektion:	1 µl splitless

GC-MS (Trio 1000) Meßbedingungen:

Analysenart: Selected Ion Recording

MS-File: Multi

Säule:	DB5-Säule, 60 m, 0,25 µm Film, 0,25 mm ID
Trärgas:	Helium 1,50 bar
Injektor:	270 °C
Transferline:	260 °C
Ionenquelle:	220 °C
Temperaturprogramm:	60(1)6/190(5)/5/300(30)

Zur Identifizierung herangezogene signifikante Massenfragmente:

ZUR IDENTIFIZIERUNG VERWENDETE MASSENSPUREN M/Z				
1,2,3,5 + 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	213,89	215,89	217,89	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	213,89	215,89	217,89	
Pentachlorbenzol	247,85	249,85	251,85	
Hexachlorbenzol	281,80	283,80		
Alpha HCH	216,98	218,92		
Beta HCH	216,92	218,92		
Gamma HCH	216,92	218,92		
Delta HCH	216,92	218,92		
PBB-1	231,98	233,98		
PBB-2	231,98	233,98		
PBB-3	231,98	233,98		
PBB-10	309,89	311,89	152,06	
PBB-15	309,89	311,89	152,06	
PBB-4	309,89	311,89	152,06	
PBB-7	309,89	311,89	152,06	
PBB-9	309,89	311,89	152,06	
PBB-18	387,80	389,80		
PBB-26	387,80	389,80		
PBB-29	387,80	389,80		
PBB-30	387,80	389,80		
PBB-31	387,80	389,80		
PBB-38	387,80	389,80		
PBB-49	467,70	469,70		
PBB-52	467,70	469,70		
PBB-80	467,70	469,70		
PBB-103	547,60	549,60	387,80	389,80
PPB-53	467,70	469,70		
PBB-101	547,60	549,60	387,80	389,80
PBB-153	625,50	627,50	465,70	467,70
PBB-155	625,50	627,50	465,70	467,70
PCB 28	255,96	257,96		
PCB 52	289,92	291,92		
PCB-77	289,90	291,90		
PCB-81	289,90	291,90		
PCB-101	323,88	325,88		
PCB 126	323,88	325,88		
PCB 138	359,84	361,84		
PCB 153	359,84	361,84		
PCB 169	359,84	361,84		
PCB 180	393,80	395,80		
o,p'-DDE	315,90	317,90		
p,p'-DDE	315,90	317,90		
o,p'-DDD	235,00	237,00	317,90	
p,p'-DDD	235,00	237,00		
o,p'-DDT	282,00	284,00	351,90	
p,p'-DDT	282,00	284,00	351,90	
Decachlorbiphenyl	495,7	497,7		

Kenndaten Fichtennadeln:

Analyt	mittl. WF (%)	Stdabw. (%)	NG (µg/kg TS)	BG (µg/kg TS)
1,2,3,5 + 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	109	18	0,2	0,4
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	83	12	0,2	0,4
Pentachlorbenzol	94	5	0,1	0,2
Hexachlorbenzol	71	2	0,1	0,2
Alpha HCH	77	2	0,1	0,2
Beta HCH	87	7	0,2	0,4
Gamma HCH	85	12	0,1	0,2
Delta HCH	76	8	0,1	0,2
Epsilon HCH	84	8	0,2	0,4
o,p'-DDE	81	3	0,2	0,4
p,p'-DDE	94	7	0,2	0,4
o,p'-DDD	96	6	0,2	0,4
p,p'-DDD	93	3	0,2	0,4
o,p'-DDT	85	7	0,2	0,4
p,p'-DDT	104	6	0,2	0,4
PCB 28	88	11	0,2	0,4
PCB 52	83	10	0,2	0,4
PCB 101	92	7	0,2	0,4
PCB 138	95	8	0,2	0,4
PCB 153	95	3	0,2	0,4
PCB 180	94	8	0,2	0,4
PCB 77	90	7	0,2	0,4
PCB 81	92	12	0,2	0,4
PCB 126	90	8	0,2	0,4
PCB 169	86	7	0,2	0,4
PBB-1 (2-Bromobiphenyl)	68	7	0,4	0,8
PBB-2 (3-Bromobiphenyl)	76	10	0,4	0,8
PBB-3 (4-Bromobiphenyl)	105	3	0,4	0,8
PBB-4 (2,2'-Dibromobiphenyl)	96	9	0,4	0,8
PBB-10 (2,6-Dibromobiphenyl)	75	9	0,2	0,4
PBB-9 (2,5-Dibromobiphenyl)	90	8	0,2	0,4
PBB-7 (2,4-Dibromobiphenyl)	81	7	0,2	0,4
PBB-15 (4,4'-Dibromobiphenyl)	77	14	0,4	0,8
PBB-18 (2,2',5-Tribromobiphenyl)	89	12	0,2	0,4
PBB-26 (2,3',5-Tribromobiphenyl)	101	16	0,2	0,4
PBB-29 (2,4,5-Tribromobiphenyl)	99	24	0,2	0,4
PBB-30 (2,4,6-Tribromobiphenyl)	71	6	0,2	0,4
PBB-31 (2,4',5-Tribromobiphenyl)	112	20	0,2	0,4
PBB-38 (3,4,5-Tribromobiphenyl)	95	3	0,2	0,4
PBB-49 (2,2',4',5-Tetrabromobiphenyl)	98	32	0,2	0,4
PBB-52 (2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl)	95	17	0,2	0,4
PBB-53 (2,2',5,6-Tetrabromobiphenyl)	96	19	0,2	0,4
PBB-80 (3,3',5,5'-Tetrabromobiphenyl)	109	23	0,2	0,4
PBB-101 (2,2',4,5,5'-Pentabromobiphenyl)	95	26	0,2	0,4
PBB-103 (2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl)	92	25	0,2	0,4
PBB-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl)	98	22	0,4	0,8
PBB-155 (2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl)	83	22	0,4	0,8

Legende: Kenndatenermittlung aus zudotierten Proben
mittl. WF. mittlere Wiederfindung (n=4)
Stdabw. relative Standardabweichung (n=4)
NG Nachweisgrenze (gefriergetrocknete TS)
BG Bestimmungsgrenze (gefriergetrocknete TS)

Kenndaten Auflagehumus:

Analyt	mittl. WF (%)	Stdabw. (%)	NG (µg/kg TS)	BG (µg/kg TS)
1,2,3,5 + 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	103	17	0,2	0,4
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	96	18	0,2	0,4
Pentachlorbenzol	95	15	0,2	0,4
Hexachlorbenzol	87	25	0,2	0,4
Alpha HCH	104	23	0,2	0,4
Beta HCH	77	11	0,2	0,4
Gamma HCH	76	19	0,2	0,4
Delta HCH	74	17	0,2	0,4
Epsilon HCH	95	27	0,2	0,4
o,p'-DDE	92	11	0,2	0,4
p,p'-DDE	87	11	0,2	0,4
o,p'-DDD	94	25	0,2	0,4
p,p'-DDD	90	13	0,2	0,4
o,p'-DDT	96	30	0,2	0,4
p,p'-DDT	81	34	0,2	0,4
PCB 28	100	13	0,2	0,4
PCB 52	94	12	0,2	0,4
PCB 101	94	14	0,2	0,4
PCB 138	86	15	0,2	0,4
PCB 153	93	23	0,2	0,4
PCB 180	94	20	0,2	0,4
PCB 77	94	25	0,2	0,4
PCB 81	87	11	0,2	0,4
PCB 126	97	32	0,2	0,4
PCB 169	89	20	0,2	0,4
PBB-1 (2-Bromobiphenyl)	99	16	0,5	1,0
PBB-2 (3-Bromobiphenyl)	122	14	0,5	1,0
PBB-3 (4-Bromobiphenyl)	97	16	0,5	1,0
PBB-4 (2,2'-Dibromobiphenyl)	92	16	0,5	1,0
PBB-10 (2,6-Dibromobiphenyl)	94	18	0,2	0,4
PBB-9 (2,5-Dibromobiphenyl)	94	12	0,2	0,4
PBB-7 (2,4-Dibromobiphenyl)	89	11	0,2	0,4
PBB-15 (4,4'-Dibromobiphenyl)	107	12	0,5	1,0
PBB-18 (2,2',5-Tribromobiphenyl)	87	15	0,2	0,4
PBB-26 (2,3',5-Tribromobiphenyl)	96	12	0,2	0,4
PBB-29 (2,4,5-Tribromobiphenyl)	96	12	0,2	0,4
PBB-30 (2,4,6-Tribromobiphenyl)	88	15	0,2	0,4
PBB-31 (2,4',5-Tribromobiphenyl)	87	11	0,2	0,4
PBB-38 (3,4,5-Tribromobiphenyl)	93	23	0,2	0,4
PBB-49 (2,2',4',5-Tetrabromobiphenyl)	82	34	0,2	0,4
PBB-52 (2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl)	109	25	0,2	0,4
PBB-53 (2,2',5,6-Tetrabromobiphenyl)	92	20	0,2	0,4
PBB-80 (3,3',5,5'-Tetrabromobiphenyl)	108	24	0,2	0,4
PBB-101 (2,2',4,5,5'-Pentabromobiphenyl)	83	20	0,2	0,4
PBB-103 (2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl)	83	13	0,2	0,4
PBB-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl)	35	22	0,5	1,0
PBB-155 (2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl)	97	15	0,5	1,0

Legende: Kenndatenermittlung aus zudotierten Proben
 mittl. WF. mittlere Wiederfindung (n=4)
 Stdabw. relative Standardabweichung (n=4)
 NG Nachweisgrenze (gefriergetrocknete TS)
 BG Bestimmungsgrenze (gefriergetrocknete TS)

Kenndaten Mineralboden:

Parameter	mittl.WF (%)	Stdabw. (%)	NG (µg/kg TS)	BG (µg/kg TS)
1,2,3,5 + 1,2,4,5 Tetrachlorbenzol	79	20	0,2	0,4
1,2,3,4 Tetrachlorbenzol	70	11	0,2	0,4
Pentachlorbenzol	80	23	0,2	0,4
Hexachlorbenzol	73	31	0,2	0,4
Alpha HCH	96	7	0,2	0,4
Beta HCH	86	7	0,2	0,4
Gamma HCH	97	4	0,2	0,4
Delta HCH	30	--	0,7	1,3
o,p'-DDE	80	3	0,2	0,4
p,p'-DDE	86	7	0,2	0,4
o,p'-DDD	77*	3	0,2	0,4
p,p'-DDD	74	3	0,2	0,4
o,p'-DDT	92	6	0,2	0,4
p,p'-DDT	107	8	0,2	0,4
PCB 28	86	7	0,2	0,4
PCB 52	76	8	0,2	0,4
PCB 101	76	3	0,2	0,4
PCB 138	84	6	0,2	0,4
PCB 153	83	9	0,2	0,4
PCB 180	82	4	0,2	0,4
PCB 77	77*	3	0,2	0,4
PCB 81	84	3	0,2	0,4
PCB 126	80	4	0,2	0,4
PCB 169	88	5	0,2	0,4

Legende: Kenndatenermittlung aus zudotierten Proben
mittl. WF. mittlere Wiederfindung (n=4)
Stdabw. relative Standardabweichung (n=4)
NG Nachweisgrenze (gefriergetrocknete TS)
BG Bestimmungsgrenze (gefriergetrocknete TS)
Koeluat auf DB1

2.3.3 Chlorphenole**Probe:**

Lyophilisierte, homogenisierte Auflagehumus- bzw. Nadelprobe

Prinzip:

Chlorphenole werden als Acetate in lyophilisierten Festproben gaschromatographisch bestimmt

Durchführung der Analyse:**Probenvorbereitung:****Soxhletextraktion**

In eine Glasfaserhülse werden 4 g Celite 545 vorgelegt. Auf 20 g homogenisierte, lyophilisierte Festprobe werden 100 µl Dibromphenol als Surrogate (16,4 µg/ml) und ca. 40 ml eines Hexan-Acetongemisches (59/41 V/V) aufgetragen, nach ca. 5 Std. (Lösungsmittel ist verdampft) wird die feste Probe in die Glasfaserhülse überführt, mit 3 ml H₂SO₄/H₂O (1/1

V/V) versetzt und mit silanisierter Glaswolle zugedeckt. Die Hülzen werden in einem 150 ml Soxhletextraktor mit etwa 400 ml Aceton/n-Hexan (59/41 V/V) 20 Stunden lang extrahiert.

Überführung in eine alkalische wäßrige Phase und Einengung

Der saure Extrakt (pH-Wert zwischen 2 und 4) wird mit 100 ml 2 % Na_2CO_3 -Lösung versetzt und - wenn ein pH-Wert von ca. 10 erreicht ist - am Rotationsverdampfer bei 400 - 200 mbar und 25 - 30 °C auf ca. 150 ml eingengt.

Reinigung durch Flüssig/Flüssig-Extraktion

Der eingengte Extrakt wird mit 50 ml 2 % Na_2CO_3 -Lösung und 50 ml n-Hexan 10 Minuten am Überkopfschüttler geschüttelt, die wäßrige untere Phase wird in eine 500 ml Wasserflasche überführt. Die n-Hexanphase wird weitere 2 mal mit je 30 ml Na_2CO_3 -Lösung gereinigt.

Derivatisierung und Überführen in die organische Phase

Die gesammelte wäßrige Phase wird mit 30 ml Petrolether und 3 ml Acetanhydrid versetzt und am Überkopfschüttler 30 Minuten lang geschüttelt. Die obere organische Phase wird in einer 250 ml Glasflasche gesammelt, die wäßrige Phase wird noch zweimal derivatisiert.

Einengung

Die gesammelten organischen Phasen werden über Nacht mit Na_2SO_4 sicc. getrocknet, über Faltenfilter in Zentrifugengefäße übergeführt, mit 1 ml iso-Octan versetzt und bei Raumtemperatur und 200 mbar auf 2 - 3 ml mit Hilfe des Rotationsvakuumkonzentrators eingengt.

Reinigung über aktiviertes Kieselgel (10 %)

Eine Chromatographiesäule (ID= 8 mm) wird zuerst mit ein wenig silanisierter Glaswolle und 2,5 g Kieselgel und ca. 3 mm Na_2SO_4 sicc. befüllt. Die Säule wird mit 6 ml n-Hexan gespült, der eingengte Extrakt wird aufgetragen, mit 6 ml n-Hexan nachgespült (verworfen) und mit 25 ml Toluol/n-Hexan 15/85 V/V eluiert.

(Kieselgelvorbereitung: Rund 100 g Kieselgel 60 werden 24 Stunden bei 130 °C getrocknet und im Exsikkator auskühlen gelassen. Nun werden 90 g Kieselgel in eine Glasflasche eingewogen, 9 ml H_2O bidest. dazugegeben, die Flasche verschlossen und über Nacht geschüttelt, um alle Klümpchen zu zerstören).

Einengung

Der Toluol/n-Hexanextrakt wird mit 1 ml iso-Octan versetzt, im Rotationsvakuumkonzentrator bei 25 °C und 200 mbar auf 0,5 ml eingengt.

Gaschromatographische Bestimmung:

GC Parameter

Injektor	split/splitless
Injektor Temperatur	250 °C
Säule	HP5-MS 30 m, 0,25 mm ID, Filmdicke 0,25 µm
Ofen Temperatur Programm	50° (0,5) 20/120 (5) 3,5/180 (2) 70/280 (4), (Zeit in Minuten)
Trärgas	He Constant Flow 5,00 PSI (50 °C), 0,775 ml/min
Split Verhältnis	splitless

MS Parameter

Mode	selected ion monitoring (SIM)
detektierte Ionen	siehe nachfolgende Tabelle
Dwell time	20 msec
Transferline	280 °C
Ionenquelle	180 °C

Die signifikanten Massenfragmente, welche zur Identifizierung und Quantifizierung verwendet wurden, können nachfolgender Tabelle entnommen werden.

Signifikante Massenfragmente:

Analyt	MW	Quantifizierungsmasse	Identifizierungsmassen
3,4-Dichlorphenolacetat	204	162	164,166
2,3-Dichlorphenolacetat	204	162	164,166
2,3,6-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200
2,3,5-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200
2,4,5-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200
2,4-Dibromphenolacetat (surrogate)	294	252	254
2,3,4-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200
3,4,5-Trichlorphenolacetat	240	198	196,200
2,3,4,5-Tetrachlorphenolacetat	274	230	232,234
Pentachlorphenolacetat	308	266	268,264

Auswertung und Angabe der Ergebnisse:

Die für die Analyten angegebenen Gehalte in den Festproben werden über das Gesamtverfahren (für jeden einzelnen Analyt durchgeführt) erhalten. Die Chlorphenolacetate wurden bis zu einer Bestimmungsgrenze von 2 µg/kg TS lyo quantifiziert.

Kenndaten:

	Nachweisgrenze	Bestimmungsgrenze
Dichlorphenol	1,0 µg/kg	2,0 µg/kg
Trichlorphenol	1,0 µg/kg	2,0 µg/kg
Tetrachlorphenol	1,0 µg/kg	2,0 µg/kg
Pentachlorphenol	1,0 µg/kg	2,0 µg/kg

Analyt	Nadeln		Auflagehumus	
	mittl. WF (%)	Stdabw. (%)	mittl. WF (%)	Stdabw. (%)
Dichlorphenole	77	16,2	74	13,8
Trichlorphenole	66	12,0	70	16,2
Tetrachlorphenole	78	12,3	75	16,0
Pentachlorphenol	89	17,8	87	18,8
Dibromphenol	78	16,2	72	18,7

2.3.4 PAH

Prinzip:

Die PAH werden im Soxhletextraktor mit n-Hexan extrahiert und der Extrakt über eine PAH-SOIL-Festphase und Sephadex vorgereinigt.

Die Bestimmung erfolgt mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit Fluoreszenz- und Photodiodearray-Detektion.

Untersuchte Parameter:

Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Triphenylen, Benzo(a)anthracen, Benzo(e)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenzo(a,h)anthracen, Benzo(g,h,i)perylen, Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Coronen

Probenvorbereitung Fichtennadeln:

5 g der lyophilisierten Nadelprobe werden im Soxhletextraktor (30 ml) mit 150 ml n-Hexan 8 Stunden extrahiert. Das Lösemittel wird mit Hilfe des Stickstoffkonzentrators TurboVap II auf 1 ml eingengt (Druck: 1 bar, Temperatur: 35 °C) und der untere Teil des Konzentratorgefäßes mit 1 ml n-Hexan nachgespült.

Dieser Extrakt wird über eine PAH-SOIL-Festphasenextraktionssäule (1.5 g Säulenfüllung; Baker 7518-08) und über eine Sephadex-LH-20-Säule (ca. 1 g Säulenfüllung) vorgereinigt. Zur Herstellung der Sephadex-Säule wird ca. 1 g Sephadex LH-20 (Pharmacia 17-0090-01) in die leere Festphasenextraktionssäule gegeben. Die Säule wird mit n-Hexan/Dichlormethan (50/50 V/V) vollgefüllt. Nach dem Absetzen des Sephadex wird ca. die Hälfte des Lösemittelgemisches abgelassen.

Die PAH-SOIL-Säule wird mit 5 ml Dichlormethan und 2 x mit je 5 ml n-Hexan gereinigt, aktiviert und konditioniert. Der Soxhletextrakt wird auf die Säule aufgebracht. Nach dem Durchfließen des Extraktes wird die Säule mit 3.5 ml n-Hexan nachgespült. Danach wird die PAH-SOIL-Säule mit Hilfe eines Adapters auf die Sephadex-Säule gesteckt. Die PAH werden 3 x mit je 2.5 ml n-Hexan/Dichlormethan (50/50 V/V) eluiert. Nach Zugabe von 3 ml Acetonitril wird das Eluat mit Hilfe des Stickstoffkonzentrators (Druck: 1 bar, Temperatur: 28 °C) auf 500 µl eingengt (= Probenextrakt).

Probenvorbereitung Auflagehumus, Mineralboden:

10 g der lyophilisierten und homogenisierten Humus- bzw. Bodenprobe werden im Soxhletextraktor (30 ml) mit 150 ml n-Hexan 8 Stunden extrahiert. Das Lösemittel wird mit Hilfe des Stickstoffkonzentrators TurboVap II auf 1 ml eingengt (Druck: 1 bar, Temperatur: 35 °C) und der untere Teil des Konzentratorgefäßes mit 1 ml n-Hexan nachgespült.

Dieser Extrakt wird über eine PAH-SOIL-Festphasenextraktionssäule (1.5 g Säulenfüllung; Baker 7518-08) vorgereinigt. Die Säule wird mit 5 ml Dichlormethan und 2 x mit je 5 ml n-Hexan gereinigt, aktiviert und konditioniert. Der Soxhletextrakt wird auf die Säule aufgebracht. Nach dem Durchfließen des Extraktes wird die Säule mit 3.5 ml n-Hexan nachgespült. Die PAH werden 3 x mit je 2.5 ml n-Hexan/Dichlormethan (50/50 V/V) eluiert. Nach Zugabe von 3 ml Acetonitril wird das Eluat mit Hilfe des Stickstoffkonzentrators TurboVap II (Druck: 1 bar, Temperatur: 28 °C) auf 500 µl eingengt (= Probenextrakt).

Analyse:

Gerät: HPLC-System mit Fluoreszenz- und Photodiodearray-Detektor (Waters)
 Vorsäule: Vorsäulenkartusche Bakerbond PAH 16-Plus, 20 mm x 3.0 mm ID (Baker 7505-00)
 Trennsäule: Bakerbond PAH 16-Plus, 250 mm x 3.0 mm ID (Baker 7504-00)
 Säulentemperatur: 30 °C

Gradientenelution: Linearer Gradient

Zeit (min.)	Acetonitril (%)	Wasser (%)
0.0	50	50
5.0	50	50
37.0	100	0
60.0	100	0
66.0	50	50
82.0	50	50

Schaltung Fluoreszenzdetektor:

Zeit (min.)	Excitation (nm)	Emission (nm)	Verstärkung
0.0	273	337	10 bzw. 100
7.0	273	337	
13.5	290	320	
18.2	251	365	
21.1	252	378	
23.5	286	461	
25.6	334	373	
27.3	258	353	
30.9	268	384	
35.5	278	421	
39.2	297	405	
43.5	299	406	
46.0	297	499	100 bzw. 1000
51.5	302	444	10 bzw. 100
60.0	Programmende		

Flußrate: 0.5 ml/min.

Injektionsvolumen: 10 µl Probenextrakt

Detektion:**1) Fluoreszenzdetektion mit selektivem Anregungs (Excitation)- und**

- Emissionswellenlängenprogramm (Schaltung siehe oben):
- Messung aller PAH außer Acenaphthylen
- Excitation-Slit : 18 nm Emission-Slit : 18 nm

2) Photodiodearray-Detektion:

- Messung von Acenaphthylen: bei 229 nm
- Absicherung durch Spektrenvergleich mit Referenzsubstanzen

Kalibrierung:

Die Kalibrierung wird mit externen Standards auf der Gerätesoftware durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit dem Anreicherungsschritt von 1:10 und mit der mittleren Wiederfindungsrate korrigiert.

- Kalibrierpunkte: 8
- Bezugsfunktion: linear
- Meßwert: Peakfläche

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bezogen auf gefriergetrocknete Trockenmasse:

	Fichtennadeln		Auflagehumus, Mineralboden	
	Nachweisgrenze (µg/kg TS)	Bestimmungsgrenze (µg/kg TS)	Nachweisgrenze (µg/kg TS)	Bestimmungsgrenze (µg/kg TS)
Any	5,10	10,2	10,5	20,9
Ana	4,76	9,53	6,81	13,6
Flu	2,89	5,79	5,34	10,7
Phen	1,02	2,04	2,63	5,27
Ant	0,25	0,49	0,47	0,94
FIA	4,25	8,50	8,69	17,4
Pyr	2,78	5,55	5,59	11,2
Triph	0,95	1,89	3,12	6,23
BaA	2,32	4,63	5,04	10,1
Chrys	0,58	1,15	1,24	2,47
BeP	8,34	16,7	17,5	35,0
BbF	1,12	2,24	2,48	4,95
BkF	0,76	1,51	1,57	3,15
BaP	0,83	1,67	1,69	3,38
DbahA	1,50	3,0	2,95	5,89
BghiP	1,03	2,06	2,67	5,34
Ind	1,77	3,54	3,15	6,30
Cor	3,16	6,31	7,0	14,0

2.3.5 Schwermetalle
Proben:

Lyophilisierte, gemahlene Nadelproben

Prinzip:

Die Schwermetallgehalte werden nach Säureaufschluß mittels ICP und AAS bestimmt.

Probenvorbereitung:

1 g der gemahlene Probe wird mit 5 ml Salpetersäure (HNO₃ 65 % suprapur) und anschließend mit 2 ml Perchlorsäure (HClO₄ 70 % suprapur) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Im Aufschlußblock wird 30 min. auf 60 °C erhitzt, danach auf 200 °C und 40 min. temperaturkonstant gehalten. Der Verlust an leichtflüchtigen Elementen wird durch einen Absorptionsaufsatz (DIN 38414, Tl. 7) verhindert. Nach dem Abkühlen wird die Aufschlußlösung in einen 100 ml Meßkolben übergeführt, mit Reinstwasser aufgefüllt und abfiltriert, wobei der erste Anteil des Filtrats verworfen wird.

Analyse:

Die Messung der Elemente Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn erfolgte mittels ICP (Jobin Yvon 38+) gemäß ÖNORM M6279.

Die Elemente Pb und Cd wurden mittels AAS bestimmt:

Cd - gemäß DIN 38406, Tl. 6

Pb - in Anlehnung an DIN 38406, Tl. 6

Bestimmungsgrenzen bezogen auf lyophilisierte Trockenmasse:

Element	Bestimmungsgrenze (mg/kg TS)	Element	Bestimmungsgrenze (mg/kg TS)
Chrom	0,4	Nickel	0,2
Kupfer	1	Zink	0,5
Eisen	1	Cadmium	0,01
Mangan	5	Blei	0,1

Der Molybdängehalt der Fichtennadelproben des 1. Nadeljahrganges wurde mittels ICP-OES OPTIMA 3000 XL, Fa. Perkin Elmer bestimmt. Die Bestimmungsgrenze dieses Verfahrens mit Crossed Flow Zerstäuber beträgt 0,2 mg/kg TS Molybdän. Durch die elektrothermische Atomisierung im Graphitrohr erreicht man bei Molybdän eine Verbesserung der Bestimmungsgrenze auf 0,06 mg/kg TS. Da dies jedoch nur durch extrem hohen Arbeitsaufwand und Materialeinsatz zu bewerkstelligen ist, wurde von der weiteren Messung Abstand genommen.

2.3.6 Lösliche kutikuläre Wachse (SCL)

Prinzip:

Extraktion der Wachsschicht mittels Dichlormethan und anschließender Gewichtsbestimmung des Wachses.

Reagentien:

Dichlormethan zur Rückstandsanalyse Merck Art.: 6054

Natriumsulfat wasserfrei p.A. Merck Art.: 6649

Analyse:

5 g (0,01 mg genau) Fichtennadeln werden in einem 250 ml Schliffenmeyerkolben mit 100 ml Dichlormethan versetzt, geschüttelt und 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgegossen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Kolben und das Filter wird mit rund 40 ml Dichlormethan nachgewaschen. Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer (45 °C, 850 mbar) eingedunstet und bei Raumtemperatur zur Gewichtskonstanz (+/-0,1 mg) getrocknet.

Bemerkungen:

Das Ergebnis ist der Mittelwert aus zwei unabhängigen Extraktionen (Doppelbestimmung), wobei die beiden Einzelergebnisse max. 5 % auseinander liegen.

Zur Kontrolle der quantitativen Extraktion wurde eine extrahierte Probe nochmals mit 75 ml Dichlormethan extrahiert. Der dabei gefundene Wachsegehalt lag unter 5 % der Erstextraktion.

2.4 Umrechnungen und Darstellungen der Analysenwerte

Sämtliche im Bericht angegebenen Analysenergebnisse wurden auf Trockensubstanz nach Trocknung bei 105 °C umgerechnet. Für die Summenbildung der einzelnen Schadstoffgruppen sowie für die statistischen Analysen wurde für Gehalte, die zwischen der Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze lagen und deshalb nicht eindeutig quantifizierbar waren, die Nachweisgrenze, bezogen auf das Trockengewicht bei 105 °C, eingesetzt. Für nicht nachweisbare Substanzen wurde der Wert 0 eingesetzt. Die derart berechneten Summen der einzelnen Schadstoffgruppen entsprechen somit Mindestgehalten. Auch bei den grafischen Darstellungen entspricht ein Gehalt, der kleiner der Bestimmungsgrenze (<BG) liegt, in seinem dargestellten Wert der Nachweisgrenze. Die mit <BG gekennzeichneten Werte in den Abbildungen stellen daher hinsichtlich der Balkenhöhe ebenfalls Mindestgehalten dar. In den Tabellen wurden Gehalte zwischen Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze mit der Bestimmungsgrenze, bezogen auf das Trockengewicht bei 105 °C, und dem vorgestellten Zeichen "<" angegeben.

2.5 Bezugsgrößen und Ableitungen daraus

2.5.1 Fichtennadeln und 100-Nadelgewicht

Da bei den untersuchten Substanzen eine Aufnahme in die Bäume über die Wurzeln nicht in Betracht kommt, kann davon ausgegangen werden, daß einjährige Fichtennadeln die atmosphärische Belastungssituation während der entsprechenden Vegetationsperiode widerspiegeln (BUCKLEY 1982, REISCHL et al. 1989c). Dies gilt allerdings nur mit einigen Einschränkungen. Untersuchungen von UMLAUF et al. (1994a, 1994c) und HORSTMANN & McLACHLAN (1998) haben gezeigt, daß Fichtennadeln organische Schadstoffe insbesondere aus der Gasphase akkumulieren. Es ist daher zu erwarten, daß die Nadelgehalte insbesondere durch die Gasphasenkonzentration der Luft beeinflußt sind und weniger durch die Konzentration der partikulären Fraktion. Letztere spielt für die Nadelgehalte jener Verbindungen eine Rolle, die aufgrund besonders geringer Flüchtigkeit in der Atmosphäre nahezu ausschließlich an Partikel gebunden vorliegen (HORSTMANN & McLACHLAN 1998). Weitere bedeutende Aspekte sind, daß bei schwerflüchtigen organischen Verbindungen während einer Vegetationsperiode kein Gleichgewicht zwischen Gasphasenkonzentration und Nadelkonzentration erreicht wird und keine nennenswerte Desorption aus der Nadel stattfindet, wenn die Konzentrationen geringer werden (UMLAUF et al. 1994c). Dies bedeutet, daß die Fichtennadelkonzentration nicht nur von der Höhe der Umgebungsluftkonzentration, sondern auch von der Dauer der Einwirkung beeinflußt ist. Die vergleichende Bewertung von Fichtennadelkonzentrationen ist bei schwerflüchtigen organischen Schadstoffen daher nur dann zulässig, wenn die Expositionszeit wie in der vorliegenden Untersuchung gleich lang war. Die vernachlässigbare Desorption aus den Nadeln bei geringeren Umgebungsluftkonzentrationen, bedeutet, daß sich Phasen geringerer Luftbelastung nicht in entsprechenden Reduktionen der Nadelgehalte äußern. Aufgrund dieses „Memory-Effektes“ besteht die Möglichkeit, daß die Fichtennadelkonzentrationen zwar durch eine längerfristige Phase erhöhter Luftkonzentrationen von schwerflüchtigen organischen Schadstoffen geprägt sind, diese aber nicht zwangsläufig mit der repräsentativen Luftbelastung am Standort während des gesamten Expositionszeitraumes übereinstimmen muß.

Die Werte für die Fichtennadeln beziehen sich auf die Fraktionen Gesamtnadel. Die Nadelgehalte wurden je kg Trockensubstanz und umgerechnet mit dem 100-Nadelgewicht auch je 100 Nadeln angegeben. Mögliche Ableitungen daraus werden nachfolgend diskutiert.

Für eine Unterscheidung der Akkumulationsfähigkeit von Fichtennadeln für persistente organische Schadstoffe kann als Kenngröße die Nadeloberfläche je kg Nadel Trockengewicht

herangezogen werden, da diese Substanzen in erster Linie über die Kutikula aufgenommen werden (vgl. REISCHL 1988). Näherungsweise kann für eine derartige Betrachtung auch das 100-Nadelgewicht herangezogen werden. Ein höheres 100-Nadelgewicht bedeutet weniger Nadeln pro kg Nadelrockengewicht und damit eine geringere Nadeloberfläche pro kg Trockengewicht, die für eine Aufnahme von organischen Schadstoffen zur Verfügung steht (vgl. SCHMIDT-VOGT 1986). Bei Vergleich zweier Standorte hätte daher jener mit höherem 100-Nadelgewicht schlechtere Akkumulationsbedingungen pro kg Nadelrockenmasse. Bei gleicher Belastung und sonst vergleichbaren Bedingungen sollte daher anhand dieses Parameters die Konzentration je kg Nadelrockenmasse am Standort mit höherem 100-Nadelgewicht niedriger liegen als beim verglichenen Standort mit niedrigerem 100-Nadelgewicht (vgl. PAULUS et al. 1995).

Wenn das 100-Nadelgewicht größer ist, ist davon auszugehen, daß 100 Nadeln eine größere Nadeloberfläche in Kontakt mit der Umgebungsluft repräsentieren. Die Konzentrationen bezogen auf 100 Nadeln müßten daher, falls auf den verglichenen Standorten die gleiche Belastung aufgetreten wäre und sonst vergleichbare Bedingungen herrschen, auf dem Standort höher sein, der ein höheres 100-Nadelgewicht aufweist.

Weist ein Standort somit höhere Nadelgehalte sowohl bezogen auf kg Nadelrockenmasse als auch auf 100 Nadeln auf, ist dieser Standort eindeutig höher belastet. Dies gilt auch für einen gleich hohen und einen höheren Gehalt. Dagegen können, wenn der Gehalt nach den beiden Bezugsgrößen einmal höher und einmal niedriger ist, keine Aussagen getroffen werden, welcher der verglichenen Standorte höher belastet ist.

Die Kutikula ist die erste Kontaktfläche der Nadel zur Umgebungsluft. Aufgrund des hohen Lipidgehaltes ist sie prädestiniert für die Akkumulation lipophiler Substanzen, wie sie in der vorliegenden Untersuchung analysiert wurden. In zahlreichen Untersuchungen und Experimenten wurde aus diesem Grund die Konzentration von organischen Schadstoffen in löslichen kutikulären Lipiden (SCL) von Koniferennadeln bestimmt und mit den Konzentrationen der Restnadel verglichen (REISCHL 1988, REISCHL et al. 1989, HAUKE et al. 1994, UMLAUF et al. 1994b, SCHÜÜRMAN et al. 1994, FIEDLER et al. 1995). Derartige Untersuchungen fanden hohe Konzentrationen lipophiler Chlororganika in den löslichen kutikulären Lipiden verglichen mit den Konzentrationen in der Restnadel, die darauf hinweisen, daß dieser Aufnahmepfad eine größere Bedeutung als die stomatäre Aufnahme derartiger Substanzen hat (vgl. SCHREIBER & SCHÖNHERR 1992). Die Gehalte in den löslichen kutikulären Lipiden reagieren vergleichsweise viel rascher auf Änderungen der Umgebungsluftkonzentration als jene in der Restnadel, sind aber letztlich für die weitere Aufnahme von organischen Verbindungen in die Restnadel verantwortlich. Daher und da sich aufgrund der SCL-Konzentrationen der Standorte unterschiedliche Voraussetzungen für die Aufnahme und Akkumulation fettlöslicher organischer Verbindungen in den Nadeln ergeben könnten, wurden in der vorliegenden Untersuchung die SCL-Gehalte der Nadeln bestimmt und als Zusatzinformation in den entsprechenden Tabellen zu den Nadelgehalten dargestellt.

2.5.2 Auflagehumus, Mineralboden und Hektarwerte

Die Auflagehumus- bzw. Mineralbodengehalte beziehen sich auf die Fraktionen Auflagehumus gesamt exklusive Steine und Wurzeln bzw. Mineralboden <2 mm. Die Auflagehumus- bzw. Mineralbodengehalte wurden bezogen auf kg Trockensubstanz und je Hektar angegeben. Die Konzentration im Auflagehumus kann aufgrund seiner mehrjährigen Umsetzungs- dauer als näherungsweise Indikator für die längerfristige Belastung und den Gesamteintrag herangezogen werden. Anhand der Schadstoffmasse je Hektar ist ein Vergleich zweier Standorte hinsichtlich der Belastung jedoch nur dann zulässig, wenn die beiden Standorte annähernd gleiche Vorräte an Auflagehumus je Hektar haben. Ist dies nicht der Fall, können anhand der Hektarwerte keine Aussagen darüber getroffen werden, welcher der vergliche-

nen Standorte einem höheren langfristigen Schadstoffeintrag ausgesetzt war. Bei isolierter Betrachtung der Hektarwerte in Hinblick auf Vergleiche zur Schadstoffbelastung ist daher eine Mitberücksichtigung des Vorrats an Auflagehumus je Hektar erforderlich.

2.5.3 Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wald gebundenen organischen Schadstoffe

Für eine erstmalige, grobe Abschätzung dieser Größen wurden als Eingangsdaten folgende Werte herangezogen:

Für die Bodengehalte wurden die Mittelwerte der Hektarwerte für den Auflagehumus (n=25) sowie die Mittelwerte der Hektarwerte der einzelnen Bodentiefenstufen 0-5 cm und 5-10 cm (n= jeweils 5) addiert. Obwohl der Mittelwert bei vielen Substanzen etwas höher lag als der Median, wurde ersterer bevorzugt. Die untersuchten Standorte stellen reine Hintergrundstandorte dar. Trotz Wahl des Mittelwerts dürfte daher die tatsächlich im Waldboden gebundene Schadstoffmenge unterschätzt werden, da Waldbereiche im Einfluß von Emittenten und Ballungsräumen, die nachgewiesenermaßen deutlich höher belastet sind, bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt werden. Durch die herangezogene Bodentiefe werden die im Waldboden gebundenen persistenten organischen Schadstoffe fast vollständig erfaßt, einzelne dieser Schadstoffe sind aber auch noch in Spuren darunter nachweisbar (vgl. WEISS & RISS 1992). Bei den PAH, die bei der zitierten Untersuchung noch am ehesten auch in tieferen Bodenschichten gefunden wurden, läßt sich durch Heranziehung dieser Werte für die tiefer als 10 cm liegenden Bodenschichten ein Anteil von rund 10 % an der gesamten Bodenbelastung je Hektar errechnen.

Als weitere Eingangsgröße wurde die Waldfläche laut Österreichischer Forstinventur 1986/90 herangezogen (SCHIELER et al. 1995).

Für die in der Nadel-/Blattbiomasse gespeicherte Schadstoffmenge wurde aufgrund der oben dargestellten Überlegungen ebenfalls der Mittelwert der Konzentrationen des 1. Nadeljahrganges (n=24) herangezogen. Die Verwendung von Fichtennadelkonzentrationen für alle Baumarten berücksichtigt nicht die unterschiedlichen Aufnahmebedingungen der einzelnen Baumarten (vgl. SCHREIBER & SCHÖNHERR 1992). Allerdings wird der Hauptteil des österreichischen Waldes durch die Fichte dominiert (63 %) und die Unterschiede liegen Größenordnungsmäßig in einem Bereich, der für eine erste grobe Abschätzung eine Heranziehung dieser Daten als gerechtfertigt erscheinen ließ. So sind etwa die Aufnahmebedingungen für persistente organische Schadstoffe bei den beiden in Österreich anteilsmäßig vorherrschenden Nadelbaumarten Fichte und Weißkiefer durchaus ähnlich (vgl. SCHREIBER & SCHÖNHERR 1992).

Generell ist zu erwarten, daß Fichtennadelkonzentrationen niedriger liegen als die Konzentrationen der Blätter von Laubbäumen. Als Ursachen dafür sind die bei Blättern trockengewichtsbezogen größeren Blattoberflächen und damit bessere Akkumulationsbedingungen für persistente organische Schadstoffe in Betracht zu ziehen (vgl. REISCHL et al. 1990a, SCHREIBER & SCHÖNHERR 1992). Die in Laubbäumen gespeicherte Menge organischer Schadstoffe wird daher bei Heranziehung von Fichtennadelkonzentrationen tendenziell unterschätzt. Die Heranziehung des 1. Nadeljahrgangs unterschätzt auch bei allen Baumarten mit mehreren Nadeljahrgängen die in der Blattbiomasse gespeicherte Menge organischer Schadstoffe, da die Gehalte in der Regel mit dem Nadelalter zunehmen. Die Bilanzierung anhand der Boden- und Nadeldaten insgesamt stellt daher eine vorsichtige Schätzung dar, die unter der tatsächlich in diesen Kompartimenten gebundenen Menge an organischen Schadstoffen liegen dürfte.

Für die Berechnung der Nadel- bzw. Blattbiomassen wurden vorerst mit Hilfe der Baumartenanteile im österreichischen Wald gemäß österreichischer Waldinventur die dementspre-

chenden Waldflächen berechnet. Für diese Berechnungen wurde nicht die Gesamtwaldfläche herangezogen, sondern diese um jene rd. 10% Waldfläche vermindert, die Blößen, Lücken oder sonstige unbestockte Flächen darstellen (vgl. SCHIELER et al. 1995).

Die Nadel- und Blattbiomassen je Hektar wurden Biomassen-Zusammenstellungen für zahlreiche Waldökosysteme von REICHLE (1981) sowie ELLENBERG et al. (1986) entnommen. Anhand der dortigen Angaben wurde angenommen, daß mit zwischen 15.000 und 20.000 kg Nadel trockenmasse je Hektar für Fichte und 3.000 und 4.000 kg Nadel-/Blatt trockenmasse je Hektar für alle anderen Baumarten der häufige Bereich bestmöglich abgedeckt wird. Mit diesen Bereichszahlen und den errechneten Flächen für Fichte und alle anderen Baumarten zusammen wurde der Bereich der Gesamtblatt/Nadel trockenmasse im Kronendach des österreichischen Waldes errechnet. Mit Hilfe dieser Zahlenwerte und den Konzentrationsmittelwerten wurde schließlich die Schadstoffmasse in diesem Kompartiment berechnet.

Da die Nadelbiomasse in Fichtenbeständen das Ergebnis mehrere Jahre ist, war es auch von Interesse den aktuellen „Schadstoffzuwachs“ im Kronendach für die Vegetationsperiode 1993 abzuschätzen und jeweiligen Emissionsdaten gegenüberzustellen. Die Berechnungen wurden dabei grundsätzlich gleich durchgeführt wie bei der Gesamtnadel- und Gesamtblattbiomasse, als aktueller jährlicher Biomassenzuwachs wurde allerdings ein Wertebereich von 2.000 bis 4.000 kg Nadel- und Blatt trockenmasse je Hektar angenommen. Mit diesem Bereich sind nach Angaben bei ELLENBERG et al. (1986) die meisten Buchen- und Fichtenwaldökosysteme abgedeckt.

Anhand dieser Angaben soll deutlich gemacht werden, daß die in den jeweiligen Kapiteln angegebenen Schadstoffmengen in den jeweiligen Kompartimenten des gesamten österreichischen Waldes als Größenordnungen zu verstehen sind und in ihren Zahlenwerten nicht als absolut zu sehen sind. Diese groben Schätzungen erlauben jedoch in Gegenüberstellung zu Emissions- oder Verbrauchsdaten erstmalig eine näherungsweise Vorstellung über den Anteil an Xenobiotika, der trotz nicht stattfindender Ausbringung im Wald in diesen Ökosystemen akkumuliert wird.

2.6 Statistische Methoden

Für die Berechnung statistischer Kenngrößen (z.B. Median, Mittelwert) und für die Anwendung statistischer Testverfahren wurde für Gehalte kleiner der Nachweisgrenze der Wert 0 und für Gehalte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze die Nachweisgrenze bezogen auf Trockensubstanz bei 105 °C eingesetzt. Die herangezogenen Summen der einzelnen Schadstoffgruppen entspricht den Berechnungen, wie sie in Kapitel 2.4 beschrieben wurden. „Missing Values“ wurden in die Berechnungen nicht einbezogen.

Alle statistischen Berechnungen wurden mit dem Statistikpaket SPSS Version 7.0 gerechnet.

In einem ersten Schritt wurde die Normalverteilung der Absolutwerte für die einzelnen Variablen überprüft (Kolmogorov-Smirnov-Test, Shapiro-Wilks-Test). Da bei zahlreichen Variablen keine Normalverteilungen der Werte auftraten, wurde bei den Korrelationsanalysen der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman-Rank berechnet. Bei normalverteilten Variablen wurde zusätzlich der Pearson-Korrelationskoeffizient berechnet. Für die Berechnung der Pearson-Korrelationskoeffizienten für nicht normalverteilte Variablen wurden diese vorerst logarithmisch transformiert um Normalverteilung zu erreichen. Die berechneten Regressionsgleichungen wurden nur nach sorgfältiger Prüfung der erforderlichen Voraussetzungen angegeben. Dies beinhaltet u.a. die Überprüfung der Residuen auf Normalverteilung sowie die Überprüfung der Plots zwischen den Residuen und den vorhergesagten Werten auf Linearität und Varianzhomogenität.

2.6.1 Clusteranalysen und Berechnungen zu Standortgruppen

Die Durchführung von hierarchischen Clusteranalysen diente der Identifikation von Gruppen von Standorten mit ähnlicher Belastungssituation für die untersuchten Substanzen.

Für eine generelle Identifikation ähnlicher Belastungssituationen von Standorten hinsichtlich aller Schadstoffe wurden vorerst die Absolut-Summenwerte der untersuchten Schadstoffgruppen je Untersuchungsmedium herangezogen. Für den Auflagehumus waren dies die Variablen (DDX, HCH, HCB, PAH, PCB, PCDD/F und Blei), für den 1. Nadeljahrgang zusätzlich zu diesen der Schwefelgehalt. Die Korrelationen zwischen diesen Substanzen lagen nicht in einer Höhe, die auf einen notwendigen oder möglichen Verzicht auf einen dieser Schadstoffe hindeutete. Um eine Gleichgewichtung der unterschiedlichen Skalenbreiten auf der diese Schadstoffe gemessen wurden zu erreichen, wurden die Absolutwerte standardisiert in Mittelwert aller Werte je Variable gleich 0 und dazugehörige Standardabweichung gleich 1. Mit den standardisierten Variablen wurde die Clusteranalyse gerechnet.

Weiters wurden je Schadstoffgruppe und Untersuchungsmedium Clusteranalysen für die relativen Muster der zu der Schadstoffgruppe zugehörigen Einzelsubstanzen je Standort gerechnet. Vorerst wurden die Absolutwerte der Einzelsubstanzen pro Standort in Prozentwerte je Summenwert der entsprechenden Schadstoffgruppe pro Standort umgerechnet. Auf diese Weise ließen sich die für jeden Standort typischen relativen Schadstoffmuster für die einzelnen Gruppen von Schadstoffen errechnen. Die derart erhaltenen Prozentvariablen bzw. -werte wurden, um den Einfluß unterschiedlicher Skalenbreiten auszuschalten, wiederum in Mittelwert gleich 0, Standardabweichung gleich 1 umskaliert. Mit diesen standardisierten Variablen wurden je Schadstoffgruppe und Untersuchungsmedium Clusteranalysen durchgeführt. Damit sollten hinsichtlich des relativen Schadstoffmusters je Stoffgruppe („fingerprints“) ähnliche Standorte identifiziert und zusammengruppiert werden. Regionen mit ähnlicher Belastungscharakteristik sollten derart erkannt und die Ursachen dafür anhand des spezifischen Musters eventuell präzisiert werden können.

Von vorneherein ausgenommen von diesen Clusteranalysen wurden die PAH-Muster im Auflagehumus, da aufgrund der hohen Korrelationen ($>0,9$) zwischen allen einzelnen PAH-Absolutwerten offensichtlich war, daß auch die Relativmuster der einzelnen Standorte eine hohe Ähnlichkeit aufweisen müssen. Eine Clusteranalyse ist unter diesen Voraussetzungen zwecklos. Weiters wurden Substanzen die durchwegs unter der Nachweisgrenze lagen in den Berechnungen nicht berücksichtigt.

Als Ähnlichkeits- bzw. Unähnlichkeitskriterium wurde die quadrierte euklidische Distanz im Clusterverfahren verwendet, um v.a. die Unterschiede zwischen den Standorten im Clusterprozeß zu betonen. Die Berechnungen wurden jeweils mit den Verfahren „Ward“ und „Average Linkage between Groups“ durchgeführt. Wenn in den jeweiligen Kapiteln dieser Untersuchung nicht anders angegeben, waren die mit beiden Verfahren erzielten Clusterlösungen für die angeführten Gruppenfälle identisch. Das Ward-Verfahren findet sehr gute Partitionen, wenn erwartet werden kann, daß ähnlich große Untergruppen im jeweiligen Gesamtdatensatz lokalisierbar sind (vgl. BACKHAUS et al. 1994). Dies konnte aufgrund des Untersuchungsdesigns und der Beprobung von Hintergrundstandorten erwartet werden. Das Average-Linkage-Verfahren hat gegenüber dem Ward-Algorithmus den Vorteil, Ausreißer als solche klarer zu identifizieren. Identische Cluster nach beiden Algorithmen, wie sie bei nahezu allen in der vorliegenden Untersuchung dargestellten Gruppenlösungen auftraten, sprechen daher für die Qualität der gefundenen Ergebnisse.

Anhand der Entwicklung der Heterogenitätsmaße im Fusionierungsprozeß und der zugehörigen Dendrogramme wurde die Anzahl der zu bildenden Cluster bestimmt. Für die derart erhaltenen Gruppen wurden die zugehörigen F- und T-Werte berechnet. Zu Vergleichszwecken wurden diese Werte auch für jene Gruppen berechnet, die bei Erhöhung bzw. Er-

niedrigung der ausgewählten Anzahl von Clustern um 1 entsprechend dem Clusterverfahren entstanden wären.

Anhand der F-Werte für die einzelnen Gruppen (Varianz je Variable und Cluster dividiert durch die Varianz je Variable in der Erhebungsgesamtheit) wurde die Homogenität der gefundenen Gruppen beurteilt. Ein Cluster ist dann als vollkommen homogen anzusehen, wenn die F-Werte aller Variablen kleiner als 1 sind (BACKHAUS et al. 1994).

Die T-Werte für die einzelnen Gruppen (Mittelwertdifferenz je Variable zwischen Untergruppe und Erhebungsgesamtheit dividiert durch die Standardabweichung der Erhebungsgesamtheit) wurden für die Identifikation von Trennungsursachen und damit zur Charakterisierung der einzelnen Cluster bzw. die Beurteilung der Sinnhaftigkeit einer Trennung in Cluster herangezogen. Negative T-Werte zeigen an, daß eine Variable in der jeweiligen Gruppe von Standorten im Vergleich zum Mittelwert der Erhebungsgesamtheit niedrigere Gehalte bzw. Prozentanteile an der jeweiligen Schadstoffsumme aufweist. Positive T-Werte weisen darauf hin, daß eine Variable im entsprechenden Cluster im Vergleich zum Mittelwert der Erhebungsgesamtheit höhere Gehalte bzw. Prozentanteile an der jeweiligen Schadstoffsumme aufweist.

Die derart berechneten Cluster wurden weiteren statistischen Überprüfungen unterzogen (mit Ausnahme von Gruppen mit einem einzigen Standort). Vor der Anwendung weiterer Tests wurde geprüft, inwieweit die Werte für die einzelnen Variablen innerhalb der Cluster normalverteilt sind (Kolmogorov-Smirnov-Test, Shapiro-Wilks-Test) und ob die Cluster je Variable aus Grundgesamtheiten mit gleichen Varianzen stammen (Levene-Test). Trafen beide Voraussetzungen zu, wurde mittels einfaktorieller Varianzanalyse überprüft, ob und hinsichtlich welcher Variablen signifikante Gruppenunterschiede auftreten. Mit multiplen Mittelwertvergleichen (Bonferroni-Test) wurden anschließend die Mittelwerte jener Variablen und Cluster identifiziert, die sich signifikant unterscheiden. Im Zwei-Gruppen-Fall kam der t-Test zur Anwendung.

Wenn die Voraussetzungen zur Durchführung der einfaktoriellen Varianzanalyse bzw. zum t-Test nicht gegeben bzw. unklar waren, wurden zur Überprüfung von Gruppenunterschieden einfaktorielle Rangvarianzanalysen nach Kruskal und Wallis bzw. im Zwei-Gruppen-Vergleich Mann-Whitney-Tests gerechnet.

Diese Verfahren wurden für die zu den jeweiligen Clusterlösungen zugehörigen spezifischen Variablen für die Gesamtbelastungen bzw. die relativen Schadstoffmuster gerechnet. Zusätzlich wurde derart auch überprüft, ob zwischen den einzelnen Standortgruppen, die aufgrund unterschiedlicher relativer Schadstoffmuster separiert wurden, signifikante Unterschiede hinsichtlich der zugehörigen Absolut-Summenkonzentration für die betrachtete Substanzgruppe bestehen. Weiters wurden Gruppen von Standorten, die nach Lagemerkmalen separiert wurden (also ohne vorangehende Clusteranalyse), anhand der oben dargestellten Berechnungsschritte auf signifikante Unterschiede hinsichtlich der Absolutbelastung mit einzelnen Schadstoffen überprüft.

2.6.2 Diskriminanzanalysen

Nach Sichtung der resultierenden Clusterlösungen für die relativen Schadstoffmuster und der in 2.6.1 angeführten Ergebnisse aus weiteren Berechnungen konnten für einzelne dieser Clusterlösungen Diskriminanzanalysen gerechnet werden. Dadurch sollten folgende Fragen geklärt werden. Lassen sich die anhand der Clusteranalyse erzeugten Gruppen von Standorten mittels Diskriminanzfunktionen für die Schadstoffmuster signifikant trennen und sind sie daher unterschiedlich? Welche Schadstoffe haben hinsichtlich der unterschiedlichen Schadstoffmuster besondere diskriminatorische Bedeutung und sind daher wesentlich für die Unterscheidung der Gruppen geeignet? Die Unterschiede der einzelnen Gruppen bzw.

Standorte hinsichtlich des Schadstoffmusters wurden anhand der mit den ersten beiden Diskriminanzfunktionen erzeugten neuen Diskriminanzvariablen in Form von zweidimensionalen Abbildungen dargestellt.

Zum besseren Verständnis der mittels Diskriminanzanalyse erzielten Ergebnisse werden nachfolgend einige Grundprinzipien dieses Verfahrens vorgestellt. Nähere Ausführungen dazu finden sich u.a. in FLURY & RIEDWYL (1983), BACKHAUS et al. (1994), NORUSIS (1994). Ein Grundprinzip der Diskriminanzanalyse besteht darin, eine Mehrzahl von Variablen (z.B. einzelne Schadstoffe) bei minimalen Informationsverlust durch eine Linearkombination (Diskriminanzfunktion) zu einer einzigen Variablen (Diskriminanzvariable) zusammenzufassen. Im Mehrgruppenfall können mehrere Diskriminanzfunktionen gebildet werden. Die erste Diskriminanzfunktion wird so ermittelt, daß ihr Erklärungsanteil an den Unterschieden der vorgegebenen Gruppen maximal wird. In der ersten Diskriminanzvariablen steckt somit ein Hauptteil der Information. Jede weitere Diskriminanzfunktion wird so gebildet, daß sie einen maximalen Anteil der Reststreuung erklärt, die nach Ermittlung der (bzw. aller) vorhergehenden Diskriminanzfunktion(en) übrigbleibt. Die Bedeutung der sukzessiv ermittelten Diskriminanzfunktionen hinsichtlich der Wiedergabe von Gruppenunterschieden nimmt in der Regel sehr schnell ab. Empirische Erfahrungen zeigen, daß auch bei großer Anzahl von Gruppen und Merkmalsvariablen meist zwei Diskriminanzfunktionen ausreichen, um den gesamten Datensatz gut darzustellen.

Zum Zweck der Überprüfung wurden in einem weiteren Schritt einzelne Standorte zufällig aus dem Datensatz entfernt und mit dem reduzierten Datensatz Diskriminanzanalysen gerechnet. Die Zuordnung der ungruppierten (entfernten) Standorte zu den Clustern wurde anschließend mit den aus dieser Analyse resultierenden Diskriminanzfunktionen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß die ungruppierten Standorte fast vollständig den aus der Clusteranalyse für diese Standorte zugewiesenen Clustern zugeordnet wurden. Dieses Ergebnis spricht für die Qualität der gefundenen Clusterlösungen und zeigt, daß die Diskriminanzanalyse bei den herangezogenen Clusterlösungen echte Gruppenunterschiede aufdecken kann, was wiederum die tatsächliche Unterschiedlichkeit der Gruppen hinsichtlich des Schadstoffmusters bestätigt.

2.6.3 Faktoranalysen

Mittels Faktorenanalyse (Hauptkomponentenanalyse) sollte untersucht werden, ob sich einzelne Schadstoffe aufgrund von deren standörtlicher Gehaltsverteilung durch einzelne Faktoren zusammenfassen lassen und ob die resultierenden Faktoren durch einen Sammelbegriff erklärbar sind. Vor den Berechnungen wurden alle Absolutgehalte nach dem Kriterium Mittelwert je Variable gleich 0 und Standardabweichung je Variable gleich 1 standardisiert. Nach Anwendung von Prüfkriterien („Kaiser-Meyer-Olkin-Kriterium“ oder „MSA-Kriterium“, vgl. BACKHAUS et al. 1994) konnte für das Untersuchungsmedium Auflagehumus und für alle dazu ausgewählten Variablen eine Faktoranalyse gerechnet werden. Für die entsprechenden Substanzen in den Fichtennadeln konnte jedoch aufgrund dieser Prüfkriterien generell keine Faktoranalyse durchgeführt werden. Zur Bestimmung der Faktoranzahl wurde das Kriterium „Faktoren mit Eigenwerten größer 1“ herangezogen. Zur besseren Interpretierbarkeit der Faktoren wurde eine Rotation nach dem „Varimax-Kriterium“ durchgeführt. Bei der Interpretation der Repräsentation der Eingangsvariablen durch die resultierenden Faktoren wurden nur Faktorladungen $>0,5$ berücksichtigt. Mittels Regressionsschätzung wurden die zu den Standorten zugehörigen Faktorwerte berechnet und die Position der Standorte hinsichtlich deren Faktorwerten in einem Scatterplot dargestellt. Damit sollte die Bedeutung der Faktoren für die einzelnen Standorte interpretierbar dargestellt werden.

3 ERGEBNISSE

3.1 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

3.1.1 Allgemeines

Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) sind nahezu planar gebaute, chlorierte trizyklische Ether, deren aromatische Ringe Chloratome tragen. Je Gruppe mit gleichem Chlorierungsgrad (Homologe) ergibt sich eine bestimmte Anzahl von Einzelverbindungen (Isomeren). Insgesamt besteht die gesamte Stoffklasse der PCDD aus 75 Einzelverbindungen (Kongeneren) und jene der PCDF aus 135 Kongeneren (Abb. 3.1.1). Üblicherweise werden – wie in der vorliegenden Untersuchung – nur die tetra- bis oktachlorierten PCDD/F bestimmt.

Polychlorodibenzo-p-dioxine

(PCDD)

Polychlorodibenzofurane

(PCDF)

Anzahl der Chloratome	Anzahl der PCDD-Isomere	Anzahl der PCDF-Isomere
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Kongenerne	75	135

Abb. 3.1.1: Strukturformeln sowie die durch Chlorsubstitution möglichen 210 Verbindungen, eingeteilt nach Chlorierungsgrad (Homologe), Isomere und Kongenerne

3.1.1.1 Quellen

PCDD/F wurden und werden nicht zu kommerziellen Zwecken synthetisiert, sondern treten als Verunreinigungen bei zahlreichen thermischen oder industriellen Prozessen bei Vorhandensein von Chlor auf. Bei der Aufstellung von Quellen für einen Dioxineintrag in die Umwelt wird zwischen Primär- und Sekundärquellen unterschieden. Die Primärquellen sind für einen laufenden Neueintrag von PCDD/F in die Umwelt verantwortlich. Dazu zählen beispielsweise mögliche PCDD/F-Verunreinigungen in Chemikalien (z.B. in PCB-, PCP-Produkten bzw. Pestiziden) bzw. Produktionsprozesse der Chlorchemie, Emissionen bei der Zellstoffherzeugung (Chlorbleiche), bei metallurgischen Prozessen (z.B. Sintern von Eisenerz), bei Verbrennungsprozessen zur Energiegewinnung, bei Müllverbrennung, Hausbrand und Kfz-Verkehr.

Die Mitbeteiligung des Kfz-Verkehrs an den PCDD/F-Emissionen offenbart sich u.a. anhand deutlicher Erhöhungen der PCDD/F-Bodengehalte mit zunehmender Nähe zu Straßen (BENFENATI et al. 1992, UNGER & PRINZ 1997). Wesentlich für die tatsächlichen PCDD/F-Emissionen aus den angeführten Quellen sind einerseits die Verwendung von und der Umgang mit PCDD/F-verunreinigten Produkten, andererseits der technische Stand der Produktions- oder Verbrennungsprozesse (Rohstoffeinsatz, Verfahrens- und Filtertechnik) und die Emissionsfracht. Spezifische Maßnahmen konnten die PCDD/F-Emissionen in einzelnen Bereichen in den letzten Jahren deutlich senken.

Eine weitere bedeutende Quelle stellen Großbrände bei Vorhandensein chlorhaltiger Kunststoffe dar (z.B. PVC-Böden). Es wird vermutet, daß Schadensfälle, bei denen große Mengen an chlorhaltigen Kunststoffen verbrennen, für die Diskrepanz zwischen abgeschätzter Menge an emittierten PCDD/F aufgrund von Emissionsbilanzen und tatsächlichem Eintrag verantwortlich sind (MEHARG 1995).

Sekundärquellen, die aus früherem Eintrag belastet wurden, stellen beispielsweise die Ausbringung von PCDD/F-belasteten Klärschlämmen und Komposten oder die Verfrachtung belasteten Materials von kontaminierten Standorten oder Mülldeponien dar.

Mittlerweile liegen für zahlreiche Länder PCDD/F-Emissionsabschätzungen vor. Gegenüberstellungen von aus Emissionsdaten hochgerechneten Emissionsbilanzen und Abschätzungen der Gesamteinträge für einzelne Länder ergaben, daß die bilanzierten Gesamteinträge deutlich über den errechneten Gesamtemissionen liegen (vgl. FIEDLER 1993, RAPPE & KJELLER 1994, HAGENMAIER et al. 1995a). Die Ursachen dafür sind noch nicht geklärt. Es wird vermutet, daß noch nicht alle PCDD/F-Quellen bekannt oder richtig eingeschätzt wurden, der Beitrag des Ferntransports von Luftmassen für diese Differenz verantwortlich ist oder die Hochrechnungen aus vorhandenen Depositionsdaten den tatsächlichen landesweiten Eintrag und damit die emittierte Menge überschätzen. Für die letzte Möglichkeit spricht der Umstand, daß die verfügbaren PCDD/F-Depositionsdaten häufig aus urbanen oder industriellen Ballungsräumen stammen und ein Zugrundelegen dieser Daten für landesweite Gesamteintragsbilanzen die tatsächliche Deposition in Hintergrundgebieten überschätzt (BRZUZY & HITES 1995a).

Für Österreich liegt eine aktuelle PCDD/F-Emissionsabschätzung für das Jahr 1994 vor, die im Auftrag des Umweltbundesamtes von der FORSCHUNGSGESELLSCHAFT TECHNISCHER UMWELTSCHUTZ (1996) für das CORINAIR-Programm durchgeführt wurde (in: KÖNIG et al. 1997). Nach dieser Inventur wurden 1994 rd. 28,7 g PCDD/F (angegeben in ITEQ) emittiert. 16,7 g davon entfallen auf Kleinverbraucher (Hausbrand von Haushalten und Gewerbe) und rund ein Drittel (10,4 g) auf industrielle Prozeßemissionen. Der Anteil von Waldbränden an den gesamten PCDD/F-Emissionen in Österreich wird mit rund einem Promille angegeben. Selbst wenn man diese Emissionsquelle als natürlich charakterisieren würde, wird durch deren geringen Anteil deutlich, daß PCDD/F-Emissionen nahezu ausschließlich aus menschlichen Tätigkeiten resultieren. Rein natürliche (z.B. biotische) Bildungsmechanismen von PCDD/F sind bisher nicht erwiesen.

Terrestrische Ökosysteme können auf verschiedene Arten mit PCDD/F belastet werden (Eintrag über die Atmosphäre, Ausbringung von Siedlungsabfällen, Überschwemmungen, etc.). Bei nahezu allen Waldökosystemen ist der Eintrag über den Luftpfad maßgeblich. Untersuchungen von HORSTMANN et al. (1995a) zeigten, daß - wie bei anderen Schadstoffen bereits bekannt - der aus der Atmosphäre stammende PCDD/F-Eintrag in Waldökosysteme höher ist als in benachbarte Freiflächen. Der Eintrag über Nadelfall konnte diesen höheren Eintrag nicht erklären, so daß v.a. unterschiedliche Depositionsvorgänge als Ursache dafür in Betracht zu ziehen sind. Dies könnte neben dem höheren Anteil an organischer Substanz in Waldböden mit ein Grund sein, warum Waldböden höhere PCDD/F-Konzentrationen aufweisen als Acker- oder Grünlandböden (vgl. WEISS & RISS 1992, HAGENMAIER et al. 1995b).

3.1.1.2 Toxikologie, Verhalten in der Umwelt

Spätestens seit dem Auftreten spektakulärer PCDD/F-Unglücksfälle, als deren bedeutendster wohl die massive 2,3,7,8-TCDD-Freisetzung und -Kontamination durch eine Explosion in einem Trichlorphenol-Reaktor in Seveso (Italien) bezeichnet werden kann, wurde und wird die Toxizität von PCDD/F intensiv erforscht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen durchwegs die außerordentliche Toxizität dieser Verbindungsklassen. Nachfolgend werden nur einige der wichtigsten toxischen Wirkungen angeführt. Detailliertere Ausführungen dazu sind beispielsweise in Übersichtsartikeln von CYKRIT (1995) und EPA (1995) angegeben.

PCDD/F sind als „eindeutig krebserzeugend im Tierversuch“ einzustufen. Die Ergebnisse epidemiologischer Studien mit hochexponierten Personen deuten daraufhin, daß diese Wirkung auch für den Mensch gilt. Im Vergleich zu anderen chronisch-toxischen Effekten von PCDD/F konnte die Kanzerogenität im Tierexperiment bereits durch sehr niedrige Dosierungen nachgewiesen werden. Aufgrund aktueller Expertenbefragungen wird die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß auch die nachgewiesenen immun- und reproduktionstoxischen Wirkungen von PCDD/F bereits im Niedrigdosisbereich auftreten könnten (EPA 1995). Weiters konnten in Tierversuchen Embryo- und Fetotoxizität, Teratogenität sowie negative Effekte auf die Fruchtbarkeit und das Sexualverhalten (v.a. bei männlichen Tieren) belegt werden.

Unter allen Vertretern von PCDD/F wird das 2,3,7,8-TCDD als die Verbindung mit höchster Toxizität angesehen. Die meisten Ergebnisse aus toxikologischen Versuchen beziehen sich auf diese Substanz. Generell wird Verbindungen, die Chloratome an den 2,3,7,8-Positionen haben, eine höhere Toxizität zugeschrieben als anderen Vertretern mit gleichem Chlorierungsgrad. Weiters wird für niedrigchlorierte PCDD/F eine höhere Toxizität postuliert als für hochchlorierte. Dies äußert sich bei der mittlerweile üblichen Angabe komplexer PCDD/F-Konzentrationen in „toxischen Äquivalenten“ gemessen am 2,3,7,8-TCDD. Die Absolutgehalte der einzelnen Vertreter werden dafür mit Toxizitätsfaktoren gewichtet und anschließend addiert. In den letzten Jahren hat sich international der Berechnungsmodus nach NATO-CCMS (1988) durchgesetzt, der ausschließlich die 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/F berücksichtigt. Er wurde auch in der vorliegenden Studie verwendet. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich Angaben zu den Gehalten in toxischen Äquivalenten auf diesen Berechnungsmodus („ITEQ“). Zum Zeitpunkt der Fertigstellung des vorliegenden Berichtes wurde eine WHO-Neubewertung der Humantoxizität der einzelnen 2,3,7,8-substituierten PCDD/F mittels Toxizitätsäquivalenzfaktoren aufgrund neueren Datenmaterials vorgestellt (VAN LEEUWEN 1997). Die aus dieser Berechnungsvorschrift resultierenden Konzentrationen in toxischen Äquivalenten werden in den nachfolgenden Kapiteln tabellarisch bereits angegeben.

Ein Großteil der vorliegenden Studien zur Toxikologie von PCDD/F hatte die Erfassung des gesundheitlichen Risikos für den Menschen zum Ziel. Für eine Abschätzung möglicher Auswirkungen von PCDD/F auf Ökosystem-Niveau, auf einzelne Tierarten oder -populationen und auf Beziehungen zwischen Arten ist das bisher vorliegende Wissen unzureichend. Aquatische Ökosysteme sind diesbezüglich noch besser untersucht als terrestrische. Eine Zusammenstellung der bisher vorliegenden Untersuchungen zu toxischen Effekten auf Bodenlebewesen und Wildtiere findet sich bei VAN STRALEN (1995). Die darin zusammengetragenen Befunde lassen eine eindeutige Risikobeurteilung noch nicht zu. V.a. Langzeitgefährdungen wildlebender Organismen und Populationen aufgrund der chronischen Toxizität von PCDD/F sind bisher kaum abschätzbar. Aufgrund der im Tierversuch belegten außerordentlich hohen Toxizität dieser Substanzgruppe ergibt sich für diese Problemstellung ein großes Unsicherheitspotential, zu dessen Verringerung mangels vorliegenden Wissens derzeit nur eine nach dem Vorsorgeprinzip anzustrebende Minimierung von PCDD/F-Einträgen in die Umwelt beitragen kann. Eine gewichtete Bewertung der Toxizität der einzelnen 2,3,7,8-substituierten PCDD/F auf Säugetiere, Fische und Vögel von der WHO anhand der bisher vorliegenden Befunde, die in erster Linie aus Tierversuchen resultieren, wurde erst

unmittelbar vor der Berichtsfertigstellung vorgestellt (VAN LEEUWEN 1997). Diese wird in den nachfolgenden Kapiteln bereits berücksichtigt. Diese von der WHO abgeleiteten Toxizitätsäquivalenzfaktoren stellen den ersten offiziellen Schritt dar, PCDD/F-Belastungen der Umwelt auch in Bezug auf Tiergefährdungen zu bewerten. Somit ist die Beurteilung von PCDD/F-Konzentrationen in der Umwelt nicht mehr nur auf die menschliche Exposition bzw. die menschliche Nahrungskette zentriert. Die vorliegende Untersuchung von Hintergrund-Waldstandorten ist daher mittlerweile auch aus einem wesentlich erweiterten Blickwinkel zu sehen.

Anhand der chemischen und physikalischen Eigenschaften von PCDD/F lassen sich folgende Verhaltensweisen in der Umwelt ableiten, die grundsätzlich in Untersuchungen bestätigt wurden: Die sehr niedrigen Dampfdrücke und hohen Schmelzpunkte weisen auf eine geringe Flüchtigkeit hin. Die geringe Wasserlöslichkeit und hohe Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der PCDD/F bestätigen die ausgeprägte Fettlöslichkeit dieser Substanzen und deren nachgewiesene Anreicherung in fetthaltigen Strukturen. Mit zunehmendem Chlorierungsgrad der PCDD/F sinkt deren Wasserlöslichkeit und Dampfdruck, die Fettlöslichkeit steigt.

Aufgrund der hohen Sorption von PCDD/F an die organische Substanz stellt der Boden eine bedeutende Senke für PCDD/F dar. Die sehr geringe Verlagerung im Boden, die sehr hohe Persistenz und der - nach bisherigem Wissensstand - vernachlässigbare mikrobielle oder abiotische Abbau werden dafür verantwortlich gemacht (DRESCHER-KADEN 1995, MÜLLER-WEGENER 1995). Die Konzentrationen nehmen wie bei anderen schwerflüchtigen organischen Verbindungen mit der Bodentiefe rasch ab. Ein Transfer von PCDD/F aus dem Boden in die Pflanzen ist bei Wurzelgemüsen relevant, kann aber für oberirdisch genutzte Pflanzenteile bei nahezu allen untersuchten Arten ausgeschlossen bzw. gegenüber dem Transfer aus der Luft vernachlässigt werden (KRAUSE et al. 1995). Eine Ausnahme davon sind beispielsweise Zucchini (HÜLSTER & MARSCHNER 1993).

3.1.2 Gehalte in den Fichtennadeln

Mit Werten zwischen 14,3 und 167,9 ng/kg (Median 39,5 ng/kg) als Summe der tetra- bis oktachlorierten PCDD/F bzw. zwischen 0,3 und 1,9 ng ITEQ/kg (Median 0,7 ng ITEQ/kg) liegen die PCDD/F-Konzentrationen der Fichtennadeln von den untersuchten Hintergrundstandorten in einem erwarteten Bereich. Größenordnungsmäßig entsprechen diese vergleichbaren Hintergrundwerten aus der Literatur. Allerdings liegen die Gehalte der stärker belasteten Hintergrundstandorte bereits in einer Höhe, wie sie auch für Ballungsräume in der Literatur angegeben wird (Tab. 3.1.1). Dies betrifft die in ng/kg angegebenen Werte. Bei der Umrechnung in toxische Äquivalente führt die höhere faktorielle Bewertung niedrigchlorierter PCDD/F dazu, daß aufgrund von höheren meßbaren Konzentrationen dieser in den zitierten urbanen Regionen die dort gemessenen Nadelgehalte bezogen auf toxische Äquivalente doch einen deutlichen Belastungsunterschied zu den Hintergrundgebieten zeigen (vgl. mit REISCHL et al. 1990b). Vom Nahbereich bekannter Emittenten sind erwartungsgemäß vielfach höhere PCDD/F-Konzentrationen bekannt (Tab. 3.1.1). Zu Vergleichszwecken mit älteren Literaturdaten werden die PCDD/F Gehalte in den Tabellen 3.1.1 und 3.1.2 zusätzlich auch in toxischen Äquivalenten gemäß der heute nicht mehr gebräuchlichen Berechnungsvorschrift nach dem deutschen Bundesgesundheitsamt - „TE(BGA)“ - angegeben (UMWELTBUNDESAMT 1985). Weiters werden die toxischen Äquivalente gemäß den am Dioxinkongress im August 1997 neu vorgestellten Toxizitätsäquivalenzfaktoren der WHO für Mensch und Säugetiere sowie für Vögel berechnet und in den Tabellen 3.1.1 und 3.1.2 angegeben - „TE(WHO)“ (VAN LEEUWEN 1997). Wie in diesen Tabellen ersichtlich, unterscheiden sich die TE-Konzentrationen in den Nadeln gemäß NATO-CCMS (1988) - „ITEQ“ - nicht maßgeblich von jenen gemäß WHO für Mensch und Säugetiere, liegen aber deutlich niedriger als jene gemäß WHO für Vögel.

Tab. 3.1.1: PCDD/F in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

PCDD/F	Median n=24	Bereich n=24	Mittelwert n=24	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum, emittentennah (Literatur)
ng/kg	39,5	14,3-167,9	52,2	58,3 ⁵	4180 ³ 250 ⁴ 196,3 ⁶ 82,6 ⁷
ng ITEQ/kg	0,6	0,3-1,9	0,7	0,44 (0,18-1,21) ¹ 0,44 (0,14-1,10) ²	
ng TE(BGA)/kg	0,9	0,4-1,8	0,8	1,2 ⁵	75 ³ 4,5 ⁶ 1,8 ⁷ 8,8 ⁸
ng TE(WHO)/kg Mensch, Säugetiere	0,7	0,3-2,1	0,7		
ng TE(WHO)/kg Vögel	1,3	0,5-3,8	1,4		

¹ Bayern (n=26), Oktober 1992, Median bzw. Bereich, BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ (1995), KÖHLER et al. (1995)

² Bayern (n=15), Oktober 1993, Median bzw. Bereich, BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ (1995)

³ nahe Kupferhütte Brixlegg (n=1), VOGEL & RISS (1992)

⁴ nahe Brennerautobahn (n=1), VOGEL & RISS (1992)

⁵ Hintergrundgebiet nahe Passau, Mittelwert (Probenahme Dezember, n=10), REISCHL et al. (1990b)

⁶ ind. Ballungsraum Nürnberg, Mittelwert (Probenahme Dezember, n=10), REISCHL et al. (1990b)

⁷ Kleinstadt Schwandorf (BRD) mit Müllverbrennungsanlage und Kohlekraftwerk, Mittelwert (Probenahme Dezember, n=10), REISCHL et al. (1990b)

⁸ Nürnberg Zentrum, Maximalwert von ⁶ (Probenahme Dezember), REISCHL et al. (1990b)

Generell bestätigen die gefundenen Gehalte den Ferntransport von PCDD/F und somit die ubiquitäre Belastung mit diesen Umweltgiften. Bei der Betrachtung der Belastungsverteilung innerhalb der untersuchten Standorte ist kein offensichtlich höher belasteter Landschaftsraum für die durch den ersten Nadeljahrgang repräsentierte Vegetationsperiode 1993 erkennbar. Hintergrundstandorte mit Gehalten über dem Median sind im gesamten Bundesgebiet anzutreffen (Abb. 3.1.2). Auch die statistische Überprüfung bei einer Einteilung der Standorte in nördliche und südliche, östliche und westliche, landschaftliche Großräume sowie <1000 m und >1000 m Seehöhe (siehe Kap. 2.1) ergab keine Hinweise auf eine signifikant unterschiedliche PCDD/F-Belastung von Standortgruppen während der repräsentierten Periode.

Die Darstellung der Konzentrationsangaben in toxischen Äquivalenten vermittelt ein etwas differenzierteres Bild der Belastungssituation. Standort 8 weist eine deutlich höhere Konzentration bezogen auf toxische Äquivalente auf als die anderen Standorte. Dies ist auf die höheren Konzentrationen der als toxischer bewerteten niedrigchlorierten PCDD/F zurückzuführen (Abb. 3.1.3, Tab. 3.1.2). Dies wiederum deutet auf einen maßgeblichen Einfluß einer regionalen PCDD/F-Quelle im Großraum um den Standort 8 hin, da die Anteile niedrigchlorierter PCDD/F im Laufe des atmosphärischen Transports zugunsten der hochchlorierten abnehmen sollten (vgl. TYSKLIND et al. 1993).

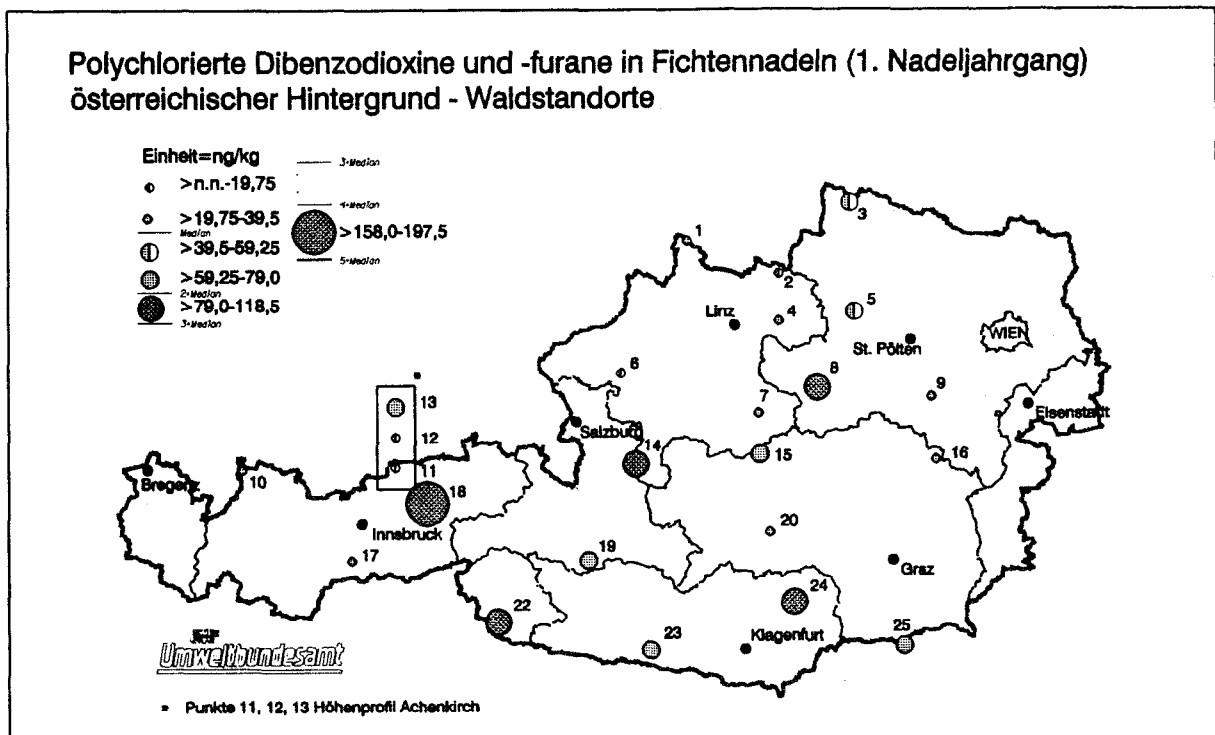


Abb. 3.1.2

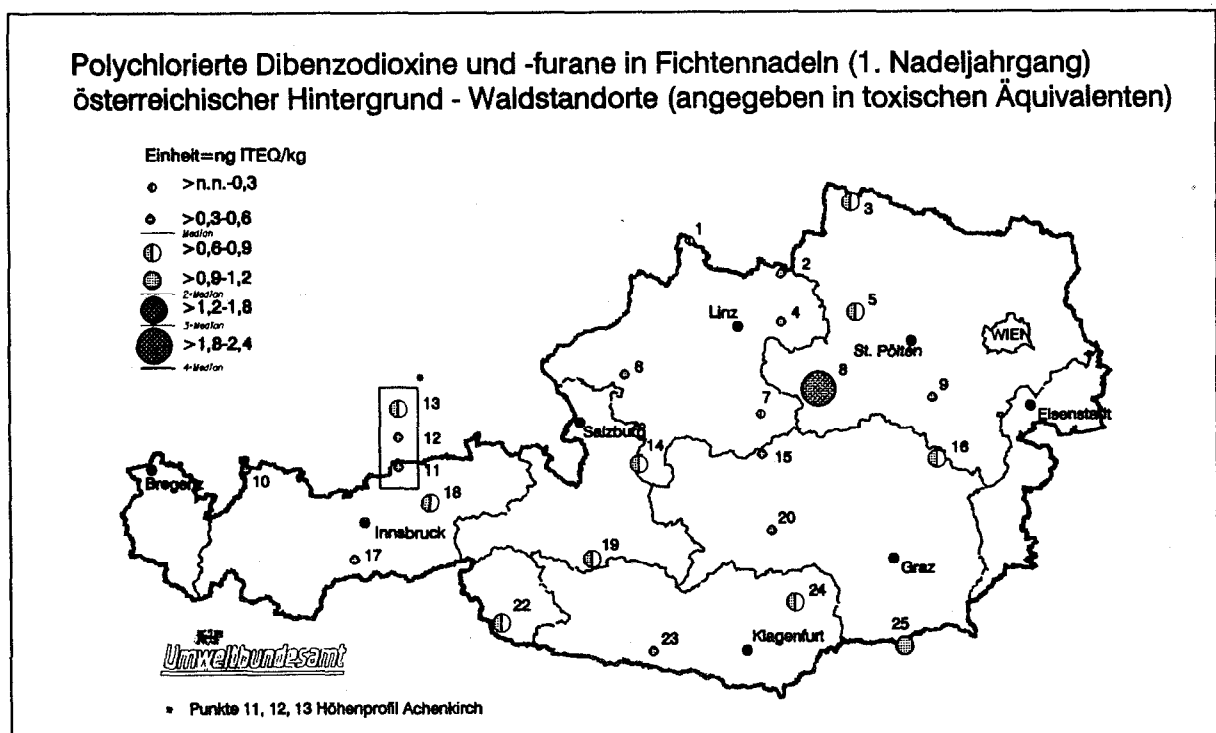
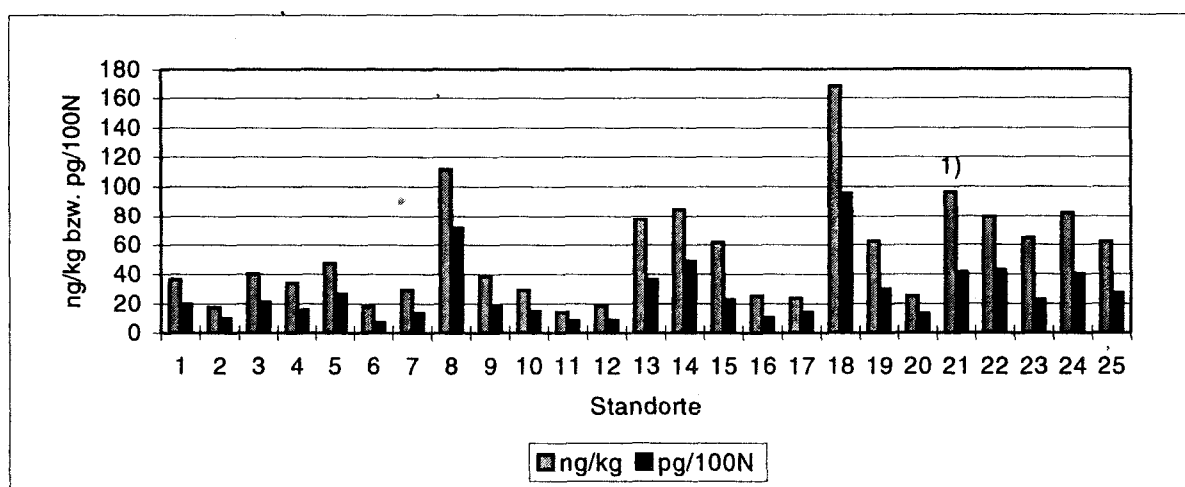


Abb. 3.1.3

Aufgrund der Konzeption des Projektes ist es nicht möglich, lokale Quellen zu identifizieren. Es ist daher nicht klar, welche regionale(n) Quelle(n) mit der höheren PCDD/F-Äquivalenzbelastung des Standortes 8 in Zusammenhang zu bringen ist (sind). Bei Luft-Immissionsmessungen im Raum Amstetten, der rund 30 km Luftlinie vom Standort 8 entfernt liegt, wurden für einen Probenahmedurchgang (Juni 1991) erhöhte PCDD/F-Konzentrationen festgestellt. Daraufhin durchgeführte Meßkampagnen vom Oktober 1993 bis September 1994 konnten diese erhöhte PCDD/F-Belastungen allerdings nicht bestätigen (THANNER & MOCHE 1995). Auch die Auflagehumusgehalte (Kap. 3.1.3) deuten auf keine auffällig höhere langfristige Belastung des Standortes 8 im Vergleich zu den anderen Hintergrundstandorten hin. Zusammenfassend muß angenommen werden, daß es aufgrund regionaler Emissionen im Großraum um den Standort 8 während der Vegetationsperiode 1993 zu einer vergleichsweise erhöhten PCDD/F-Äquivalenzbelastung in den Nadeln dieses Standortes kam. Der repräsentierte Zeitraum schließt Hausbrand als Emissionsquelle aus. Es gibt jedoch keine Anzeichen dafür, daß über mehrere Jahre gesehen dieser Standort durch einen vergleichsweise erhöhten PCDD/F-Eintrag gekennzeichnet wäre.

Die Angaben der PCDD/F-Konzentrationen bezogen auf 100 Nadeln ergeben grundsätzlich kein anderes Bild der generellen Belastungssituation. Nahezu alle Standorte mit über- bzw. unterdurchschnittlicher PCDD/F-Belastung je kg Nadeln trockene Masse bleiben auch bezogen auf 100 Nadeln über- bzw. unterdurchschnittlich belastet (Abb. 3.1.4). Unter Berücksichtigung der Angaben in Kap. 2.5.1 bleibt somit die derartige Charakterisierung der Standorte auch bei einem Zugrundelegen von Parametern für standortsspezifisch unterschiedliche Akkumulationsbedingungen gleich.

In Abbildung 3.1.4 bzw. Tabelle 3.1.2 sind auch die Nadelgehalte des im Dezember 1993 und somit rd. zwei Monate später beprobten Standortes 21 enthalten. Nachdem die Nadeln länger exponiert waren und bereits dem Einfluß der Heizperiode ausgesetzt waren, sind die Nadelgehalte dieses Standortes nicht mit den anderen vergleichbar (vgl. Kap. 2.2). Auffallend ist wie bei anderen hausbrandtypischen Schadstoffen, daß die Nadelgehalte dieses Standorts zu den höher bzw. höchstbelasteten zählen (vgl. Kap. 3.7.2). Dessen Auflagehumusgehalte waren jedoch vergleichsweise niedrig (Abb. 3.1.5). Auch wenn der Beitrag des Hausbrandes für die PCDD/F-Belastung dieses Standortes quantitativ nicht abschätzbar ist, deutet dieses Ergebnis generell auf einen maßgeblichen Einfluß von Hausbrand für die PCDD/F-Belastung auch von Hintergrundgebieten hin. Anhand von Luft-Immissionsmessungen ist dies für Ballungsräume bereits gut dokumentiert (THANNER & MOCHE 1994).



¹⁾ Die Fichtennadeln dieses Standortes wurden 2 Monate später als jene der anderen geworben. Die Fichtennadeln dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen vergleichbar (vgl. Kap. 2.2)

Abb. 3.1.4: PCDD/F im 1. Nadeljahrgang

Tab. 3.1.2: PCDD/F in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in ng/kg und pro 100 Nadeln (pg/100N) sowie 100-Nadelgewicht und Wachstumsgehalt der Fichtennadeln

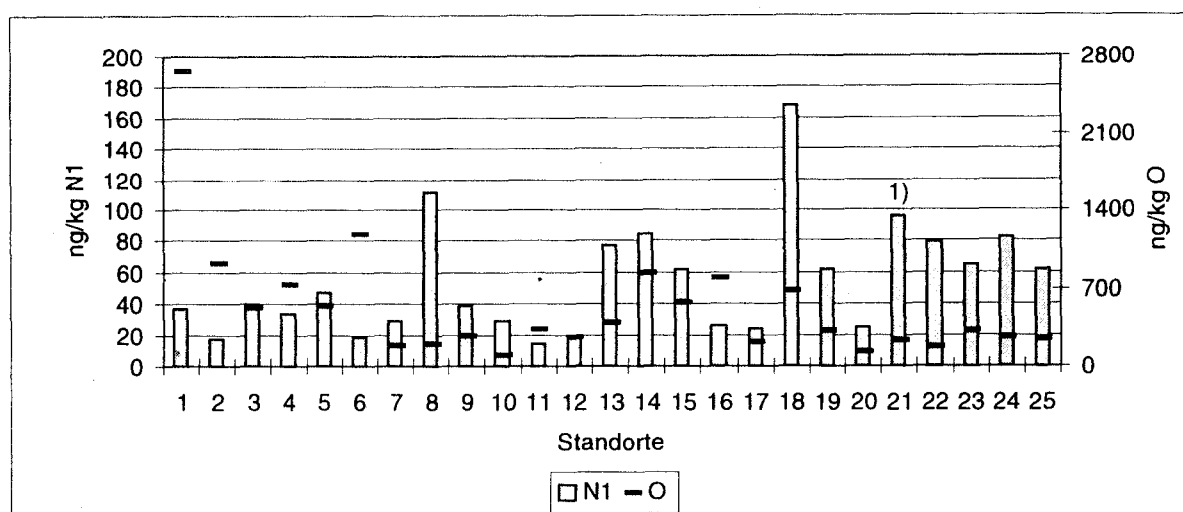
Standorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	(21)	22	23	24	25	Median	Mittelwert
2378-TCDD	n.n.	0,3	0,2	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	0,3	0,3	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	0,5	0,2	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12378-PeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	0,1	0,1	n.n.	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,3	n.n.	n.n.
123478-HxCDD	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	0,1	n.n.	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,1	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.
123678-HxCDD	1,3	n.n.	0,4	1,3	1,4	0,2	1,2	1,8	1,2	0,3	n.n.	0,2	3,5	3,8	2,9	0,1	0,5	3,8	3,3	0,3	3,5	3,8	3,0	3,1	1,4	1,3	
123789-HxCDD	0,5	n.n.	0,4	0,7	0,8	n.n.	0,5	1,2	0,6	0,2	n.n.	0,2	2,2	1,7	1,6	n.n.	0,2	1,7	1,8	0,2	1,9	1,9	1,5	1,8	0,9	0,7	
1234678-HpCDD	3,2	1,2	2,1	2,8	3,5	1,3	2,3	9,6	3,1	2,4	1,0	1,0	8,7	8,6	7,7	1,3	1,3	8,4	6,8	1,6	8,1	9,2	6,6	9,6	5,0	3,2	
TCDD	0,3	1,2	1,4	n.n.	0,7	1,2	n.n.	2,6	0,5	1,1	1,1	1,2	0,3	0,3	0,3	2,0	1,6	0,6	n.n.	2,0	1,3	0,8	0,8	n.n.	1,4	0,8	0,9
PeCDD	1,5	0,7	1,6	2,1	2,4	0,9	1,6	4,9	2,5	1,9	0,5	1,5	3,1	3,8	4,6	0,6	2,4	3,5	3,2	2,0	4,9	2,7	4,2	3,5	2,4	2,5	
HxCDD	10,8	1,1	4,1	10,0	11,9	1,7	10,6	18,0	10,4	3,3	1,2	2,0	26,6	29,1	19,3	1,0	3,9	24,4	24,1	3,0	31,0	27,1	23,9	28,9	12,3	10,7	12,9
HpCDD	6,9	1,9	4,2	6,2	7,0	2,0	5,2	20,8	6,9	4,3	1,8	2,4	17,1	19,4	16,2	2,3	2,5	17,2	13,9	2,8	16,7	19,2	15,0	19,5	9,0	6,9	9,3
OCDD	7,0	4,7	10,2	4,4	5,3	4,2	5,0	19,5	5,5	11,1	3,4	4,1	14,0	13,7	9,8	5,7	5,5	108,2	9,1	6,4	10,3	13,2	8,8	13,8	7,4	7,2	12,5
2378-TCDF	0,6	1,0	1,4	0,6	0,7	1,2	0,4	1,4	0,8	1,6	1,1	1,2	0,4	0,4	0,3	1,7	1,5	0,3	0,3	1,5	1,3	0,5	0,3	0,4	0,9	0,7	
12378-PeCDF	n.n.	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,9	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	n.n.	0,2	0,1	n.n.	n.n.	0,2	0,6	n.n.	0,1	n.n.	0,5	0,2	
23478-PeCDF	n.n.	0,1	0,4	0,1	0,3	0,2	n.n.	1,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	n.n.	0,2	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	0,6	n.n.	n.n.	n.n.	0,6	0,1	
123478-HxCDF	n.n.	0,1	0,4	n.n.	0,6	0,1	n.n.	1,2	n.n.	n.n.	0,1	0,2	n.n.	n.n.	0,1	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	0,1	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	0,9	n.n.	
123678-HxCDF	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	1,1	0,2	n.n.	0,1	0,1	0,2	0,1	n.n.	0,1	0,1	n.n.	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	
123789-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
234678-HxCDF	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1	1,0	0,2	n.n.	n.n.	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	n.n.	n.n.	n.n.	0,1	n.n.	0,3	0,2	0,1	n.n.	0,5	0,1
1234678-HpCDF	1,7	0,4	1,6	1,6	2,2	0,4	1,3	4,8	1,5	0,3	0,4	0,3	4,0	5,9	4,5	0,5	0,3	5,3	3,9	0,4	6,3	4,2	3,6	5,9	2,9	1,7	
1234789-HpCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	0,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,1	n.n.	0,1	0,1	0,1	0,1	n.n.	0,1	n.n.	n.n.	0,4	n.n.	
TCDF	3,1	4,4	7,7	5,1	4,3	4,8	1,9	13,7	5,3	4,8	3,5	4,9	3,5	1,8	0,6	8,6	4,4	0,9	1,4	5,1	11,8	3,8	1,4	0,2	7,2	4,3	
PeCDF	1,9	1,7	5,3	2,0	4,0	1,4	1,3	11,8	2,5	1,5	1,1	1,4	1,9	1,1	0,7	2,8	1,8	0,6	0,6	2,2	6,3	1,6	1,5	0,3	7,2	1,7	2,4
HxCDF	2,0	0,9	2,8	1,5	5,2	1,1	1,3	9,9	2,1	0,5	0,5	0,4	3,0	2,7	2,3	1,4	0,9	2,5	2,0	0,9	4,3	2,7	2,5	2,8	7,0	2,0	2,4
HpCDF	2,3	0,6	1,8	2,3	4,7	0,5	1,8	7,5	2,5	0,5	0,5	0,3	6,4	9,0	5,9	0,7	0,5	8,0	6,2	0,4	7,5	6,3	5,6	9,4	5,0	2,4	3,7
OCDF	0,7	0,3	1,2	0,5	2,1	0,3	0,5	2,9	0,5	0,3	0,5	0,2	1,8	3,6	2,3	0,3	0,2	2,2	1,8	0,3	2,2	2,1	2,0	3,2	2,3	1,0	1,4
PCDD	27	10	21	23	27	10	22	66	26	22	8	11	61	66	50	12	16	154	50	16	64	63	51	66	34	26	38
PCDF	10	8	19	12	20	8	7	46	13	8	6	7	17	18	12	14	8	14	12	9	32	17	13	16	29	12	14
PCDD/F	37	17	40	34	48	18	29	112	39	29	14	18	78	85	62	25	24	168	62	25	96	80	65	82	62	39	52
2378-Isomere	16	9	20	13	18	9	12	48	14	17	7	8	35	38	29	11	10	130	27	12	36	36	26	38	25	18	25
ITEQ	0,3	0,5	0,8	0,5	0,7	0,5	0,5	0,3	1,9	0,5	0,6	0,5	0,9	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8	0,7	0,5	1,2	0,8	0,6	0,7	1,1	0,6	0,7
TE(BGA)	0,5	0,6	0,9	0,6	0,8	0,5	0,4	1,8	0,6	0,7	0,6	0,6	1,2	1,1	0,9	0,9	0,6	1,1	0,9	0,6	1,5	1,2	0,9	1,0	1,1	0,9	0,8
PCDD/F	19,8	10,1	21,3	15,8	26,6	7,2	13,5	71,4	18,6	14,9	8,3	8,7	36,5	49,1	22,9	10,4	14,2	95,7	29,9	13,1	41,4	42,9	22,6	40,3	27,4	20,6	26,7
ITEQ	0,19	0,31	0,45	0,21	0,40	0,21	0,13	1,24	0,23	0,33	0,31	0,23	0,43	0,49	0,24	0,34	0,36	0,47	0,33	0,26	0,53	0,45	0,22	0,35	0,49	0,33	0,36
100 Nadelgewicht	0,54	0,58	0,53	0,46	0,56	0,40	0,46	0,64	0,48	0,51	0,58	0,47	0,47	0,58	0,37	0,41	0,60	0,57	0,48	0,52	0,43	0,54	0,35	0,49	0,44		
Wachstumsgehalt	18,2	19,9	20,9	19,9	23,4	21,4	19,0	21,9	24,1	24,9	19,0	24,3	25,9	25,3	26,5	22,1	18,9	28,1	23,1	29,7	22,2	19,0	32,9	22,8	25,0		

¹ Die Fichtennadeln dieses Standorts wurden 2 Monate später als jene der anderen gewonnen. Die Ergebnisse dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen Standorte vergleichbar und wurden aus diesem Grund auch bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt. (vgl. Kap. 2.2)

3.1.3 Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten

Der Auflagehumus repräsentiert den mehrjährigen PCDD/F-Eintrag eines Standortes durch gasförmige, partikuläre, trockene und nasse Deposition, Kronentraufe und Streufall. Erwartungsgemäß liegen daher die Auflagehumusgehalte im Mittel in etwa um den Faktor 10 höher als die Gehalte im 1. Nadeljahrgang (Abb. 3.1.5).

Abbildung 3.1.5 verdeutlicht, daß die Standorte mit vergleichsweise höherer PCDD/F-Belastung in den Nadeln nicht mit jenen ident sind, die höhere Auflagehumusgehalte aufweisen. Dieses Ergebnis bestätigten auch die Korrelationsanalysen, die zwischen den Gehalten der PCDD/F-Homologen, -Kongeneren oder Summen in den Nadeln und jenen im Auflagehumus keine signifikanten Korrelationen identifizieren konnten. Die Gründe dafür können vielschichtig sein. Der Auflagehumus repräsentiert die mehrjährige Gesamtdosition, während die Nadelkonzentration vor allem eine näherungsweise Maßgröße für die Luftkonzentration während der Vegetationsperiode 1993 darstellt. Abgesehen von diesen grundsätzlichen Unterschieden, die als Erklärungsmöglichkeit in Betracht kommen, könnten besondere Wetter- und damit Verfrachtungsbedingungen während der Vegetationsperiode 1993, das generelle Fehlen der Winterperiode in den Nadelgehalten mit ihren maßgeblichen PCDD/F-Emissionen aus dem Hausbrand oder besonderen meteorologischen Bedingungen und/oder eine Änderung der Belastungssituation auf den einzelnen Standorten eine Rolle spielen.



¹⁾ Die Fichtennadeln dieses Standortes wurden 2 Monate später als jene der anderen geworben. Die Fichtennadeln dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen vergleichbar (vgl. Kap. 2.2)

Abb. 3.1.5: PCDD/F im Auflagehumus (O) und im 1. Nadeljahrgang (N1)

Die in den untersuchten österreichischen Hintergrundstandorten nachgewiesenen Auflagehumusgehalte liegen größenordnungsmäßig ähnlich wie sie von einzelnen deutschen Bundesländern bekannt sind (Tab. 3.1.3). Bei den Werten aus Bayern, die in Tabelle 3.1.3 in Klammer gesetzt wurden, ist zu beachten, daß die Gehalte nur die O_r- und O_h-Schicht repräsentieren, jedoch nicht die Streuschicht (JONECK & PRINZ 1991). Da die PCDD/F-Konzentrationen in der Streuschicht jedoch niedriger liegen als in den darunterliegenden O_r- und O_h-Auflagehumushorizonten (vgl. REISCHL et al. 1990a), ist die Konzentration der O_r- und O_h-Schicht relativ höher als jene des gesamten Auflagehumus. Ein Vergleich der Werte der vorliegenden Untersuchung, die sich auf den gesamten Auflagehumus beziehen, mit jenen aus Bayern ist aus diesem Grund problematisch.

In den zitierten Untersuchungen aus deutschen Bundesländern wurden im Vergleich zu Acker- oder Grünlandstandorten deutlich höhere PCDD/F-Konzentrationen in den Auflagen von

Waldböden gefunden (JONECK & PRINZ 1991, LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993a). Am augenscheinlichsten wurde dieser Unterschied bei einer Bodenuntersuchung im Raum Linz, wo der Auflagehumus eines Waldstandortes eine mehr als doppelt so hohe PCDD/F-Konzentration aufwies als ein nahegelegener Grünlandboden (0-5 cm). Bezogen auf toxische Äquivalente lag die Konzentration des Auflagehumus sogar mehr als viermal so hoch (WEISS & RISS 1992). Als Ursachen dafür sind - wie bei anderen Schadstoffen - die Filterung des Kronendaches, fehlender Ernteentzug und besonders die bevorzugte Sorption organischer Schadstoffe an die organische Substanz des Bodens, deren Anteil in den Auflagen besonders hoch ist, in Betracht zu ziehen (vgl. HAGENMAIER et al. 1995b, HORSTMANN et al. 1995a).

Obwohl der Wertebereich von 106-2676 ng/kg (Median 319 ng/kg) bzw. 1,6-31,0 ng ITEQ/kg (Median 4,0 ng ITEQ/kg) größenordnungsmäßig durchaus den Ergebnissen anderer Untersuchungen von Hintergrundstandorten entspricht, liegen diese Werte teilweise in einer bedenklichen Höhe. Tabelle 3.1.3 vermittelt, daß die höherbelasteten Hintergrundstandorte, die wie die anderen Standorte in großer Entfernung zu potentiellen Emittenten liegen, bereits Größenordnungen aufweisen, wie sie auch im Auflagehumus von Ballungsräumen bzw. sogar im Bereich definierter Emittenten gemessen werden. Beispielsweise liegt die PCDD/F-Konzentration des vergleichsweise höchstbelasteten Hintergrundstandortes 1 (Schöneben) in etwa gleich hoch wie jene am Prallhang zur Linzer Großindustrie im Einflußbereich von einer Sinteranlage und den Emissionen eines urbanen Ballungsgebietes (Tab. 3.1.3, Abb. 3.1.6). Selbst bezogen auf toxische Äquivalente weist dieser Standort eine halb so hohe Belastung auf wie jener im Einflußbereich von Linz. Dies ist als ein deutlicher Hinweis auf die generelle Bedeutung der Fernverfrachtung von PCDD/F in entlegene Gebiete zu werten. Lt. Messungen der oberösterreichischen Luftmeßnetzes herrscht in Schöneben zumeist die Windrichtung Nord vor (SOMMER et al. 1993). Dies deutet daraufhin, daß die erhöhten PCDD/F-Gehalte im Auflagehumus dieses Standortes auf Emissionen im benachbarten Ausland zurückzuführen sind (vgl. Abb. 3.1.6). Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß in der Luftmeßstation Schöneben in den letzten beiden Jahren des Meßzeitraumes 1984 bis 1993 vergleichsweise zu anderen oberösterreichischen Luftmeßstationen erhöhte Chlorideinträge festgestellt wurden. Als Ursache wurden u.a. Emissionen aus der Verbrennung salzhaltiger Kohle im Dreiländereck Deutschland, Polen und Tschechien vermutet (SOMMER et al. 1993). Möglicherweise stellen dies auch die Ursachen für die erhöhten PCDD/F-Gehalte im Auflagehumus dar. Anhand der PCDD/F-Homologenmuster konnte festgestellt werden, daß die Ursachen der Belastung weit entfernt liegen (vgl. Kap. 3.1.4.1.2, 3.1.4.2.2).

40 % der Untersuchungsstandorte weisen Gehalte auf, die über 5 ng ITEQ/kg liegen (Tab. 3.1.4). Für den Auflagehumus gibt es keine Richt- oder Grenzwerte. 5 ng ITEQ/kg stellt nach der deutschen „Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine“ den Vorsorge- oder Sanierungszielwert dar, der in Mineralböden gärtnerischer oder landwirtschaftlicher Nutzung nach Möglichkeit nicht überschritten werden sollte (BUNDESUMWELTMINISTERIUM 1993). Die von dieser Arbeitsgruppe entwickelten Bodenrichtwerte sind am Schutzgut Mensch orientiert. Eine Umlegung auf Waldböden ist nicht möglich, weil diesbezüglich die Expositions- und Transferpfade zum Menschen vollkommen anders, mit Sicherheit deutlich geringfügiger zu bewerten wären als bei landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden. Dennoch ist es als bedenklich anzusehen, daß eine große Anzahl der untersuchten Hintergrundstandorte über diesem Wert liegt. Die vielfach höhere PCDD/F-Belastung in mitteleuropäischen Ländern wie Österreich wird besonders transparent, wenn man für einen näherungsweisen Vergleich zu den österreichischen Werten die in Tabelle 3.1.3 zitierten, im Auflagehumus von Wäldern des Amazonasbeckens nachgewiesenen Konzentrationen heranzieht.

Zu Vergleichszwecken mit älteren Literaturdaten wurden die PCDD/F Gehalte in den Tabellen 3.1.3 und 3.1.4 zusätzlich auch in toxischen Äquivalenten gemäß der heute nicht mehr gebräuchlichen Berechnungsvorschrift nach dem deutschen Bundesgesundheitsamt -

„TE(BGA)“ - angegeben (UMWELTBUNDESAMT 1985). Weiters wurden die toxischen Äquivalente gemäß den am Dioxinkongress im August 1997 neu vorgestellten Toxizitätsäquivalenzfaktoren der WHO für Mensch und Säugetiere sowie für Vögel berechnet und in den Tabellen 3.1.3 und 3.1.4 angegeben - „TE(WHO)“ (VAN LEEUWEN 1997). Wie in diesen Tabellen ersichtlich, unterscheiden sich die TE-Konzentrationen im Auflagehumus gemäß NATO-CCMS (1988) - „ITEQ“ - nicht maßgeblich von jenen gemäß WHO für Mensch und Säugetiere, liegen aber deutlich niedriger als jene gemäß WHO für Vögel.

Tab. 3.1.3: PCDD/F im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

PCDD/F	Median n=25	Bereich n=25	Mittelwert n=25	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum, emittentennah (Literatur)
ng/kg	319	106-2676	525	792 ⁷	2363 ⁶
ng ITEQ/kg	4,0	1,6-31,0	6,9	16 (12-27) ¹ (8,8), (n.n.-38) ² 23 (1-54) ⁹ 12,0 ⁷ 0,02-0,1 ⁸	(10), (n.n.-50) ³ (37), (21-139) ⁴ 3,7 ⁵ 3,9 ⁵ 63,5 ⁶
ng TE(WHO)/kg Mensch, Säugetiere	4,3	1,5-33,5	7,4		
ng TE(WHO)/kg Vögel	8,2	3,5-53,5	13,7		

¹ Baden-Württemberg, Median bzw. 25er-Perzentil - 75er-Perzentil (n=18), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993a)

² Bayern, Median bzw. Bereich (n=20), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ (1991)

³ Bayern, Ballungsräume, Median bzw. Bereich (n=32), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ (1991)

⁴ Bayern, nahe potentiellen PCDD/F-emittierenden Industriebetrieben, Median bzw. Bereich (n=7), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ (1991)

⁵ Bayern, nahe Müll- und Sondermüllheizkraftwerken, Auflagehumus ohne Streuschicht, (n=1), JONECK & PRINZ (1991)

⁶ Ballungsraum Linz-Steyregg, Prallhang zur Großindustrie (n=1), WEISS et al. (1993)

⁷ 10 km nördlich des industriellen Ballungsraumes Linz (n=1), WEISS et al. (1993)

⁸ Amazonas Becken, Bereich (n=15), KRAUSS et al. (1995)

⁹ Brandenburg, Median bzw. Bereich (n=16), KUJAWA et al. (1995)

Bei den Nadelgehalten war es nicht möglich, Standortgruppen anhand der beschriebenen Lagemerkmale (siehe Kap. 2.1) herauszufinden, die signifikant höhere Konzentrationen aufweisen. Die Auflagehumusgehalte zeigten jedoch regionsweise Unterschiede. Demnach bestehen zwischen den Landschaftsräumen Mühl- und Waldviertel, Nördlicher Alpenbereich, Zentralalpen sowie Südost-Alpen statistisch abgesicherte Unterschiede hinsichtlich der PCDD/F-Konzentrationen im Auflagehumus der zugeordneten Standorte. Die untersuchten Standorte des Mühl- und Waldviertels (Standorte 1-5) sind signifikant höher belastet als jene des Großraums Südost-Alpen (Standorte 21-25, vgl. Abb. 3.1.6, 3.1.7, 3.1.8). Auch eine gröbere Zuordnung der Standorte in nördliche (Standorte 1-16, 18) und südliche (Standorte 17, 19-25) ergab eine signifikant höhere Belastung der nördlich gelegenen (Abb. 3.1.6, 3.1.7, 3.1.9). Diese Ergebnisse deuten daraufhin, daß, bezogen auf den Eintrag während der letzten Jahre, der österreichische Raum, der nördlich des alpinen Hauptkammes liegt, einer höheren PCDD/F-Belastung ausgesetzt war oder ist als der südliche Teil. Alle überdurchschnittlichen Auflagehumusgehalte (auch unter Berücksichtigung der Angaben in toxischen Äquivalenten) liegen in dieser Großregion (Abb. 3.1.6, 3.1.7). Anhand der Verteilung der Belastungshöhen, der Lage wesentlicher österreichischer Emissionsräume und unter Berücksichtigung vorherrschender Verfrachtungsmöglichkeiten aufgrund der klimatischen Voraussetzungen muß angenommen werden, daß die höhere PCDD/F-Belastung in Nordösterreich teilweise durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport aus den nördlich gelegenen Nachbarländern mitbestimmt wird (vgl. auch Kap. 3.1.4.1.2). Untersuchungen zur

Belastung mit und zum Schadstoffimport von klassischen Luftschadstoffen (oxidierte Schwefel- und Stickstoffverbindungen) erbrachten ähnliche Ergebnisse (vgl. STEFAN 1995, UMWELTBUNDESAMT 1996). Für diese Annahme sprechen die markant erhöhten Auflagehumusgehalte der untersuchten Standorte 1-3 im Mühl- und Waldviertel, einer wenig industrialisierten und besiedelten Region, wo in erster Linie Winde aus nord-westlichen Richtungen vorherrschend sind. Statistisch absicherbare Belastungsunterschiede im Auflagehumus zwischen den Gruppen östlich und westlich bzw. über und unter 1000 m Seehöhe gelegener Standorte konnten nicht gefunden werden.

Trotz standörtlicher Unterschiede in Bezug auf den Auflagehumusvorrat weichen die standörtlichen Unterschiede bei den PCDD/F-Massen je Hektar Auflagehumus nur unwesentlich von jenen in ng/kg ab (Abb. 3.1.10).

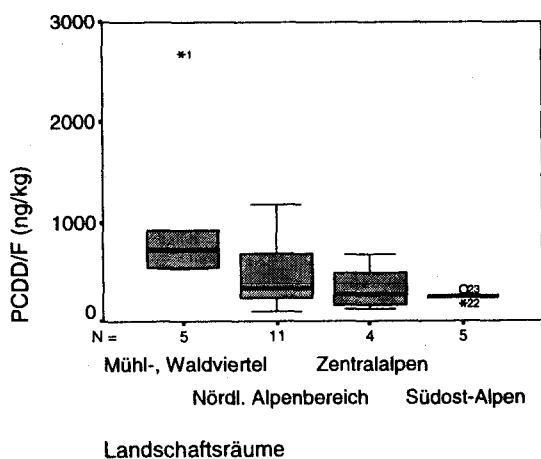


Abb. 3.1.8: Boxplots der PCDD/F im Auflagehumus der Standorte getrennt nach Landschaftsräumen

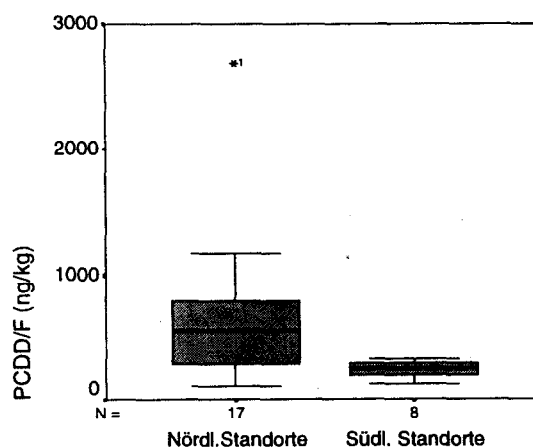


Abb. 3.1.9: Boxplots der PCDD/F im Auflagehumus nördlicher und südlicher Standorte

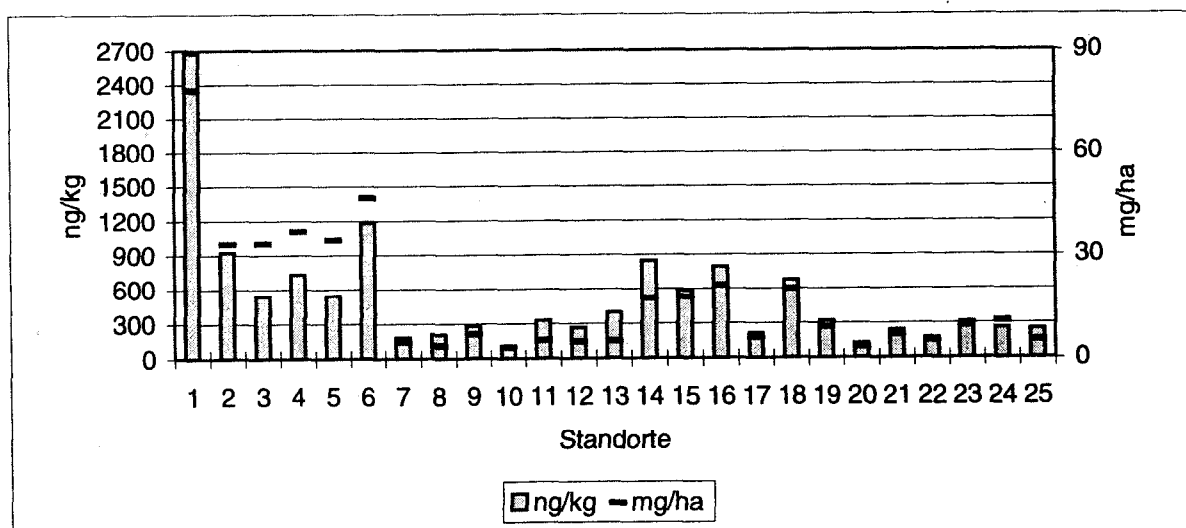


Abb. 3.1.10: PCDD/F im Auflagehumus

Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane im Auflagehumus österreichischer Hintergrund - Waldstandorte

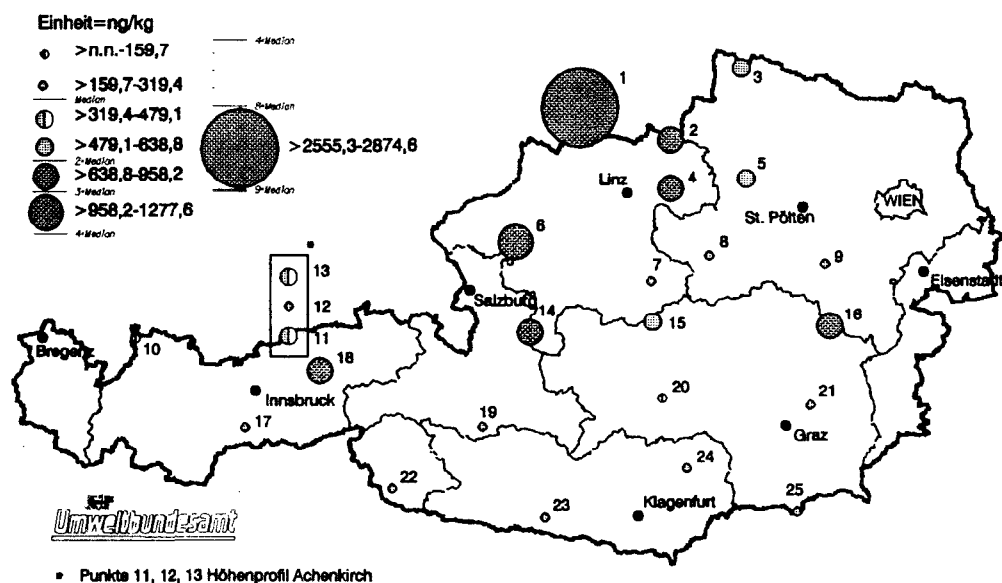


Abb. 3.1.6

Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane im Auflagehumus österreichischer Hintergrund - Waldstandorte (angegeben in toxischen Äquivalenten)

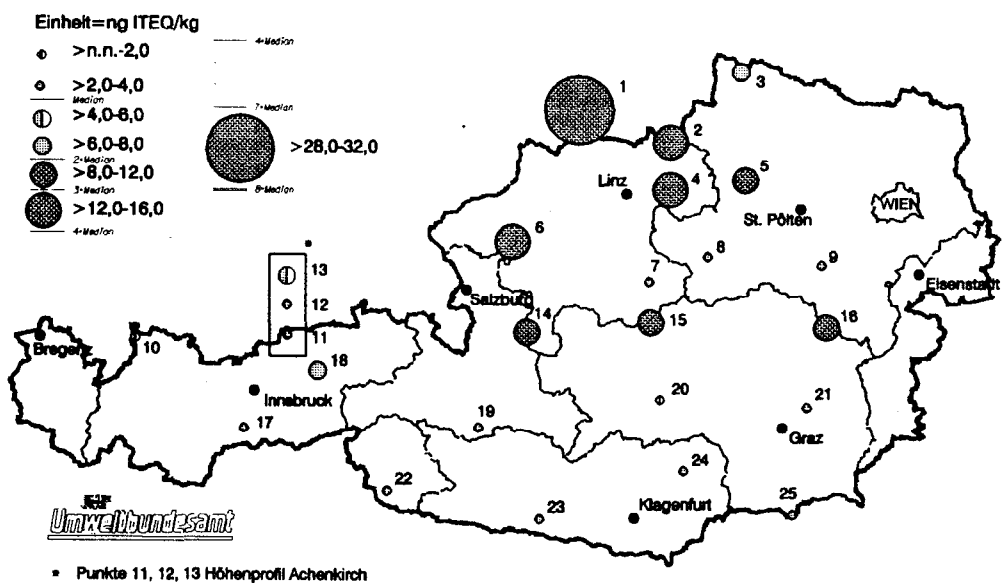


Abb. 3.1.7

Tab. 3.1.4: PCDD/F im Auflagehumus in ng/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je ha

Standorte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Median	Mittelwert
2378-TCDD	1,1	0,9	0,5	0,7	0,5	0,6	0,1	0,3	0,4	0,3	0,2	n.n.	0,2	0,3	0,3	0,5	0,2	0,5	0,3	n.n.	0,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,3	0,3
12378-PeCDD	6,9	3,0	1,2	1,8	1,4	3,3	0,3	0,7	0,7	0,4	0,7	0,4	0,8	2,2	1,3	1,6	n.n.	1,5	0,7	n.n.	0,5	0,4	0,7	0,4	0,6	0,7	1,3
123478-HxCDD	11,1	2,8	1,3	1,9	1,6	4,6	0,6	0,8	1,0	0,3	0,7	0,7	0,9	2,2	2,2	1,9	0,3	1,1	0,9	0,3	0,6	0,4	0,7	0,4	0,5	0,9	1,6
123678-HxCDD	16,8	5,4	2,9	5,6	3,1	9,4	1,2	1,4	1,6	0,6	4,2	4,5	4,5	7,7	4,5	5,5	3,4	2,5	2,4	1,5	3,8	1,4	3,9	3,4	4,1	3,8	4,2
123789-HxCDD	16,6	5,2	2,3	3,7	2,4	8,0	1,0	1,4	1,3	0,7	2,8	2,9	3,1	6,1	4,6	4,1	1,8	2,2	2,0	0,9	2,3	1,0	2,7	2,2	2,1	2,3	3,3
1234678-HpCDD	251,2	50,5	33,3	37,7	28,8	92,3	15,1	11,6	17,2	8,3	27,7	22,9	30,9	58,2	39,8	33,6	13,3	25,5	21,4	7,8	17,6	8,7	17,2	15,1	17,0	22,9	36,1
TCDD	43,8	45,9	26,4	22,8	20,8	37,5	2,4	5,6	9,2	2,0	6,1	3,7	7,0	18,9	16,8	26,6	6,4	69,1	8,1	2,3	5,5	6,2	10,3	7,3	4,5	8,1	16,6
PeCDD	110,7	50,1	25,9	32,1	28,2	55,0	7,2	10,7	14,3	5,4	13,1	10,4	15,7	38,5	23,5	36,3	13,2	49,0	16,0	5,0	14,4	10,2	19,2	11,3	12,3	15,7	25,1
HxCDD	240,9	74,5	42,8	64,5	45,0	106,2	17,1	24,3	28,2	10,6	47,3	39,6	53,3	94,7	64,7	76,9	37,3	44,0	33,3	17,3	42,3	16,8	40,9	33,5	41,2	42,3	53,6
HpCDD	530,4	122,7	63,7	80,4	60,0	208,3	28,4	30,2	37,9	16,7	63,8	49,5	70,2	141,6	94,6	76,4	30,1	67,6	50,9	17,4	37,6	16,5	43,5	33,3	39,1	50,9	80,4
OCDD	893,5	186,8	87,3	99,2	85,7	323,5	51,4	45,5	52,1	28,8	108,7	78,9	113,0	199,9	128,2	114,7	36,4	150,3	74,0	23,4	42,7	23,7	50,7	41,8	40,9	78,9	122,9
2378-TCDF	15,9	9,5	7,0	9,4	6,6	9,9	1,9	3,3	3,7	1,6	1,8	1,3	2,7	6,5	4,8	12,1	2,1	9,7	3,6	1,7	2,7	2,9	3,2	2,7	2,0	3,3	5,2
12378-PeCDF	12,8	9,7	4,9	9,2	5,0	7,7	1,2	1,9	2,2	0,8	1,1	1,0	1,9	4,5	4,5	6,6	1,2	4,9	2,0	0,8	1,6	1,4	2,3	1,6	1,5	2,0	3,7
23478-PeCDF	18,9	10,1	5,1	10,9	6,3	10,5	1,4	2,7	2,5	0,8	1,6	1,4	2,2	6,3	5,8	8,1	1,2	5,1	2,5	1,2	1,9	1,6	2,5	1,7	2,2	2,5	4,6
123478-HxCDF	17,4	8,0	4,2	10,3	5,4	9,4	2,1	2,4	2,9	0,7	1,8	1,8	2,4	7,6	6,0	9,1	0,9	5,5	2,3	1,3	1,7	1,8	2,2	2,6	1,7	2,4	4,5
123678-HxCDF	18,0	7,7	5,1	8,7	5,1	9,1	1,6	1,9	2,3	0,7	1,6	1,3	2,2	6,6	4,9	6,6	1,0	3,8	1,9	0,8	1,5	1,3	2,1	1,8	1,8	2,1	4,0
123789-HxCDF	1,0	0,5	0,2	0,7	0,3	0,8	0,1	0,1	0,2	n.n.	0,1	0,1	0,2	0,6	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	0,1	0,1	0,2	0,3
234678-HxCDF	19,6	5,3	3,7	7,3	4,3	10,0	1,6	2,2	2,5	0,8	1,8	1,6	2,0	5,6	5,8	5,8	1,1	3,4	2,0	0,9	1,4	1,1	1,6	1,7	2,2	2,2	3,8
1234678-HpCDF	108,7	37,3	22,6	34,3	27,1	50,2	10,1	8,5	11,8	3,9	13,4	11,6	16,4	35,2	30,2	33,7	8,3	18,2	12,8	5,7	10,5	7,7	15,2	12,5	13,3	13,4	22,3
1234789-HpCDF	8,8	3,0	1,7	3,1	2,0	4,6	0,9	0,7	0,7	0,3	0,7	0,6	1,0	3,3	2,5	2,2	0,4	1,2	0,9	0,5	0,5	0,4	0,9	0,8	1,0	0,9	1,7
TCDF	204,6	140,8	109,9	129,6	95,4	93,6	13,2	25,6	44,1	13,9	20,9	17,6	39,2	98,9	54,0	168,6	34,1	131,9	45,0	15,8	30,7	41,6	44,4	46,0	26,5	44,4	67,4
PeCDF	219,3	135,0	78,7	146,1	84,9	131,4	17,9	27,5	32,6	11,7	18,8	16,6	34,6	80,4	63,9	135,5	20,9	91,6	37,9	13,1	24,6	27,2	41,2	31,9	24,4	34,6	61,9
HxCDF	185,8	90,5	49,0	84,9	52,4	94,8	15,7	15,8	24,6	7,2	17,8	17,8	24,5	82,1	58,2	78,3	13,1	39,9	21,1	11,4	15,1	13,3	23,1	21,0	21,6	23,1	43,1
HpCDF	150,4	62,4	36,0	47,7	42,7	76,9	14,4	12,4	16,4	5,4	20,9	19,2	24,2	54,8	48,0	50,4	13,2	22,8	18,9	10,1	16,5	9,9	21,2	19,0	21,6	21,2	33,3
OCDF	96,8	36,2	20,4	22,4	30,1	48,5	15,6	9,7	12,0	3,9	10,6	12,6	13,7	32,5	35,2	28,7	5,7	10,0	14,2	7,0	8,6	7,0	16,3	12,9	15,8	14,2	21,0
PCDD	1819	460	246	299	240	732	106	116	152	64	240	182	259	494	328	331	123	380	182	65	143	73	165	127	138	182	299
PCDF	857	465	294	431	305	445	77	91	130	42	89	84	136	349	254	462	87	296	137	57	96	99	146	131	110	136	227
PCDD/F	2676	925	540	730	545	1178	183	207	281	106	329	266	396	842	582	792	210	676	319	123	238	172	311	258	248	319	525
2378-Isomere	1515	362	204	267	216	602	106	95	125	53	181	144	198	386	281	275	78	244	144	54	98	61	122	102	107	144	241
ITEQ	31,0	13,5	7,3	13,2	8,2	15,9	2,4	3,7	4,0	1,6	3,5	2,9	4,2	10,3	8,3	11,0	2,2	7,5	4,0	1,6	3,4	2,2	3,8	3,0	3,3	4,0	6,9
TE(BGA)	30,1	13,5	8,0	12,7	8,3	15,3	2,4	3,4	4,2	1,6	3,7	3,1	4,7	10,8	8,1	12,2	2,9	9,0	4,2	1,7	3,6	2,6	4,2	3,6	3,4	4,2	7,1
PCDD/F	76,3	33,3	33,3	36,9	34,4	46,6	4,8	3,7	7,1	3,3	5,3	4,8	5,0	17,2	17,6	20,9	5,9	19,9	8,9	3,2	6,6	5,0	9,2	10,7	5,2	8,9	17,1
ITEQ	0,91	0,49	0,45	0,67	0,52	0,63	0,06	0,07	0,10	0,05	0,06	0,05	0,05	0,21	0,25	0,29	0,06	0,22	0,11	0,04	0,09	0,07	0,11	0,12	0,07	0,11	0,23
Auflagehumus	29	36	62	51	63	40	26	18	25	31	16	18	13	20	30	26	28	29	28	26	28	29	30	41	21		

3.1.4 Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche

3.1.4.1 Korrelationen und Auswertungen von Verhältniszahlen

Signifikante Korrelationen zwischen den PCDD/F-Gehalten der herangezogenen Untersuchungsmedien konnten nicht gefunden werden. Diese Aussage gilt für alle jeweiligen Homologen-, Kongeneren- und Summenkonzentrationen. Standorte mit höheren PCDD/F-Gehalten in den Nadeln des 1. Nadeljahrganges 1993 wiesen also nicht gleichzeitig höhere PCDD/F-Gehalte im Auflagehumus auf. Erklärungsmöglichkeiten dafür wurden in Kapitel 3.1.3 angeführt.

3.1.4.1.1 Fichtennadeln

Innerhalb der Untersuchungsmedien traten erwartungsgemäß signifikante Korrelationen zwischen den PCDD/F-Homologen, -Kongeneren und -Summen auf. Positive Rangkorrelationskoeffizienten $>0,9$ traten bei den Fichtennadeln zwischen folgenden Homologen auf: PeCDD und HpCDD, HxCDD und HpCDD, HxCDD und HpCDF, HpCDD und HpCDF, HpCDF und OCDF. Generell traten zwischen den hochchlorierten PCDD/F-Homologen durchwegs hochsignifikante positive Beziehungen mit hohen Koeffizienten auf. Innerhalb dieser Homologen waren jene zwischen OCDD und den hexa- bis oktachlorierten Furanen noch am schwächsten ausgeprägt (Korrelationskoeffizienten zwischen 0,65 und 0,76). Eine Einteilung in Standorte mit höheren und niedrigeren PCDD-Gesamtgehalten in den Fichtennadeln läßt sich aufgrund der Korrelationskoeffizienten am besten durch die Konzentrationshöhe der hexa- und heptachlorierten Dioxine vorhersagen. Zwischen diesen beiden Homologen bzw. den entsprechenden 2,3,7,8-substituierten Isomeren (mit Ausnahme von 1,2,3,4,7,8-HxCDD) und den PCDD traten Korrelationskoeffizienten über 0,95 auf. Die Höhe der PCDF-Summe in den Nadeln wird am besten durch die Höhe der HxCDF-Summe repräsentiert (Korrelationskoeffizient 0,94). Die höchsten Korrelationskoeffizienten (über 0,9) mit den PCDD/F-Summen wiesen die Homologen HxCDD, HpCDD und HpCDF auf. Jede dieser Homologen erlaubt es daher, eine gute Voraussage zu treffen, welcher der Standorte hinsichtlich der Gesamt-PCDD/F-Gehalte in den Nadeln höher oder niedriger belastet sein dürfte. Zu der PCDD/F-Gesamtbelastungshöhe angegeben in toxischen Äquivalenten waren die gefundenen Zusammenhänge deutlich schwächer ausgeprägt. Mit Korrelationskoeffizienten um 0,7 können die OCDD und HxCDF die Beziehung zur Belastungshöhe in toxischen Äquivalenten am besten erklären. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als die OCDD-Konzentration mit dem geringsten Multiplikationsfaktor von 0,001 in die Berechnung der toxischen Äquivalente eingeht.

Keine oder schwächere, signifikante Korrelationen traten zwischen den TCDD, TCDF und PeCDF einerseits und diesen Homologen und den hochchlorierten PCDD/F in den Fichtennadeln auf. Die tetrachlorierten PCDD/F wiesen sogar signifikant negative Zusammenhänge mit einzelnen hochchlorierten, v.a. hexa- und heptachlorierten PCDD/F-Homologen auf. Das bedeutet, daß offenbar die Standorte mit geringeren Gehalten an TCDD und TCDF gleichzeitig jene sind, die bei den hochchlorierten zu den vergleichsweise höherbelasteten zählen. Dieses Ergebnis ist einigermaßen überraschend und läßt eine gute Trennung der Standorte in Gruppen mit markant unterschiedlichen PCDD/F-Mustern erwarten (Kap 3.1.4.2). Es fügt sich allerdings gut in das in Kapitel 3.1.4.2 dargestellte Bild der Belastungssituation anhand des Vergleichs der relativen PCDD/F-Homologenmuster in den Fichtennadeln. Um die Bedeutung dieses Ergebnisses besser zu verdeutlichen, wurden weiterführende statistische Berechnungen durchgeführt.

In einem ersten Schritt wurden die Homologen-Konzentrationen der TCDD, TCDF und PeCDF („Niedrigchlorierte PCDD/F“) je Standort sowie jene der hexa- bis oktachlorierten PCDD/F („Hochchlorierte PCDD/F“) addiert. PeCDD, das aufgrund der Korrelationsanalysen eine Zwischenstellung zwischen den beiden Gruppen einnimmt, wurde bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt. Anschließend wurde das Verhältnis „Hochchlorierte“ zu „Nied-

rigchlorierte“ berechnet. Die Standorte wurden nach der Höhe der Verhältniszahlen <10 und >10 zwei Gruppen zugeordnet. In Abbildung 3.1.11 ist ersichtlich, daß diese Trennzahl in eine Gruppe trennt, die relativ hohe Verhältniszahlen aufweist (ein Drittel der Standorte), und in eine, die Verhältniszahlen nahe um 2 aufweist (zwei Drittel der Standorte). Für diese Gruppen wurde statistisch geprüft, ob sie sich hinsichtlich der PCDD/F-Belastung und des Verhältnisses PCDD zu PCDF signifikant unterscheiden.

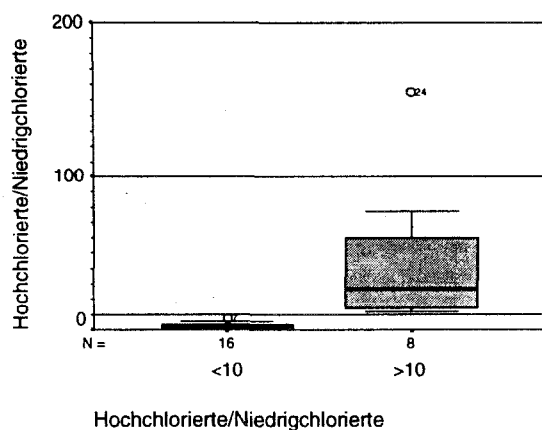


Abb. 3.1.11: Boxplots zum Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in Fichtennadeln getrennt nach den Standortgruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10

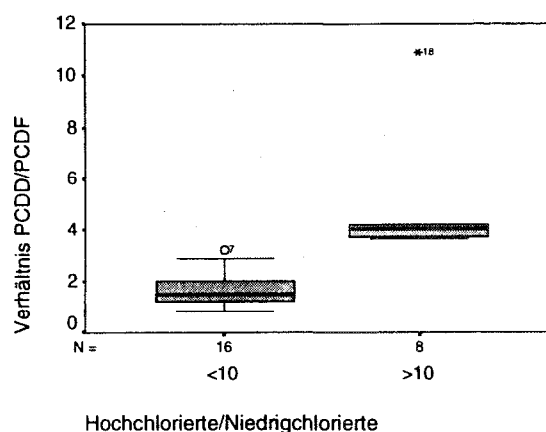


Abb. 3.1.12: Boxplots zum Verhältnis PCDD/PCDF in Fichtennadeln getrennt nach den Standortgruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10

Die Ergebnisse zeigten, daß Standorte mit höheren Konzentrationen von hochchlorierten und niedrigen Konzentrationen von niedrigchlorierten PCDD/F signifikant höhere Anteile von Dioxinen als Furanen in den Nadeln haben (Abb. 3.1.12). Untersuchungen von REISCHL et al. (1989a) wiesen bereits daraufhin, daß in Fichtennadeln von Reinluftgebieten das Verhältnis PCDD zu PCDF höher ist als bei jenen aus Emissionsräumen. EITZER & HITES (1989b) sowie TYSKLIND et al. (1993) konnten zeigen, daß in der Luft im Laufe des atmosphärischen Transports von den PCDD/F-Quellen das Verhältnis Dioxine zu Furane zugunsten der Dioxine und das Verhältnis hochchlorierte zu niedrigchlorierte zugunsten der hochchlorierten PCDD/F zunimmt. HAGENMAIER et al. (1995b) legten dar, daß es durch die selektive Auswaschung des partikulären PCDD/F-Anteils mit dem Regen im Laufe des atmosphärischen Transports zu einer Abreicherung niedrigchlorierter PCDD/F in der Atmosphäre kommt. Umgelegt auf die Ergebnisse dieser Untersuchung deutet dies daraufhin, daß die Fichtennadeln der Standorte mit den errechneten Verhältniszahlen >10 während der Vegetationsperiode 1993 durch „ältere“ bzw. weiter transportierte Luftmassen belastet wurden als jene mit Verhältniszahlen <10 . Verhältniszahlen >10 hatten die Standorte 13, 14, 15, 18, 19, 22, 23 und 24, während in der anderen Gruppe sich in erster Linie die Standorte finden, die anhand der Clusteranalyse zur Einteilung in Gruppen ähnlicher PCDD/F-Homologenmuster den Clustern 2 und 3 zugewiesen wurden (vgl. Abb. 3.1.16, 3.1.25, Kap. 3.1.4.2.1).

Für dieses Ergebnis spricht weiters, daß die Gruppe „ >10 “ lagemäßig signifikant höher liegt als die Gruppe der Standorte mit einem Verhältnis <10 (Abb. 3.1.13). Es handelt sich dabei um nahezu alle hochgelegenen alpinen Standorte der Untersuchung. EITZER & HITES (1989a) fanden, daß mit abnehmender Lufttemperatur der Anteil niedrigchlorierter PCDD/F in der Gasphase gegenüber den partikulär gebundenen in der Atmosphäre ebenfalls abnimmt. Die hochchlorierten PCDD/F sind in der Atmosphäre - auch bei höheren Temperatu-

ren - v.a. in der Partikelphase gebunden. Da Fichtennadeln fettlösliche organische Verbindungen v.a. aus der Gasphase akkumulieren (UMLAUF et al. 1994a, 1994c), wäre zu erwarten, daß mit zunehmender Seehöhe und damit abnehmender Temperatur das Verhältnis hochchlorierte PCDD/F zu niedrigchlorierten PCDD/F in den Fichtennadeln zunimmt. Aufgrund dominanter Anteile von hochchlorierten PCDD und niedrigchlorierten PCDF im Atmosphärenmuster von Hintergrundgebieten müßte dadurch auch das Verhältnis Dioxine zu Furane mit zunehmender Seehöhe in den Fichtennadeln höher liegen. Das oben dargestellte Ergebnis höherer Verhältniszahlen auf Standorten großer Seehöhen könnte daher auch ausschließlich mit der temperaturabhängigen Gasphasen/Partikelverteilung erklärt werden. Dann allerdings wäre zu erwarten, daß höhergelegene Standorte tendenziell geringere PCDD/F-Nadelkonzentrationen aufweisen, da dort aufgrund niedrigerer Temperaturen die PCDD/F überwiegend partikelgebunden in der Atmosphäre vorliegen als in tieferen Lagen, Fichtennadeln diese Substanzen jedoch in erster Linie aus der Gasphase akkumulieren. Es trifft jedoch genau das Gegenteil zu.

Die Fichtennadeln dieser Gruppe hochgelegener alpiner Standorte mit Verhältniszahlen >10 wiesen signifikant höhere PCDD/F-Konzentrationen auf als die Gruppe der übrigen Standorte (Abb. 3.1.14). Eine signifikant höhere Belastung für die Gruppe dieser Standorte ergibt sich sogar für die PCDD/F-Konzentrationen in toxischen Äquivalenten, allerdings nur dann, wenn man den in Abbildung 3.1.15 erkennbaren und in Kapitel 3.1.2 näher beschriebenen Ausreißer Standort 8 in den Mann-Whitney-Test nicht miteinbezieht. In den Abbildungen 3.1.14 und 3.1.15 ist außerdem der Sonderstatus der Standorte 8 und 18 gut ersichtlich, auf die in den Kapiteln 3.1.2 und 3.1.4.2.1 näher eingegangen wurde.

Diese Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Konzentrationen und PCDD/F-Relationen in Fichtennadeln österreichischer Hintergrundstandorte, die die Vegetationsperiode 1993 repräsentieren, unterscheiden sich aufgrund der Seehöhe und der Distanz des Ferntransports von für die Belastung maßgeblichen Luftmassen. Fichtennadeln hochgelegener alpiner Hintergrundstandorte, die durch vergleichsweise weiter transportierte Luftmassen und damit weiter entfernte Quellen belastet werden, weisen verhältnismäßig mehr Dioxine als Furane und mehr hochchlorierte als niedrigchlorierte PCDD/F als die Gruppe der übrigen Standorte auf und sind insgesamt höher belastet als diese. Dieses Ergebnis verdeutlicht die besondere Bedeutung des Ferntransports für die Belastung österreichischer Hintergrundstandorte mit PCDD/F. Die Ergebnisse entlang eines Höhengradienten (Standorte 11-13) fügen sich gut in dieses Bild (vgl. Kap. 3.1.5.3).

Signifikante Unterschiede zwischen östlichen und westlichen Standorten, nördlichen und südlichen Standorten sowie zwischen den Großlandschaften hinsichtlich der Verhältniszahlen hochchlorierte/niedrigchlorierte PCDD/F in den Fichtennadeln konnten nicht nachgewiesen werden. Offenbar bestehen zwischen diesen Lagegruppen keine Unterschiede hinsichtlich der Distanz der belastungsmäßigen Herkunft.

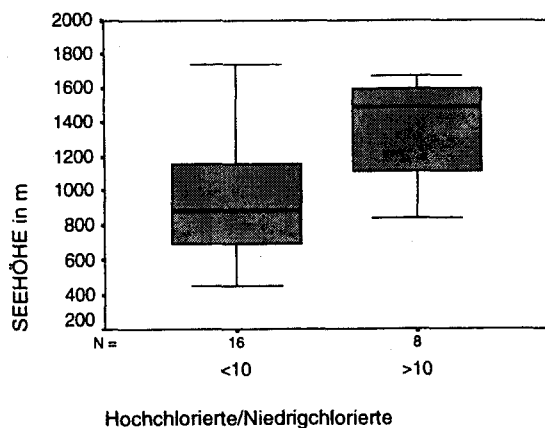


Abb. 3.1.13: Boxplots der Seehöhe der Standorte getrennt nach den Gruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10

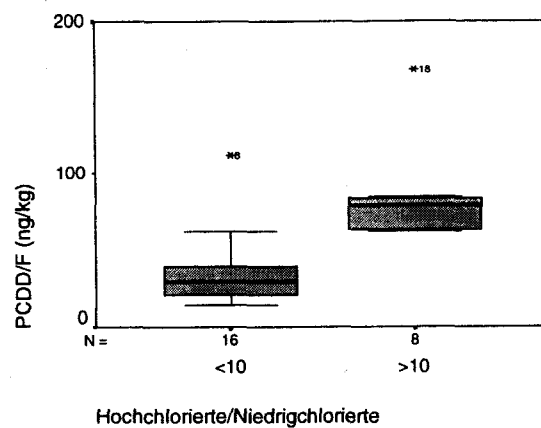


Abb. 3.1.14: Boxplots der PCDD/F in Fichtennadeln getrennt nach Standortgruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10

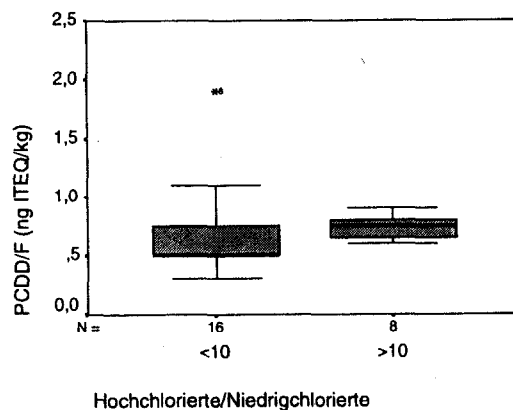


Abb. 3.1.15: Boxplots der PCDD/F in toxischen Äquivalenten in Fichtennadeln getrennt nach den Standortgruppen mit einem Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in den Fichtennadeln von <10 und >10

Es wird nochmals betont, daß die hier dargestellten Ergebnisse aus den Nadelgehalten als Indikator für die Atmosphärenkonzentration (v.a. die Gasphase) während einer Vegetationsperiode (also ohne Winter) angesehen werden können, jedoch keine Schlüsse auf die Gesamtbelastung eines Standortes (Deposition und Konzentration) zulassen. Für eine näherungsweise Bewertung hinsichtlich des Gesamteintrages sollten die Ergebnisse zum Auflagehumus herangezogen werden.

3.1.4.1.2 Auflagehumus

Im Auflagehumus traten zwischen den Konzentrationsrängen der einzelnen PCDD/F-Homologen, Kongeneren und Summenparameter nahezu ausnahmslos ausgeprägt positive, hochsignifikante Beziehungen auf. Höhere Konzentrationen zwischen den einzelnen PCDD/F im Auflagehumus gehen offenbar Hand in Hand. Dies weist weiters auf deutlich ge-

ringere Musterunterschiede zwischen den Standorten hin als bei den Fichtennadeln. Im nachfolgenden Kapitel 3.1.4.2 wird dies näher dargestellt. Wiederum waren jedoch die Korrelationen innerhalb der hochchlorierten Homologen und innerhalb der niedrigchlorierten Homologen deutlich stärker ausgeprägt als zwischen diesen. Auch zu den einzelnen PCDD/F-Summenparametern traten durchwegs hohe positive Korrelationen auf. Es wird beim Auflagehumus daher davon Abstand genommen, wie bei den Nadeln darzustellen, welche 2,3,7,8-substituierten PCDD/F oder Homologen die Summenbelastung eines Standorts am besten charakterisieren können.

Untersuchungen zur PCDD/F-Belastung von Böden bzw. Auflagehumus im Nahbereich von Emissionsquellen und in großer Distanz dazu zeigten - gleich wie bei Atmosphärenuntersuchungen, daß prinzipiell mit größerer Entfernung die hochchlorierten PCDD/F-Homologen gegenüber den niedrigchlorierten und die PCDD gegenüber den PCDF im relativen Muster dieser Medien zunehmen (vgl. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993, WEISS et al. 1993). Um eine grobe Einteilung der Hintergrundstandorte hinsichtlich der Distanz des für die Belastung des Auflagehumus relevanten Ferntransports durchführen zu können, wurden daher die gleichen Berechnungen, wie bei den Fichtennadeln beschrieben, durchgeführt.

Bei einer Mehrzahl der Standorte liegen die Verhältniszahlen Hochchlorierte zu Niedrigchlorierte und PCDD zu PCDF für den Auflagehumus niedriger als für die Nadeln (Abbildungen 3.1.16, 3.1.17). Gleiches läßt sich auch aus Ergebnissen von REISCHL et al. (1990a) errechnen. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als ausgehend von PCDD/F-Mustern für Gasphase und Partikel bzw. trockene und feuchte Deposition von Hintergrundsgebieten (vgl. HAGENMAIER 1995b) und der Vorstellung maßgeblicher Indikationsunterschiede der beiden Untersuchungsmedien eher das Gegenteil zu erwarten wäre. Der Auflagehumusgehalt sollte v.a. durch die Deposition, die Fichtennadelkonzentrationen jedoch in erster Linie durch die Atmosphärenkonzentration (v.a. die Gasphase) beeinflusst werden (UMLAUF et al. 1994c, SCHRODER et al. 1997).

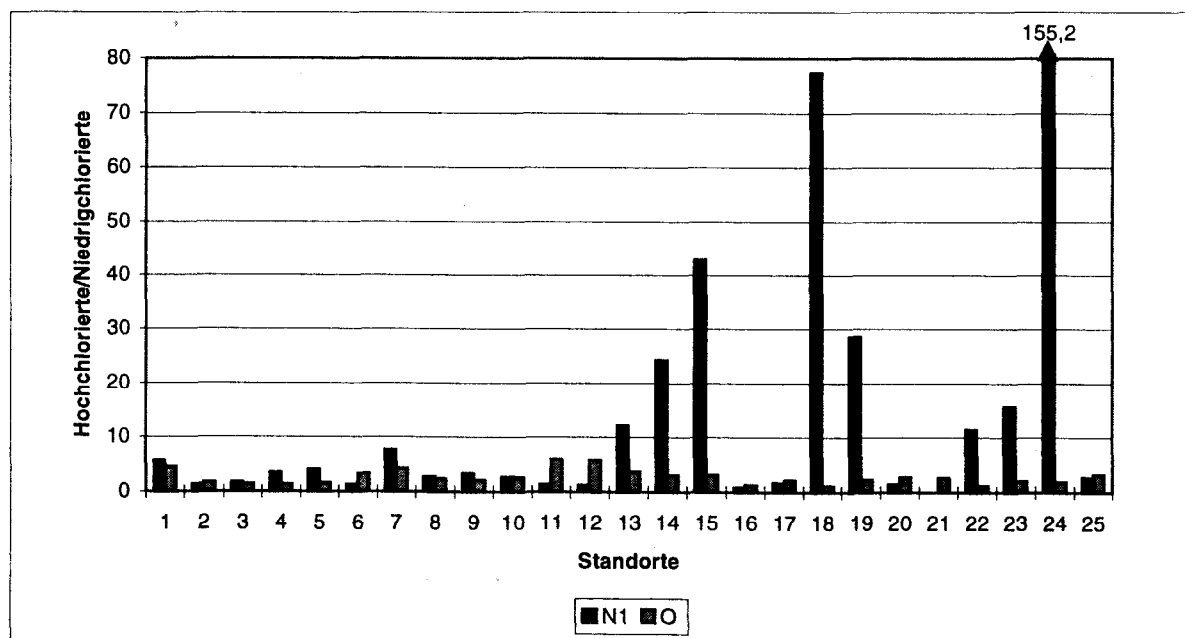


Abb. 3.1.16: Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte PCDD/F im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)

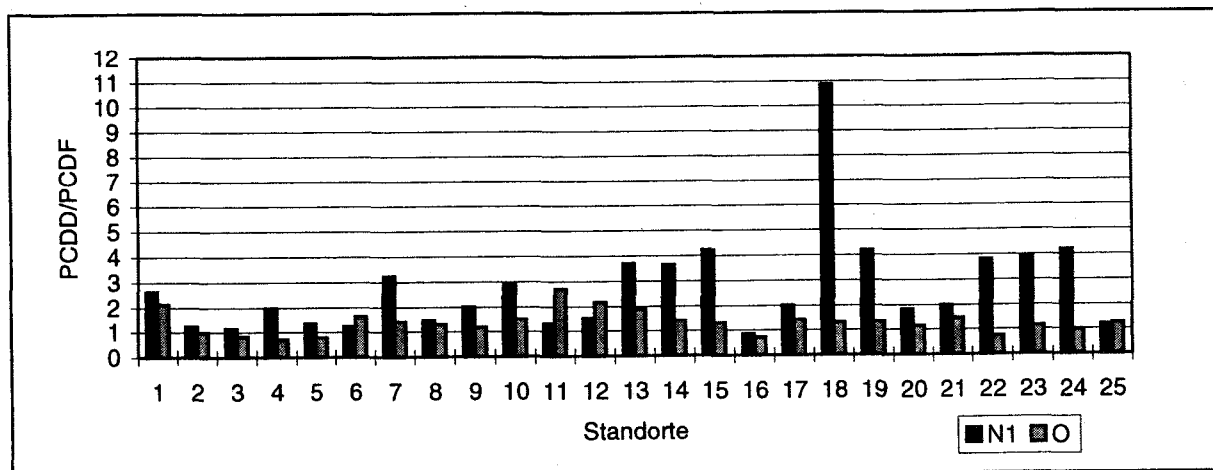
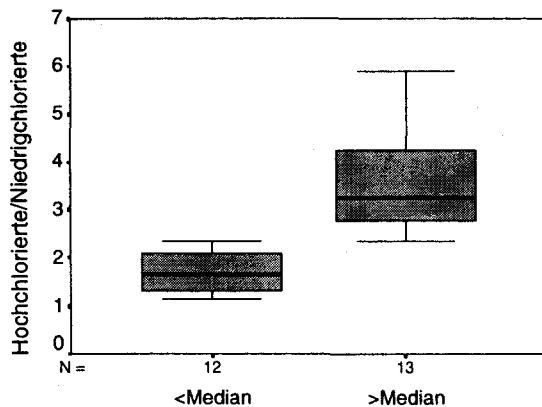


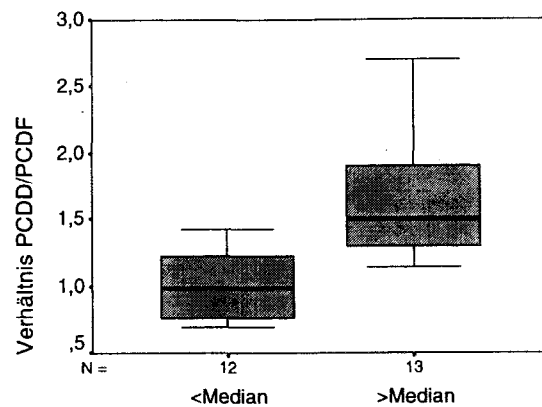
Abb. 3.1.17: Verhältnis PCDD zu PCDF im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)

Die gefundene Gegenläufigkeit zu den Erwartungen kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, könnte aber aufgrund der Mitbeeinflussung des Auflagehumusgehalts durch die Winterperiode (höherer Anteil partikelgebundener und damit deponierbarer niedrigchlorierter PCDD/F im Winter als während der Vegetationsperiode), aufgrund der unterschiedlichen, repräsentierten Zeitdauer und unterschiedlicher Aufnahme-, Bindungs-, Verlagerungs- und Umsetzungsbedingungen in den beiden Untersuchungsmedien zustande kommen. Eine wesentliche Rolle können auch die besonderen Depositionsbedingungen unter dem Kronendach des Waldes spielen. Das PCDD/F-Homologenmuster der Deposition unter Wald unterscheidet sich deutlich zu jenem von Freiflächen. Untersuchungen von HORSTMANN et al. (1995b) konnten zeigen, daß hinsichtlich der Deposition das Verhältnis tetrachlorierte Furane zu oktachlorierten Dioxinen im Wald deutlich höher ist als im Freiland. Es konnte auch festgestellt werden, daß die Deposition unter einem Fichtenwald einen höheren Anteil an Furanen hat als jene im Freiland bzw. unter Laubwald (HORSTMANN & McLACHLAN 1996). Die Ursachen dafür sind noch nicht bekannt. Dies läßt aber jedenfalls erwarten, daß das Verhältnis Dioxine zu Furane und Hochchlorierte zu Niedrigchlorierte im Waldboden deutlich geringer ist als auf benachbarten Böden von Freiflächen. Bodenuntersuchungen konnten dies generell bestätigen (WEISS & RISS 1992). Die besondere umweltrelevante Bedeutung dieser Ergebnisse liegt darin, daß die aufgrund der Kronenfilterung wie bei anderen Schadstoffen ohnehin schon generell erhöhte Deposition von PCDD/F in den Waldboden auch markant höhere Anteile an den als toxischer zu wertenden niedrigchlorierten PCDD/F aufweist als bei Freiflächen. Auch darin liegt eine wesentliche Ursache, daß Waldböden - wie aus zahlreichen Untersuchungen entnehmbar - höhere Konzentrationen bezogen auf toxische Äquivalente aufweisen als landwirtschaftlich genutzte Böden.

Weiters zeigten die oben angeführten Berechnungen, daß die Verhältniszahlen Hochchlorierte/Niedrigchlorierte in einem viel engeren Bereich schwanken als bei den Fichtennadeln. Es schien daher angebracht, für eine Einteilung des Auflagehumus in zwei Gruppen den Median als Trenngröße heranzuziehen (Abb. 3.1.18).



Hochchlorierte/Niedrigchlorierte



Hochchlorierte/Niedrigchlorierte

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

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

Die Ergebnisse der statistischen Tests zeigen wiederum, daß jene Gruppe mit den vergleichsweise höheren Anteilen hochchlorierter PCDD/F signifikant höhere Verhältniszahlen Dioxine zu Furane aufweist (Abb. 3.1.19). Hinsichtlich der PCDD/F-Gesamtbelastung und der Seehöhe unterscheiden sich diese beiden Gruppen von Standorten jedoch nicht signifikant voneinander. Signifikante Unterschiede zwischen östlichen und westlichen Standorten, nördlichen und südlichen Standorten sowie zwischen den Großlandschaften hinsichtlich der Verhältniszahlen hochchlorierte/niedrigchlorierte PCDD/F im Auflagehumus konnten nicht nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, daß Unterschiede zwischen diesen Lagegruppen hinsichtlich der distanzmäßigen Herkunft der PCDD/F-Konzentration nicht bestehen. Die in Kapitel 3.1.3 dargestellten Belastungsunterschiede im Auflagehumus zwischen einzelnen Großlandschaften bzw. zwischen nördlichen und südlichen Standorten sind unter diesem Blickwinkel zu sehen. Zusammenfassend können diese Ergebnisse als deutlicher Hinweis gewertet werden, daß für eine Verringerung von PCDD/F-Gesamteinträgen in einzelne, der untersuchten Hintergrundstandorte auch emissionsreduzierende Maßnahmen in Österreich erforderlich sind. Ein Indiz dafür sind all jene Standorte, die im Auflagehumus eine überdurchschnittliche PCDD/F-Belastung aufweisen, ein vergleichsweise niedriges Verhältnis hochchlorierte zu niedrigchlorierte PCDD/F bzw. Dioxine zu Furane und die nicht in unmittelbarer Grenznähe liegen. Hervorzuheben sind hier in erster Linie die Standorte 4, 16 und 18 (vgl. Abbildungen 3.1.16, 3.1.17, 3.1.6, 3.1.7). Auffällig ist beispielsweise, daß der Standort 4 im Böhmischem Massiv niedrigere Verhältniszahlen PCDD zu PCDF und Hochchlorierte zu Niedrigchlorierte aufweist als die nördlich davon, grenznah gelegenen Standorte 1, 2 und 3. Unter der Annahme, daß dieser Standort vornehmlich durch Luftmassen aus Tschechien mit PCDD/F belastet wurde, sollte dies aufgrund der größeren Distanz umgekehrt sein. Dies muß als Hinweis dafür gewertet werden, daß die Belastung des Auflagehumus dieses Standortes auch maßgebliche österreichische Quellen hat, während die ersten drei besonders aufgrund von grenzüberschreitendem Schadstofftransport belastet sein dürften (vgl. Lage in Abb. 3.1.6). Zu diesen gehört auch der höchstbelastete Standort 1 (Schöneben), der außerdem sehr hohe Verhältniszahlen Hochchlorierte zu Niedrigchlorierte aufweist, also vergleichsweise besonders weit entfernte Ursachen für seine außerordentlich hohe Belastung haben dürfte. Unter Heranziehung der Hauptwindrichtungen dürften die Quellen in nördlichen oder westlichen Nachbarländern liegen.

Insgesamt zeigt sich, daß die langfristige PCDD/F-Deposition repräsentiert durch den Auflagehumus und die Atmosphärenkonzentration während einer Vegetationsperiode repräsentiert durch den 1. Nadeljahrgang in nur wenigen Fällen ein homogenes Bild je Standort für die grobe Zuordnung zu den beiden ausgeschiedenen Ferntransport-Belastungstypen zeigen. Die Ursachen dafür könnten in den unterschiedlichen Indikationen (Atmosphärenkonzentration versus langfristiger Deposition) oder in der fehlenden Winterperiode für die Nadeln liegen. Schwierig ist die Gewichtung dieser teilweise unterschiedlichen Ergebnisse. Es ist mittlerweile gut dokumentiert, daß die PCDD/F-Belastung des Bodens und der Transfer vom Boden in die terrestrische Nahrungskette für die Gesamtbelastung von Mensch und Tier eine untergeordnete Rolle spielt. Die wesentliche Belastung erfolgt aus dem Transfer Luft - Pflanzen (KLEIN et al. 1995, DRESCHER-KADEN 1995). Aus diesem Blickwinkel und da die untersuchten Nadeln - ähnlich den landwirtschaftlichen Nutzpflanzen - eine Vegetationsperiode repräsentieren, wären für eine Ableitung von Maßnahmen zur Verringerung der PCDD/F-Exposition von Gliedern der menschlichen Nahrungskette die Ergebnisse zu den Fichtennadeln geeigneter. Die Ergebnisse zum Auflagehumus sind jedoch dann ein besserer Indikator, wenn langfristiger Bodenschutz im Vordergrund der Überlegungen steht.

3.1.4.2 Clusteranalysen und Mustervergleiche

Anhand einer Gegenüberstellung der mittleren PCDD/F-Homologenmuster im Auflagehumus und in den Fichtennadeln ist ersichtlich, daß die Fichtennadeln tendenziell höhere Anteile an HxCDD und HpCDD und der Auflagehumus höhere Anteile an Furanen aufweist (Abb. 3.1.20). Abgesehen von einzelnen Ausnahmen weisen standortsbezogen die Fichtennadeln ein höheres Verhältnis Dioxine zu Furane auf als der Auflagehumus. Dies wurde im vorhergehenden Kapitel bereits erörtert.

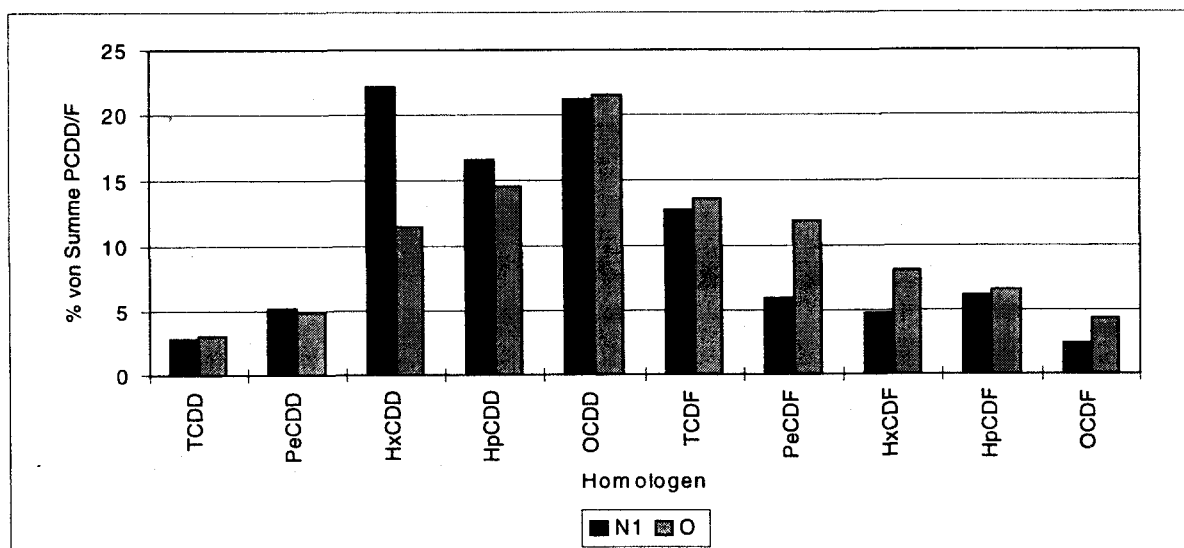


Abb. 3.1.20: Mittleres PCDD/F-Homologenmuster im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O), (relativ)

3.1.4.2.1 Fichtennadeln

Auffällig am mittleren PCDD/F-Homologenmuster in den Fichtennadeln ist der vergleichsweise zu bisherigen Angaben in der Literatur markant hohe Anteil an HxCDD (Abb. 3.1.20). Daß es sich dabei um keine standortsspezifische Besonderheit handelt, sondern dies meh-

rere Standorte betrifft, wird nachfolgend dargestellt. PCDD/F-Homologenmuster der Gasphase von Luft aus Ballungsräumen zeigten bei den PCDD ebenso einen markanten HxCDD-Anteil, allerdings vergleichsweise zu den Nadeln auch deutlich höhere Anteile an niedrigchlorierten PCDD/F und PCDF insgesamt (vgl. THANNER & MOCHE 1996). Unter Berücksichtigung der Angaben von HAGENMAIER et al. (1995b) über die Veränderung des PCDD/F-Musters im Lauf des atmosphärischen Transports entspricht das mittlere Homologenmuster der Fichtennadeln einem Gasphasenmuster, wie es von THANNER & MOCHE (1996) bei Messungen in österreichischen Ballungsräumen v.a. in den Sommermonaten gefunden wurde, allerdings „gealtert“ hinsichtlich der Anteile niedrigchlorierter PCDD/F. Im Lauf des atmosphärischen Transports nimmt - wie bereits dargelegt - der Anteil der niedrigchlorierten PCDD/F ab, jener von PCDD dadurch insgesamt zu.

Anhand der Clusteranalysen konnten mustermäßige Verwandtschaften bzw. Unterschiede zwischen einzelnen Standorten identifiziert werden. Abbildung 3.1.21 zeigt die mittleren Homologenmuster der Clusterlösung, die anhand der in Kapitel 2.6.1 angegebenen Kriterien herangezogen wurde: Bei Anwendung des „Average-Linkage-between-Groups“-Verfahrens wäre lediglich Standort 3 zu einem anderen Cluster zugeordnet worden als bei der hier dargestellten Lösung nach dem WARD-Verfahren. Anhand der zu den Gruppen zugehörigen F-Werte sind die Gruppen hinsichtlich des Musters in sich weitestgehend homogen. Lediglich Cluster 2 wies einen F-Wert über 1 auf (bei PeCDD), weist also bei dieser Homologengruppe stark streuende Anteilszahlen auf. Dies ist auch die einzige Homologe bei der sich die Anteilszahlen zwischen den Gruppen nicht signifikant unterscheiden. Aus diesem Grund sollten die PeCDD-Anteile nicht für eine Charakterisierung der einzelnen Cluster herangezogen werden.

Mittels Diskriminanzfunktionen lassen sich die einzelnen Cluster signifikant trennen. Die aus den ersten beiden Diskriminanzfunktionen resultierende Lage der Diskriminanzwerte der einzelnen Cluster bzw. der zugehörigen Standorte in zweidimensionaler Darstellung ist der Abbildung 3.1.22 entnehmbar. Daraus ist ersichtlich, daß es keine Überschneidungsbereiche der einzelnen Cluster gibt. Beide Diskriminanzfunktionen tragen signifikant zur Trennung der Gruppen bei, und bei Anwendung der Funktionen werden alle Standorte den aus der Clusteranalyse resultierenden Gruppen neuerlich zugeordnet. Dies ließ sich auch dann wiederholen, wenn einzelne Standorte zufällig aus den Clustern entfernt wurden, anschließend Diskriminanzfunktionen mit reduziertem Datensatz berechnet wurden und die entfernten Standorte mit Hilfe der resultierenden Funktionen Clustern neuerlich zugeordnet wurden. Diese Ergebnisse insgesamt zeigen, daß die ausgewählte Clusterlösung eine gute Wiedergabe der mustermäßigen Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten der einzelnen Standorte ist.

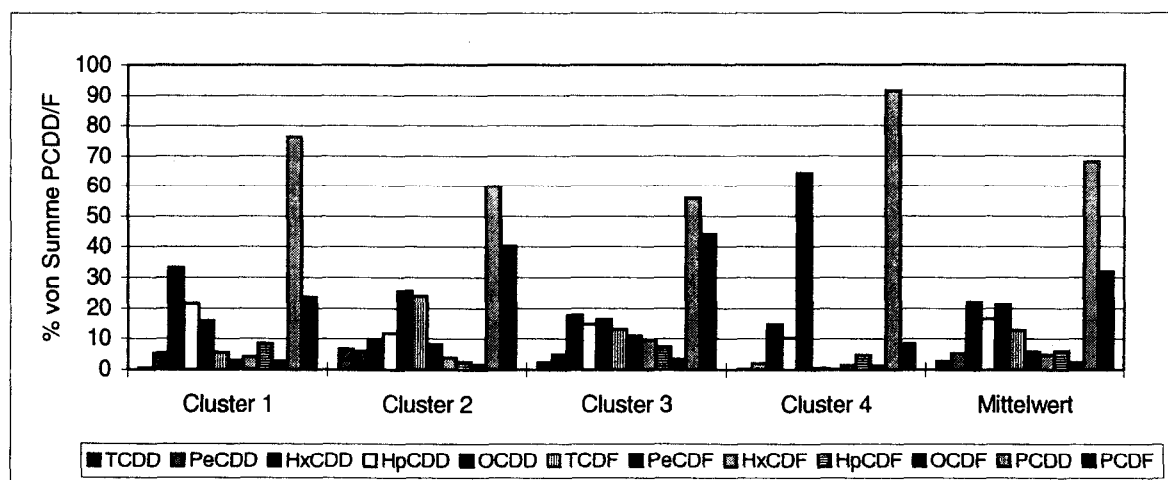


Abb. 3.1.21: Mittleres PCDD/F-Homologenmuster im 1. Nadeljahrgang der einzelnen Cluster und aller Standorte

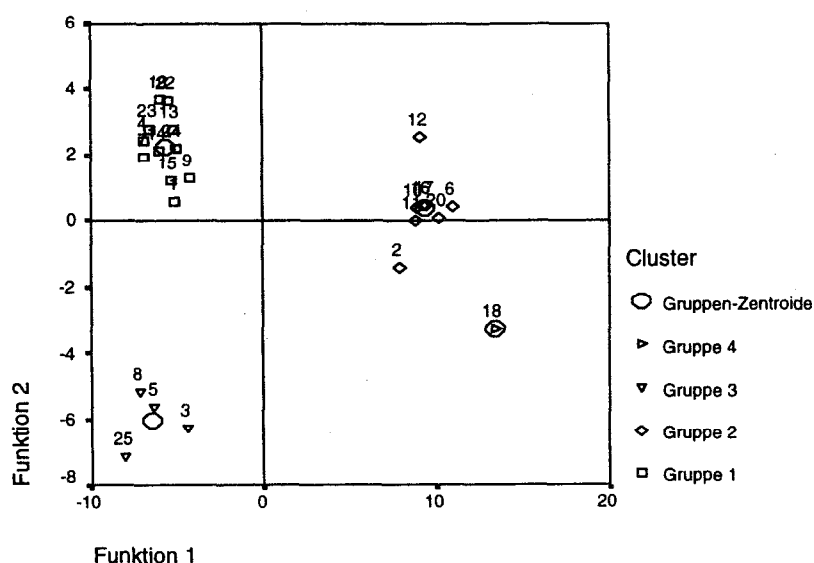


Abb. 3.1.22: Scatterplot zur Lage der Cluster von Standorten mit ähnlichem PCDD/F-Homologenmuster in den Fichtennadeln anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen

Die zu den Clustern zugehörigen T-Werte zeigen folgendes (vgl. Abb. 3.1.21): Cluster 1 (11 Standorte) ist durch vergleichsweise zu den anderen Clustern hohe Anteile an HxCDD und HpCDD charakterisiert. Das Homologenmuster der Gruppe 2 (8 Standorte) weist vergleichsweise höhere Anteile der tetrachlorierten PCDD/F (TCDD und TCDF) auf. Cluster 3 (4 Standorte) zeigt höhere Anteile von PeCDF, HxCDF und OCDF. Cluster 4, der nur aus einem Ausreißer innerhalb des Kollektivs besteht (Standort 18), weist einen dominanten Anteil an OCDD auf:

Das Muster dieses Standorts (Cluster 4) ist dem Homologenmuster ähnlich, wie es für die partikuläre Phase der Luft und von Regen in der Literatur angegeben wird (vgl. HAGENMAIER et al. 1995b). Demgegenüber ähnelt das Muster der Cluster 2 und 3 einem „Gesamtluftmuster“ von Hintergrundgebieten (Gasphase + Partikel), wobei Cluster 3 einem reinen Gasphasenmuster v.a. aufgrund höherer HxCDD- und geringerer OCDD-Anteile ähnlicher ist als Cluster 2. Der Dioxin-Teil des Clusters 1 ähnelt aufgrund eines dominanten HxCDD-Anteils dem Dioxin-Teil eines Gasphasen-Musters. Allerdings entspricht der Furan-Teil im Muster dieses Clusters eher dem Partikel- bzw. Depositionsmuster und ist grundsätzlich jenem von Cluster 4 ähnlich.

Untersuchungen von EITZER & HITES (1989a) konnten zeigen, daß in der Atmosphäre von Hintergrundgebieten innerhalb der Dioxine die Homologe HxCDD in der Gasphase eine dominante Rolle spielt. Daß bei Cluster 1 im Unterschied zu der zitierten Atmosphärenuntersuchung jedoch die Anteile der Furane (v.a. der niedrigchlorierten) in den Fichtennadeln deutlich niedriger als im Gasphasenmuster liegen, deutet auf ein vergleichsweise „gealtertes“ Muster und damit auf weiter fernverfrachtete Luftmassen als bei EITZER & HITES hin.

Auch hinsichtlich der PCDD/F-Nadelgehalte unterscheiden sich die einzelnen Cluster signifikant voneinander. Cluster 1 und Cluster 3, mit höherer Affinität zu einem Gasphasenmuster als Cluster 2, weisen signifikant höhere PCDD/F-Nadelgehalte auf als Cluster 2 („Gesamtluftmuster“). Dies ist insofern beachtenswert als besonders das Muster des Clusters 1, auf weiträumigere Belastungsursachen schließen läßt als jenes von Cluster 2, aber auch jenes von Cluster 3. Dafür spricht das im Kapitel 3.1.4.1.1 erörterte, vergleichsweise höhere Di-

oxin/Furan-Verhältnis und die geringeren Anteile niedrigchlorierter PCDD/F des Clusters 1 (Abb. 3.1.21).

In der Atmosphäre von Hintergrundgebieten ist die partikulär gebundene Konzentration von PCDD/F deutlich höher als jene der Gasphase. Teilt man die PCDD/F-Konzentration in jene der Dioxine und Furane so gilt dies um so mehr für die Dioxine, jedoch nicht für die Furane. Die PCDF liegen in der Gasphase in höherer Konzentration vor als in der Partikelfraktion (vgl. EITZER & HITES 1989a). Der Furan-Teil des Clusters 1 ist dem Partikelmuster ähnlich, die dominierenden Anteile am Gesamtgehalt werden durch den mustermäßig der Gasphase ähnlichen Dioxin-Teil bestimmt. Daraus ergibt sich, daß dieser Cluster geringere PCDD/F-Konzentrationen aufweisen sollte als die Cluster 2 und 3, die eine größere Ähnlichkeit zum „Gesamtluftmuster“ (Gasphase + Partikel) aufweisen als Cluster 1. Cluster 1 weist jedoch signifikant höhere Konzentrationen als Cluster 2 auf und etwa vergleichbar hohe wie Cluster 3 (Abb. 3.1.23). Dies läßt darauf schließen, daß die für die Fichtennadelkonzentrationen des Clusters 1 verantwortlichen Luftmassen deutlich stärker mit PCDD/F belastet waren als bei Cluster 2 und sogar Cluster 3.

Diese Ergebnisse sind insgesamt insofern relevant, als sie die besondere Bedeutung des Ferntransports für höhere PCDD/F-Belastungen der Fichtennadeln österreichischer Hintergrundwaldökosysteme unterstreichen und fügen sich gut in die in Kapitel 3.1.4.1.1 dargestellten Auswertungen.

Cluster 4, der bei diesen statistischen Berechnungen nicht mitberücksichtigt wurde, da er nur aus einem Standort besteht, wies vergleichsweise zu allen anderen Standorten den höchsten PCDD/F-Gehalt auf (Abb. 3.1.23). Die gehalts- und mustermäßige Besonderheit dieses Standorts beim Auflagehumus und bei den Fichtennadeln, die noch dazu aufgrund vollkommen divergierender Homologenmuster in den beiden Untersuchungsmedien in sich nicht konsistent ist, bedarf einer weiteren Klärung.

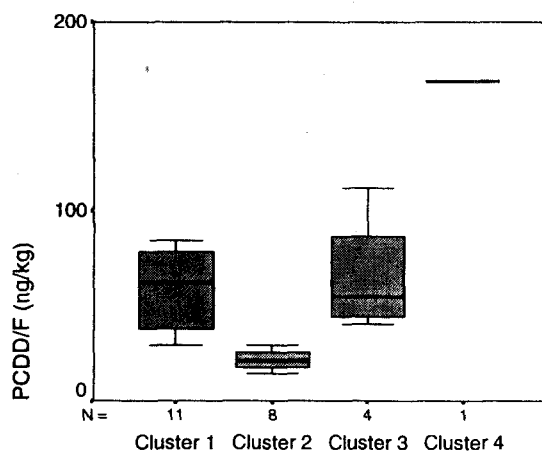


Abb. 3.1.23: Boxplots zu den PCDD/F in Fichtennadeln zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem PCDD/F-Homologenmuster

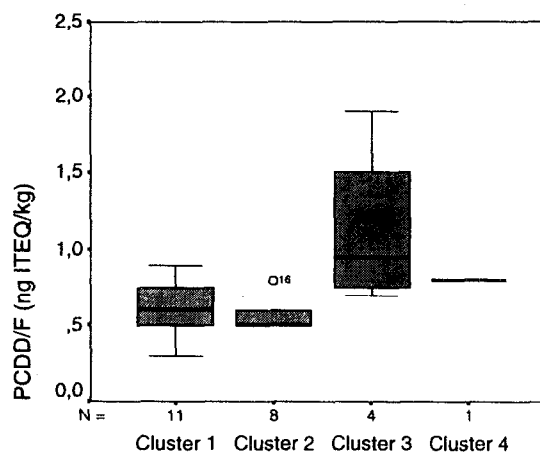


Abb. 3.1.24: Boxplots zu den PCDD/F in toxischen Äquivalenten in Fichtennadeln zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem PCDD/F-Homologenmuster

Bezogen auf toxische Äquivalente wies Cluster 3 signifikant höhere Gehalte auf als Cluster 1 und sogar Cluster 2, obwohl letzterer die höchsten Anteile der bei den toxischen Äquivalenten stark gewichteten TCDD und TCDF aufwies (Abbildungen 3.1.21, 3.1.24). Das ver-

gleichsweise zu den anderen Clustern niedrige Dioxin/Furan-Verhältnis weist eher auf weniger weit entfernte Ursachen für dessen Nadelgehalte hin. Anhand der Lage der Standorte 5 und 8 dieses Clusters wird deutlich, daß Maßnahmen im Land angebracht erscheinen, um deren PCDD/F-Belastung zu senken. Dies gilt um so mehr, als für die Bewertung einer PCDD/F-Belastung die Konzentration in toxischen Äquivalenten maßgeblich ist.

Die lagemäßige Darstellung der zu den Clustern zugehörigen Standorte zeigt, daß es keine geographische Bevorzugung für das Auftreten der charakterisierenden Muster gibt (Abb. 3.1.25).

Wenn man das Homologenmuster des aufgrund der späteren Probenahme bei den Fichtennadeln generell nicht berücksichtigten Standortes 21 in die Clusteranalyse miteinbezieht, wird dieser Standort dem Cluster 1 zugeordnet. Das Muster dieses Standorts ist also dem von Cluster 1 in Abbildung 3.1.21 ähnlich.

Ein weiteres Ergebnis, das zwar gerechnet wurde, aber an dieser Stelle der Übersicht wegen nicht dargestellt wird, soll der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Die Clusteranalyse für das 2,3,7,8-PCDD/F-Isomerenmuster ergab bei einer Vier-Cluster-Lösung die gleiche Standortzuteilung zu Gruppen wie die hier dargestellte Auswertung der Homologenmuster.

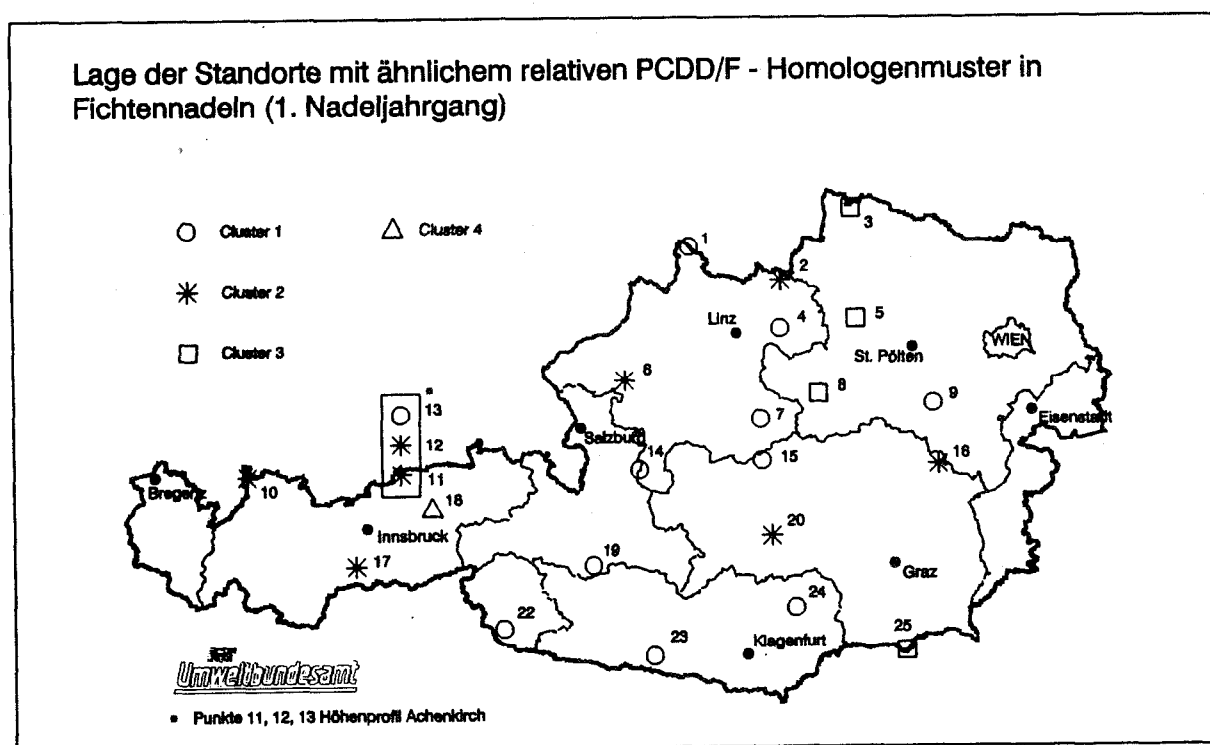


Abb. 3.1.25

3.1.4.2.2 Auflagehumus

Das mittlere PCDD/F-Homologenmuster des Auflagehumus aller Standorte ist grundsätzlich ähnlich jenem wie es für „Gesamtluft“ (Partikel + Gasphase) von Hintergrundgebieten aus der Literatur bekannt ist. Es entspricht diesem deutlich besser wie Depositionsmustern (trocken, naß) oder Mustern aus der Partikelphase der Luft, die geringere Anteile an niedrigchlorierten PCDD/F aufweisen (vgl. EITZER & HITES 1989b, HAGENMAIER 1995b). Dies den Erwartungen nicht unbedingt entsprechende Bild fügt sich jedoch gut in die in Untersuchungen gefundenen, mustermäßigen Besonderheiten der PCDD/F-Deposition unter dem Kronendach von Waldbeständen und wurde im vorhergehenden Kapitel diskutiert (vgl. HORSTMANN et al. 1995b, HORSTMANN & McLACHLAN 1996). Die Ursachen für diesen grundsätzlichen Unterschied zwischen Freifläche und Waldbestand hinsichtlich PCDD/F-Zusammensetzung der Deposition sowie des Bodens sind bisher unbekannt.

Mit Hilfe der Clusteranalyse wurden wiederum Standorte mit ähnlichem Homologenmuster zusammengefaßt. Abbildung 3.1.26 stellt die Muster der nach den in Kapitel 2.6.1 angegebenen Auswahlkriterien herangezogenen Vier-Gruppen-Lösung dar. Es ist ersichtlich, daß sich die einzelnen Gruppen weniger unterscheiden als bei den Fichtennadeln. Anhand der F-Werte zeigte sich, daß die Cluster in sich homogen sind. Die einzige Ausnahme bildet die Homologe OCDF in Cluster 3, die einen F-Wert knapp über 1 aufweist. Lediglich bei den Homologen HpCDF und OCDF gibt es keine signifikanten Gruppenunterschiede. Diese beiden Substanzgruppen sollten daher für eine Unterscheidung der gefundenen Musterunterschiede nicht herangezogen werden.

Mittels Diskriminanzanalyse wurden Diskriminanzfunktionen errechnet. Die anhand der ersten beiden, signifikant trennenden Funktionen errechneten Diskriminanzwerte und die Gruppenzentroide sind in Abbildung 3.1.27 dargestellt. Im Vergleich zu den Nadeln zeigt sich auch hier, daß die Gruppenunterschiede hinsichtlich des Homologenmusters kleiner sind. Trotzdem werden anhand der errechneten Funktionen die Standorte den aufgrund der Clusteranalyse ausgewiesenen Gruppen wiederum zugeordnet. Bei zufälligem Ausschluß einzelner Standorte aus der Diskriminanzanalyse und Gruppenzuordnung anhand der resultierenden Funktionen konnten diese ungruppierten Elemente wiederum der richtigen Gruppe zugewiesen werden. Trotz geringerer Gruppenunterschiede als bei den Nadeln ist die gefundene Clusterlösung eine gute Wiedergabe mustermäßiger Ähnlich- oder Unähnlichkeiten der Standorte.

Folgende Charakterisierung der Muster der einzelnen Cluster läßt sich anhand der T-Werte ableiten (vgl. Abb. 3.1.26): Cluster 1 (4 Standorte) weist innerhalb des Gesamtkollektivs erhöhte Anteile von HpCDD und OCDD und geringe Anteile der niedrigchlorierten PCDD/F auf. Demgegenüber weist Cluster 2 (6 Standorte) geringere Anteile an HpCDD und OCDD jedoch markant höhere Anteile an TCDF und PeCDF auf. Dies ist auch der einzige Cluster der insgesamt höhere Anteile an Furanen als an Dioxinen aufweist. Das Muster von Cluster 3, das die meisten Standorte (14) repräsentiert, stellt eine Übergangsform zwischen jenen von Cluster 1 und Cluster 2 dar. Dies ist neben der Musterdarstellung in Abbildung 3.1.26 auch im Scatterplot der Diskriminanzwerte gut ersichtlich (Abb. 3.1.27). Das Muster des Clusters 4 steht repräsentativ für jenes des Ausreißers Standort 18. Auffällig an dessen Muster sind insbesondere die hohen Anteile von TCDD und PeCDD.

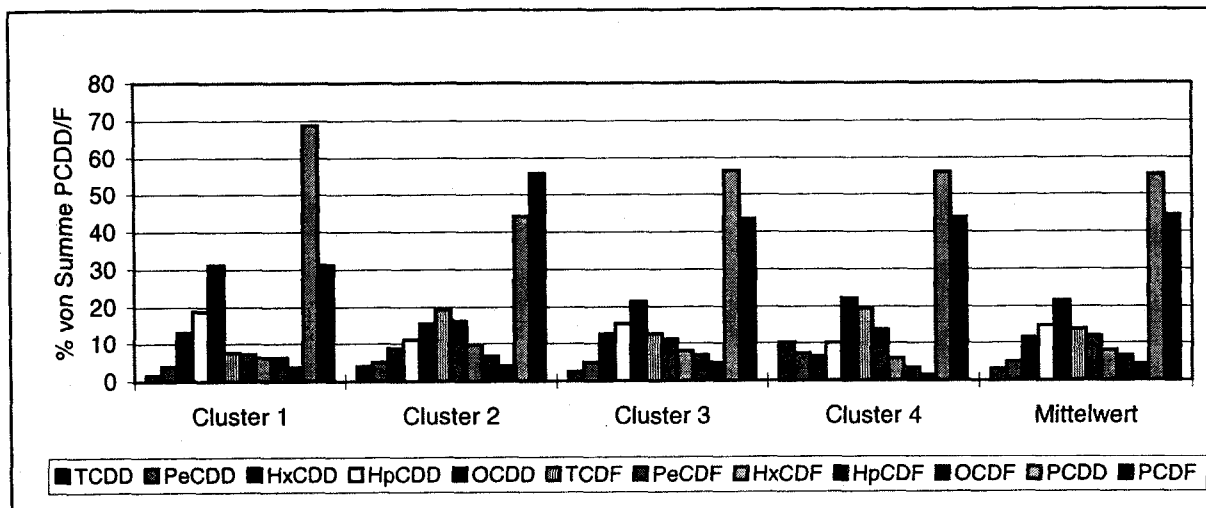


Abb. 3.1.26: Mittleres Homologenmuster im Auflagehumus der einzelnen Cluster und aller Standorte

Bei einem Vergleich mit in der Literatur dargestellten Homologen-Mustern weist Cluster 1 eine große Ähnlichkeit mit einem reinen Depositionsmuster auf (vgl. HAGENMAIER et al. 1995b). Das Muster dieses Clusters entspricht auch jenem nahezu vollständig, wie es für Böden von Hintergrundgebieten Baden-Württembergs angegeben wird (vgl. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993a). Das vergleichsweise hohe Verhältnis Dioxine/Furane deutet auf weiter entfernte Ursachen der Belastung hin als bei den anderen Clustern (Abb. 3.1.26). Bedenklich in diesem Zusammenhang ist, daß in diesem Cluster auch der bezogen auf Gesamtgehalt und toxische Äquivalente höchstbelastete Standort 1 enthalten ist (vgl. Abb. 3.1.28 und Abb. 3.1.6). Aufgrund der Lage dieses Standorts muß angenommen werden, daß grenzüberschreitende Luftschadstoff-Verfrachtung als Ursache für dessen Gehalt vorrangig in Betracht zu ziehen ist (vgl. auch Kap. 3.1.4.1.2).

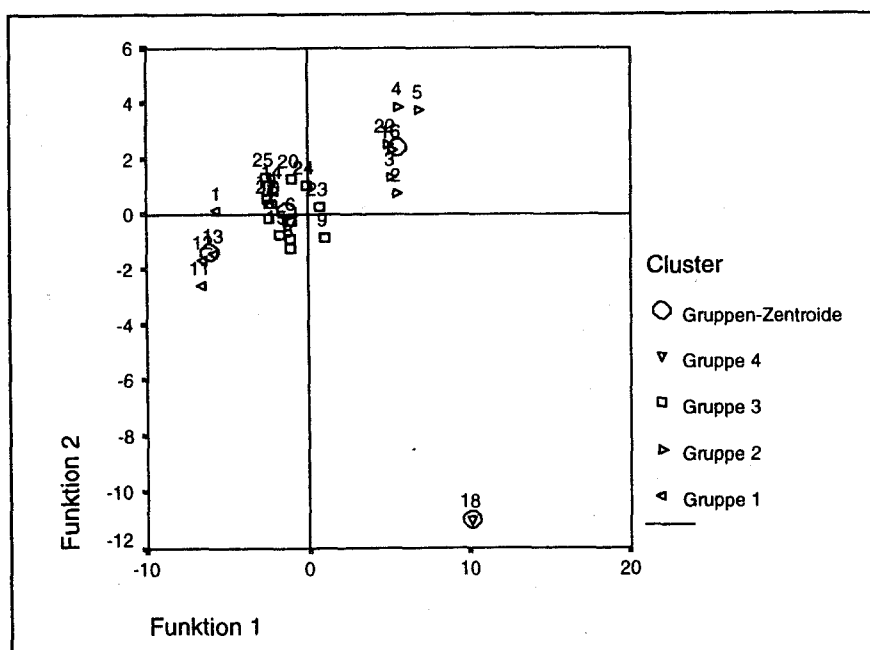


Abb. 3.1.27: Scatterplot zur Lage der Cluster von Standorten mit ähnlichem PCDD/F Homologenmuster im Auflagehumus anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen

Cluster 3 entspricht weitgehend einem Gesamtluftmuster (Gasphase + Partikel) von Hintergrundgebieten (Abb. 3.1.26, vgl. EITZER & HITES 1989a).

Demgegenüber weisen die erhöhten Anteile niedrigchlorierter Furane sowie Furane im Vergleich zu Dioxinen bei Cluster 2 auf vergleichsweise zu Cluster 1 und 3 weniger weit entfernte bzw. regionale Ursachen der Belastung von Standorten dieses Clusters hin (Abb. 3.1.26, vgl. WEISS et al. 1993). Aus Abbildung 3.1.28 ist ersichtlich, daß es sich dabei um die Standorte 2 bis 5 im Mühlviertel, um Standort 16 im Semmering-Gebiet und um Standort 22 in Osttirol handelt. V.a. bei den nicht im Grenzbereich zu den Nachbarländern liegenden Standorten 4, 5 und 16 dieses Clusters sind Maßnahmen in Österreich angebracht, um die PCDD/F-Belastung zu senken (vgl. auch Kap. 3.1.4.1.2). Dies gilt insbesondere auch deshalb, weil diese innerhalb des Gesamtkollektivs auch zu den höherbelasteten zählen (vgl. Abb. 3.1.6).

Eine Ausnahmesituation stellt wie bei den Fichtennadeln Standort 18 (Cluster 4) dar. Besonders die Prägung von dessen Muster durch vergleichsweise hohe Anteile niedrigchlorierter Dioxine aber auch Furane deutet auf maßgebliche regionale Belastungsursachen hin (Abb. 3.1.26, vgl. auch Kap. 3.1.4.1.2). Auch bei diesem Standort sind aufgrund der Lage sowie der vergleichsweise zum Gesamtkollektiv erhöhten Gehalte Maßnahmen im Land erforderlich, um die PCDD/F-Belastung zu senken.

Eine statistische Überprüfung, ob sich die einzelnen, aufgrund des Homologen-Musters separierten Gruppen hinsichtlich der PCDD/F-Gehalte und der Äquivalent-Konzentrationen unterscheiden, ergab keine signifikanten Unterschiede.

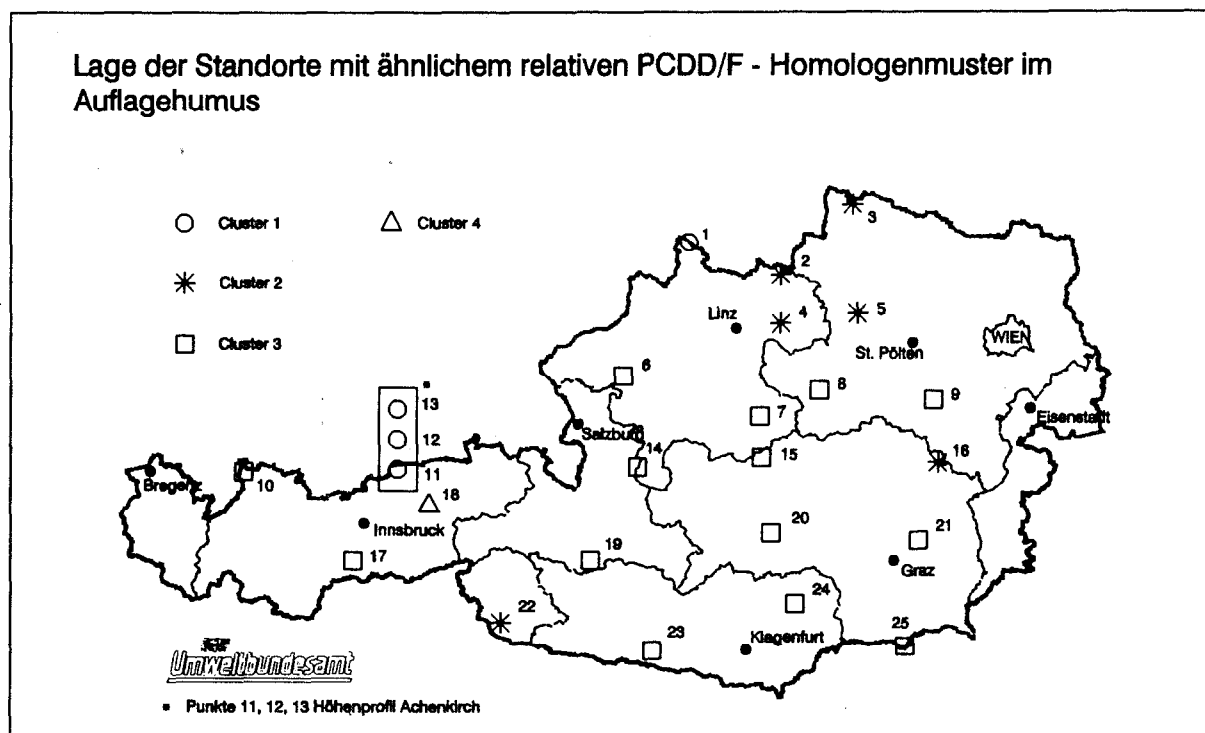


Abb. 3.1.28

3.1.5 Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)

3.1.5.1 Fichtennadeln

Alle Konzentrationsangaben (ng/kg, ng ITEQ/kg und pg/100 Nadeln) zeigen, daß von den drei Untersuchungsstandorten 11, 12 und 13 in Achenkirch der höchstgelegene Standort 13 in der Vegetationsperiode 1993 vergleichsweise höhere Gehalte aufwies (Abb. 3.1.29). Unter Berücksichtigung der unter Kap. 2.5.1 gemachten Angaben zum 100-Nadelgewicht weist dieses Ergebnis eindeutig auf eine vergleichsweise höhere PCDD/F-Belastung des Standortes 13 in 1650 m während dieses Zeitraumes hin. Dieses Ergebnis fügt sich gut in die Ausführungen des Kapitels 3.1.4.1 ein. Die Standorte 11 in 850 m und 12 in 1125 m Seehöhe wiesen ähnliche Nadelgehalte auf. Der PCDD/F-Gesamtgehalt lag, bezogen auf kg Trockensubstanz und 100 Nadeln, jeweils am Standort in mittlerer Höhenlage geringfügig über dem des Talstandortes, was auf eine höhere PCDD/F-Belastung dieses Standortes im Vergleich zum Standort 11 in 850 m für die Untersuchungsperiode hindeutet. Bezogen auf toxische Äquivalente wies jedoch unter Berücksichtigung der unter Kap. 2.5.1 gemachten Angaben der Standort 11 in Tallage höhere Gehalte auf als jener in mittlerer Höhenlage. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in den Nadeln des tiefstgelegenen Standortes 11 höhere Anteile niedrig chlorierter PCDD/F enthalten waren, die bei der Berechnung der toxischen Äquivalente mit einem höheren Faktor eingehen als höher chlorierte.

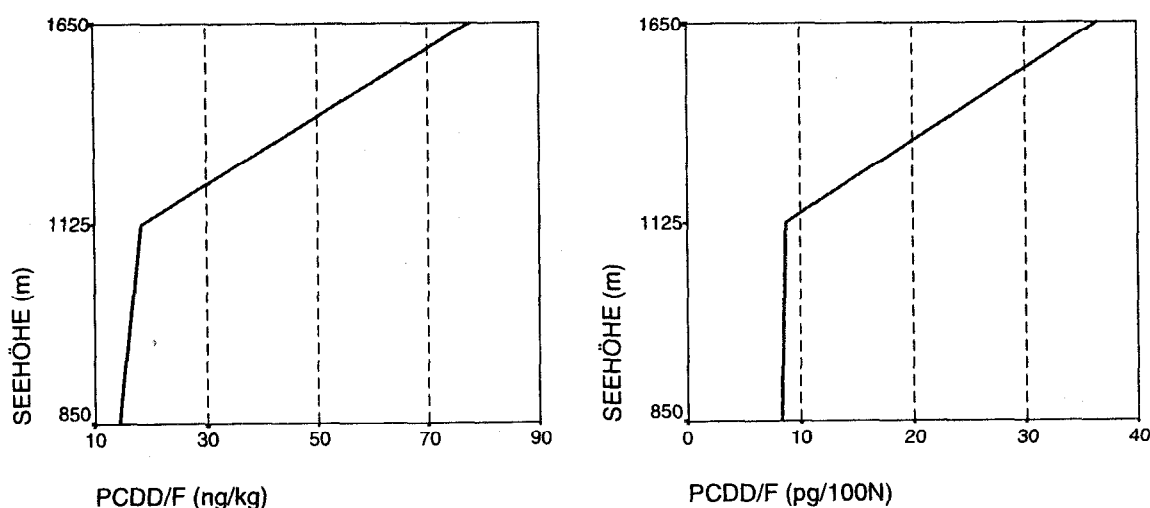


Abb. 3.1.29: PCDD/F in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) des Höhenprofils in Achenkirch

3.1.5.2 Auflagehumus

Der Auflagehumus des Standortes 12 in 1125 m wies die niedrigsten Gehalte, der höchstgelegene Standort die höchsten Gehalte auf (Abb. 3.1.30). Insgesamt gesehen liegen die Konzentrationen in der Größenordnung des Medians der insgesamt 25 österreichischen Hintergrund-Waldstandorte, wobei der Standort 13 auf 1650 m sowohl hinsichtlich der Gehalte in den Nadeln als auch im Auflagehumus deutlich über diesen Medianen liegt (Tab. 3.1.2, 3.1.4). Dieses Resultat zeigt sich sowohl bei der Summe der PCDD/F als auch für die in toxischen Äquivalenten angegebenen PCDD/F-Gehalte.

Vergleicht man die Masse an PCDD/F je ha, so zeigt sich, daß die Unterschiede, wie sie noch in den Konzentrationen auftraten, aufgrund der leicht unterschiedlichen Humusvorräte

je ha mit der höchsten Masse am Standort 12 in 1150 m Seehöhe weitgehend nivelliert werden (Abb. 3.1.30).

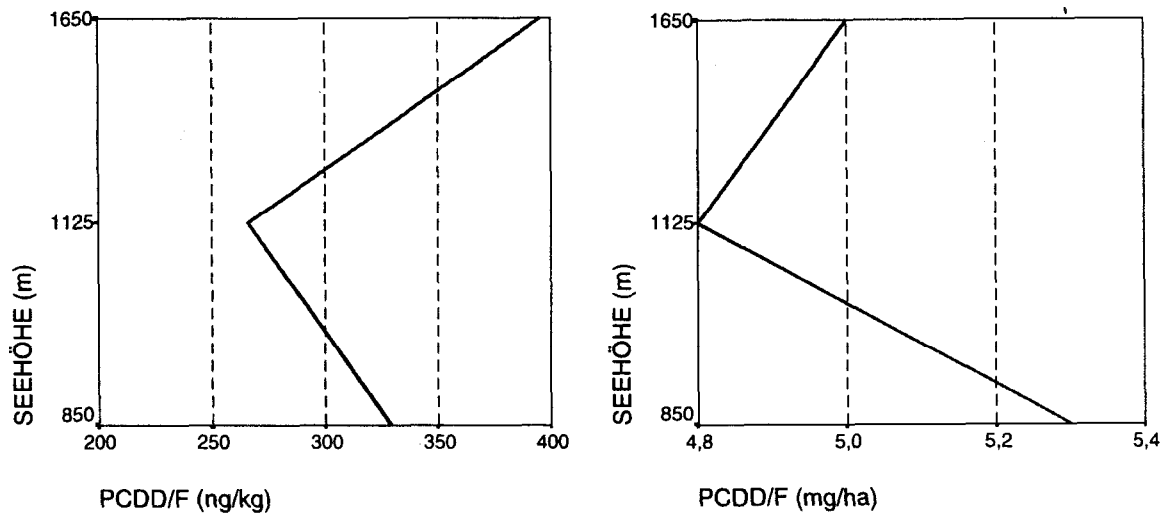


Abb. 3.1.30: PCDD/F im Auflagehumus des Höhenprofils in Achenkirch

3.1.5.3 PCDD/F-Homologenmuster

Bemerkenswerte Ergebnisse erbrachten die relativen PCDD/F-Homologenmuster der drei Standorte des Höhenprofils.

Die Nadeln in 850 und 1125 m Seehöhe (Standorte 11, 12) weisen ein ähnliches Muster auf, das besonders durch vergleichbare Anteile an OCDD und TCDF gekennzeichnet ist. Das Muster dieser beiden Standorte ist für ein Gesamtluftmuster (Gasphase + Partikel) industrieller Gebiete typisch (vgl. HAGENMAIER et al. 1995b). Ein von diesen beiden Standorten deutlich unterschiedliches Muster weist der Standort 13 in 1650 m Seehöhe auf. Der Anteil niedrigchlorierter Dioxine und Furane ist deutlich niedriger, jener von Hexa- bzw. Heptachlordioxinen und das Verhältnis Dioxine zu Furane deutlich höher als bei den darunterliegenden Standorten (Abb. 3.1.31).

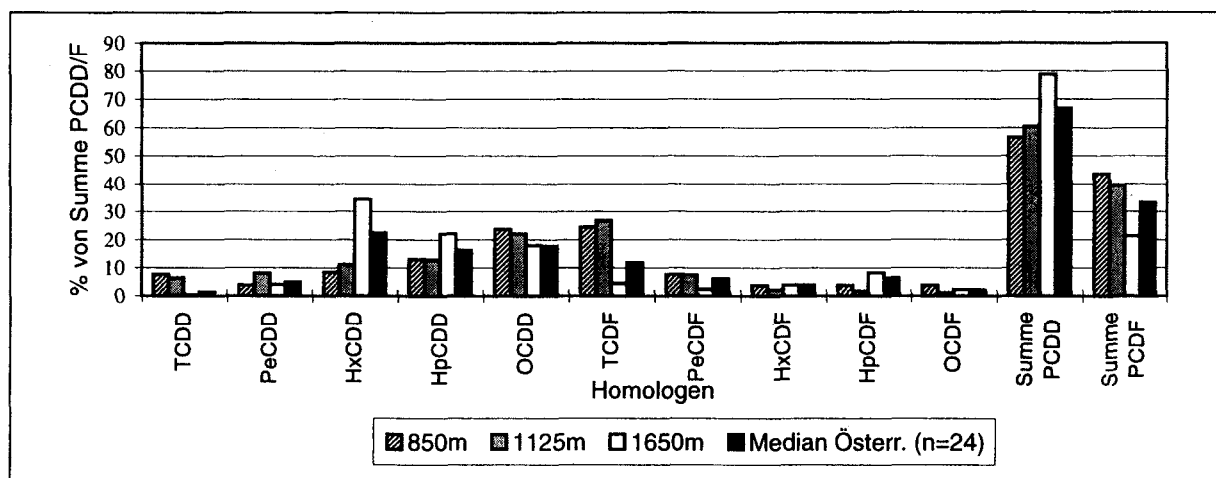


Abb. 3.1.31: PCDD/F-Homologenmuster in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) des Höhenprofils in Achenkirch

Dies weist auf eine unterschiedliche Herkunft der Schadstoffbelastung bzw. Eintragssituation des Standortes 13 für die Vegetationsperiode 1993 hin. Im Laufe des atmosphärischen Transports verschiebt sich mit zunehmender Entfernung von PCDD/F-Emittenten das Verhältnis Dioxine zu Furane zugunsten der Dioxine (vgl. TYSKLIND et al. 1993). Die Nadelanalysen der drei Standorte in Achenkirch lassen daher darauf schließen, daß der höchstgelegene Standort im Verlauf der Vegetationsperiode 1993 durch Luftmassen anderer Herkunft und/oder Zusammensetzung und bezüglich PCDD/F höher belastet wurde als die darunterliegenden Standorte. Die für dessen höhere Belastung verantwortlichen Luftmassen waren aufgrund des höheren PCDD/F-Verhältnisses vergleichsweise „älter“ und repräsentieren daher eine weiträumigere Verfrachtung im Vergleich zu jenen, die für die PCDD/F-Belastung der Fichtennadeln in 850 m und 1125 m verantwortlich waren. Dieses Ergebnis von Standorten entlang eines Höhenprofils bestätigt die diesbezüglichen Angaben in Kapitel 3.1.4.1.

Unter Berücksichtigung der bei Luftimmissionsmessungen gefundenen Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen von PCDD/F und anderen Luftschadstoffen wie beispielsweise SO_2 und NO_2 (vgl. TYSKLIND et al. 1993, THANNER & MOCHE 1994) und einer weitgehenden Identität zwischen Regionen höherer Emissionen von PCDD/F und jenen von „klassischen Luftschadstoffen“ kann dieses Ergebnis auch in einem weiteren Kontext gesehen werden.

Der Auflagehumus der drei Achenkirch-Standorte weist ein von den Nadeln abweichendes Muster mit deutlich geringeren Anteilen tetrachlorierter PCDD/F auf (vgl. Abb. 3.1.31 mit Abb. 3.1.32). Alle drei Standorte waren ähnlich und repräsentieren ein typisches Muster wie es in Böden von Hintergrundgebieten auftritt (Abb. 3.1.32, vgl. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993a). Die gefundenen Muster im Auflagehumus weisen zudem eine große Ähnlichkeit zu jenen auf, wie sie von der Partikelphase der Luft und der trockenen sowie nassen Deposition in der Literatur genannt werden (vgl. HAGENMAIER et al. 1995b). Innerhalb aller untersuchten Standorte weisen jene drei von Achenkirch (Standorte 11, 12, 13) vergleichsweise sehr hohe Verhältniszahlen PCDD zu PCDF und hochchlorierte zu niedrigchlorierte PCDD/F im Auflagehumus auf (Abb. 3.1.16, 3.1.17, Kap. 3.1.4.1.2). Dieses Ergebnis spricht für eine vergleichsweise weiträumigere Herkunft der für den PCDD/F-Gesamteintrag während der letzten Jahre verantwortlichen Luftmassen.

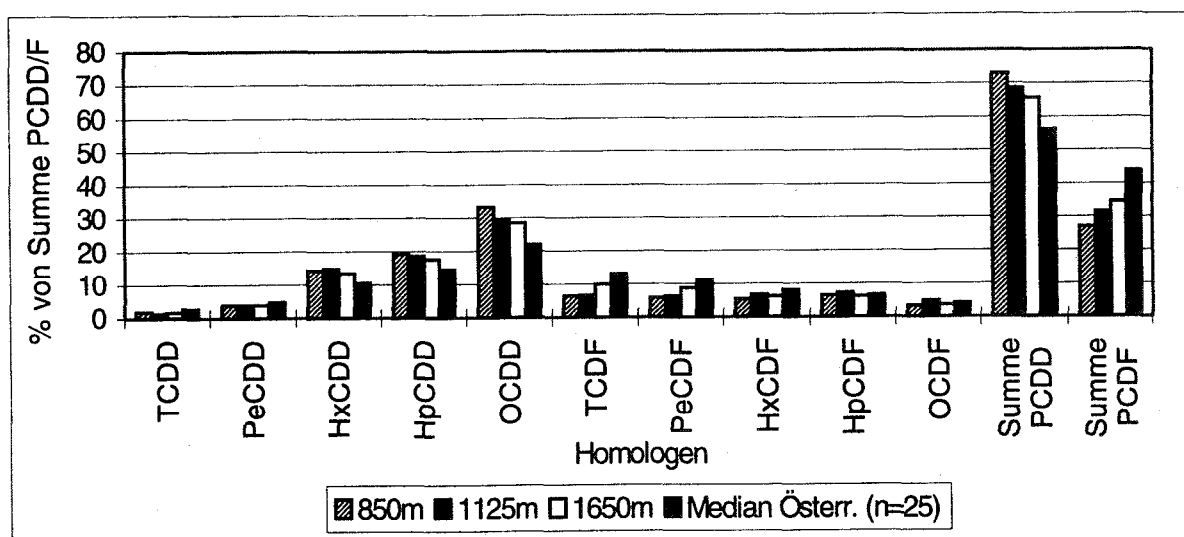


Abb. 3.1.32: PCDD/F-Homologenmuster im Auflagehumus des Höhenprofils Achenkirch

Weiters zeigt sich in Achenkirch, daß diese Relationszahlen für den Auflagehumus mit der Seehöhe nicht zunehmen, sondern gegenläufig zu jenen für die Fichtennadeln sogar abnehmen (Abb. 3.1.16, 3.1.17, Kap. 3.1.4.1.2). In Kapitel 3.1.4.1.2 wurde dargelegt, daß im Unterschied zu den Fichtennadeln beim Auflagehumus die Gruppe mit größeren Verhältniszahlen lagemäßig nicht signifikant höher liegt. Die Ursachen für diese in Achenkirch mit zunehmender Seehöhe gegenläufige Entwicklung der Verhältniszahlen in den beiden Untersuchungsmedien und ob entlang von Höhengradienten dies generell der Fall ist, kann aufgrund der Erstmaligkeit der Untersuchung eines Höhenprofils an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Folgende Ergebnisse aus anderen Untersuchungen könnten jedoch damit in Zusammenhang stehen: Mit abnehmender Lufttemperatur sinkt der Anteil niedrigchlorierter PCDD/F in der Gasphase gegenüber jenem der partikulär gebundenen in der Atmosphäre. Die hochchlorierten PCDD/F sind in der Atmosphäre - auch bei höheren Temperaturen - v.a. in der Partikelphase gebunden (EITZER & HITES 1989a). Da Fichtennadeln fettlösliche organische Verbindungen v.a. aus der Gasphase akkumulieren (UMLAUF et al. 1994a, 1994c), wäre zu erwarten, daß mit zunehmender Seehöhe und damit abnehmender Temperatur das Verhältnis hochchlorierte PCDD/F zu niedrigchlorierten PCDD/F in den Fichtennadeln zunimmt. Aufgrund dominanter Anteile von hochchlorierten PCDD und niedrigchlorierten PCDF im Atmosphärenmuster von Hintergrundgebieten müßte dadurch auch das Verhältnis Dioxine zu Furane mit zunehmender Seehöhe in den Fichtennadeln zunehmen. Letzteres wurde für die Fichtennadeln des Höhenprofils Achenkirch auch tatsächlich gefunden (Abb. 3.1.17, Kap. 3.1.4.1.2). Die starke Zunahme des Verhältnisses PCDD zu PCDF am höchstgelegenen Standort sowie die Tatsache, daß das Verhältnis Hochchlorierte/Niedrigchlorierte nicht kontinuierlich mit der Seehöhe zunimmt, sondern am mittleren Standort 12 am niedrigsten und am höchstgelegenen Standort 13 deutlich höher als bei den beiden anderen ist, weist jedoch - wie bereits dargelegt - auf unterschiedliche Belastungsursachen für den repräsentierten Untersuchungszeitraum hin (vgl. Abb. 3.1.16, Kap. 3.1.4.1.2).

Durch Regen wird selektiv der partikulär gebundene PCDD/F-Anteil der Atmosphäre ausgewaschen (HAGENMAIER 1995b). Daneben ist für den Eintrag und damit für die Konzentrationen im Auflagehumus partikuläre und nasse Deposition von PCDD/F maßgeblich (vgl. EITZER & HITES 1989b, SCHRÖDER et al. 1997). Aufgrund der oben dargelegten, temperaturabhängigen Gasphasen/Partikelverteilung müßte dies bedeuten, daß unter der Voraussetzung gleicher Gesamtbelastungssituation der für den Eintrag verantwortlichen Atmosphäre und gleichen für die PCDD/F-Speicherung relevanten Bodenbedingungen die Verhältnisse Hochchlorierte/Niedrigchlorierte und Dioxine/Furane mit zunehmender Seehöhe im Auflagehumus kontinuierlich abnehmen, die Konzentrationen (absolut und in toxischen Äquivalenten) jedoch zunehmen. Die Ergebnisse für den Auflagehumus des Höhenprofils Achenkirch entsprechen diesen Vorstellungen hinsichtlich der Verhältniszahlen vollständig, hinsichtlich der PCDD/F-Konzentrationen in ng/kg jedoch nur insofern, als diese vom mittleren Standort zum höchstgelegenen zunimmt und dort vergleichsweise höher ist als an den beiden darunterliegenden (Abb. 3.1.16, 3.1.17, 3.1.30).

Diese Darlegungen und Ergebnisse sind - besonders für ein Gebirgsland wie Österreich - von grundsätzlicher umweltpolitischer Bedeutung, da die niedrigchlorierten PCDD/F toxischer sind als die hochchlorierten. Gleiche atmosphärische PCDD/F-Belastungssituation und gleiche Bodenbedingungen lassen höhere PCDD/F-Bodenkonzentrationen in höheren Lagen mit höheren Anteilen besonders toxischer PCDD/F erwarten. Daß zusätzlich auch die absoluten Nadelkonzentrationen des Standorts Achenkirch (bzw. auch jene des Gesamtkollektivs) in größeren Seehöhen höher lagen, weist auf die grundsätzlich ungünstigen Voraussetzungen eines Gebirgslandes hinsichtlich des PCDD/F-Eintrages in die Landschaft hin. Auch für klassische Luftschadstoffe (Schwefel- und Stickstoffverbindungen) und Schwermetalle ist dies gut dokumentiert (vgl. FORSTLICHE BUNDESVERSUCHANSTALT 1992, KOVAR & PUXBAUM 1992).

3.1.6 PCDD/F in einzelnen Nadeljährgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

Die Zusammenstellung der Gehalte der ersten drei Nadeljährgänge der fünf umfangreicher untersuchten Standorte zeigt, daß die PCDD/F-Konzentrationen nicht durchwegs mit dem Nadelalter zunehmen. Am Standort 23 beispielsweise nehmen sie sogar mit dem Alter ab (Abb. 3.1.33). Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen von GAGGI & BACCI (1985), REISCHL (1988) und RISS et al. (1990), die Zunahmen der Gehalte mit dem Nadelalter fanden, paßt jedoch gut zu Ergebnissen von RISS et al. (1993) und KOLIC et al. (1996). Die Ursachen für diese teilweise Gegenläufigkeit vorliegender Daten kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Sie zeigt jedoch, daß - ausgehend von bisherigen Modellvorstellungen einer generellen, tendenziell fortschreitenden Akkumulation von lipophilen organischen Verbindungen mit dem Nadelalter - die PCDD/F-Nadelgehalte unterschiedlicher Nadeljährgänge von im Freiland wachsenden Fichten aufgrund bisher unbekannter Ursachen diesem Bild nicht immer entsprechen.

Auffällig ist auch der PCDD/F-Gehaltsverlauf in den einzelnen Nadeljährgängen von Standort 18. Während die PCDD/F-Konzentration im 1. Nadeljahrgang vergleichsweise deutlich erhöht ist, was in den vorhergehenden Kapiteln näher erläutert wurde, sind dies die Gehalte der Jahrgänge 2 und 3 nicht (Abb. 3.1.33). Einen ähnlichen Gehaltsverlauf zeigten auch die PAH bei diesem Standort, alle anderen Substanzen jedoch nicht (vgl. Kap. 3.7.6, Abb. 3.7.21). Diese Gemeinsamkeit könnte daher mit gleichen Ursachen in Verbindung zu bringen sein. Sollte dies auf höhere Immissionen während des Jahres 1993 zurückzuführen sein, dann ist jedoch wiederum nicht verständlich, warum v.a. die Gehalte des 2. Nadeljahrgangs derart niedrig sind, da sie ja während dieser Periode ebenso exponiert waren. Diesbezüglich besteht genereller Untersuchungsbedarf.

Folgende Ursachen könnten mit einer Abnahme der Gehalte mit dem Nadelalter in Zusammenhang stehen. Der Gehalt kutikulärer Lipide nimmt mit dem Nadelalter ab. Die Abnahmen vom ersten zum zweiten Nadeljahrgang sind bei den Standorten 18 und 23 ausgeprägter als bei den anderen Standorten (Abb. 3.1.34). Aufgrund von Immissionsbelastungen, klimatischen, mechanischen sowie biotischen Einflußfaktoren und natürlichen Alterungsvorgängen treten mit fortlaufendem Nadelalter Wachserosionen und strukturelle Veränderungen der kutikulären Wachse auf (TRIMBACHER et al. 1995, TRIMBACHER & ECKMÜLLNER 1997, TRIMBACHER & WEISS 1997). Geringerer Wachsegehalt, Wachserosionen und Verringerungen der adsorptionsfähigen Oberfläche durch die strukturellen Veränderungen könnten für schlechtere Aufnahmebedingungen älterer Nadeljährgänge für schwerflüchtige organische Verbindungen und zusätzlich für Erosionen der im Wachs gebundenen organischen Schadstoffe verantwortlich sein. Letzteres würde besonders jene organischen Schadstoffe betreffen, die vergleichsweise zu anderen organischen Verbindungen stärker in den kutikulären Wachsen und weniger stark in der Restnadel gebunden vorliegen. Dazu zählen Substanzen mit geringerem Dampfdruck und höherem Molekülvolumen und somit auch die PCDD/F (REISCHL 1988). Eine geringere Adsorptionsfähigkeit der Oberflächen älterer Nadeln könnte dafür verantwortlich sein, daß diese relativ weniger PCDD/F adsorbieren und in der Folge akkumulieren als jüngere Nadeln. Damit wäre vorstellbar, daß am Standort 18 während der Vegetationsperiode 1993 eine höhere PCDD/F Umgebungsluftbelastung als in den Jahren davor vorhanden war, die für vergleichsweise höhere PCDD/F Gehalte im 1. Nadeljahrgang und nicht gleichzeitig in den älteren Nadeljährgängen verantwortlich war. Die Höhe der Konzentrationsunterschiede auf Standort 18 sind jedenfalls nicht durch Schadstoffverluste aufgrund von Wachserosionen erklärbar. Die kutikulären Wachse stellen nur ein vergleichsweise kleines Kompartiment der Nadel dar und die Abnahmen der Wachsegehalte vom ersten zum zweiten Nadeljahrgang liegen auf diesem Standort in etwa bei 30 %, während der PCDD/F-Gehalt im 1. Nadeljahrgang ein Vielfaches höher ist als jener des 2. Nadeljahrganges (Abb. 3.1.33, 3.1.34).

Bei kurzen Expositionsperioden liegen schwerflüchtige organische Substanzen in erster Linie adsorbiert auf den Nadeloberflächen vor, während bei langen Akkumulationsperioden diese v.a. im Nadelinneren gebunden vorliegen (REISCHL et al. 1987, SCHREIBER & SCHÖNHERR 1992, UMLAUF et al. 1994d). Es wäre daher denkbar, daß am Standort 18 eine eher kurzzeitige Expositionsspitze auftrat, die PCDD/F aufgrund oben beschriebener Unterschiede v.a. vom 1. Nadeljahrgang adsorbiert wurden und somit ein Teil der PCDD/F Gehalte im 1. Nadeljahrgang auf der Nadeloberfläche adsorbiert vorlag. Dies müßte mit aus der Gasphase adsorbierten PCDD/F in Zusammenhang stehen, da die Nadeln dieses Standorts nahezu staubfreie Oberflächen hatten (TRIMBACHER et al. 1995).

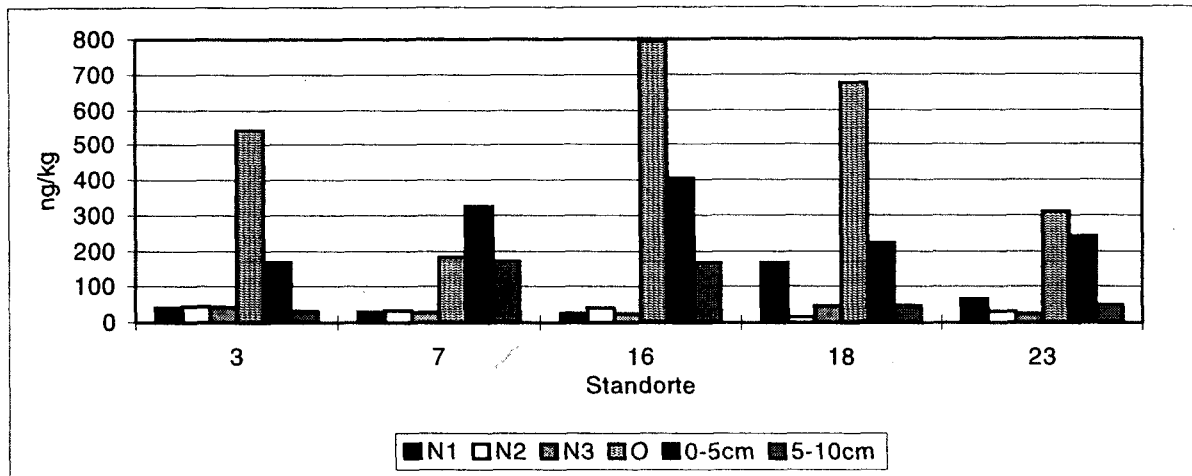


Abb. 3.1.33: PCDD/F in den einzelnen Nadeljahrgängen und im Bodenprofil ausgewählter Standorte

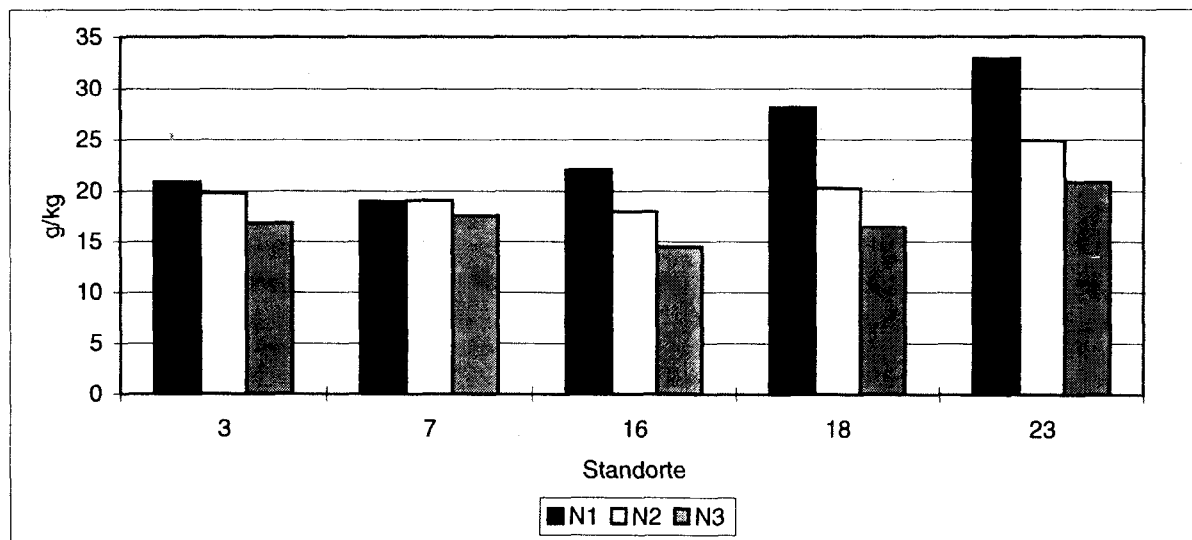


Abb. 3.1.34: Gehalt kutikulärer Wachse (SCL) in den einzelnen Nadeljahrgängen ausgewählter Standorte

Der Gehaltsverlauf der einzelnen Bodentiefenstufen zeigt, daß die PCDD/F-Konzentrationen mit zunehmender Bodentiefe abnehmen (Abb. 3.1.33). Dies steht in Einklang mit anderen Untersuchungen von Bodenprofilen und läßt sich mit den physiko-chemischen Eigenschaften dieser Substanzen und deren besondere Bindung an die organische Substanz erklären (vgl. WEISS et al. 1993). Auffällig ist lediglich die niedrigere PCDD/F-Konzentration im Auflagehumus des Standorts 7 als in der darunterliegenden Bodentiefenstufe 0-5 cm (Abb. 3.1.33). Die Ursachen dafür könnten eine generell geringere PCDD/F-Eintragssituation auf

diesem Standort während der letzten Jahre oder besondere Humusumsetzungsbedingungen im Boden darstellen.

Die Masse der gebundenen PCDD/F je Hektar ist aufgrund der höheren Dichte des Mineralbodens in diesem Kompartiment höher als im Auflagehumus (Abb. 3.1.35). Betrachtet man die PCDD/F-Belastung der einzelnen Standorte je Hektar inklusive den ersten beiden Mineralbodentiefenstufen, so zeigt sich, daß sich die Belastungssituation, wie sie sich anhand der Konzentrationen im Auflagehumus darstellt, verschiebt (vgl. Abb. 3.1.33 mit Abb. 3.1.35). Abbildung 3.1.35 weist daraufhin, daß trotz vergleichsweise geringerer Konzentrationen im Auflagehumus der vollständige PCDD/F-Gesamteintrag am Standort 7 vergleichsweise höher war als bei den anderen Standorten. Dieses Ergebnis vermittelt, daß die Konzentrationen und die PCDD/F-Vorräte je Hektar auf Basis des Auflagehumus nur einen mehrjährigen Ausschnitt aus der Gesamtbelastungssituation eines Standortes wiedergeben. Dies ist bei den Ergebnissen aus den Auswertungen der Auflagehumusgehalte zu berücksichtigen.

Der Konzentrationsverlauf von den Nadeln zum Boden weist generell auf die besondere Akkumulation dieser Substanzen im Boden hin (Abb. 3.1.33).

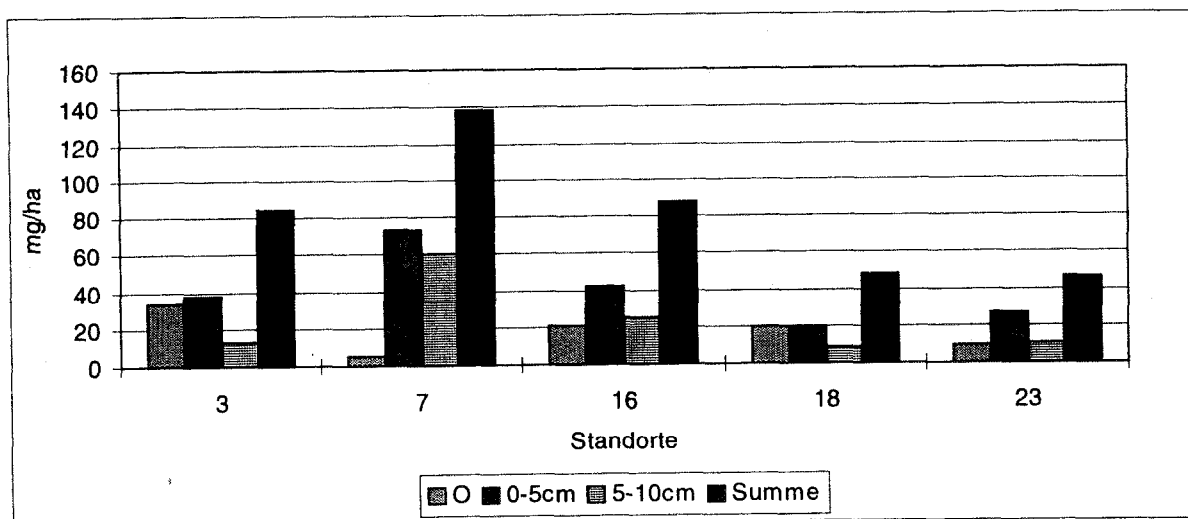


Abb. 3.1.35: PCDD/F je Hektar Bodentiefeinstufe ausgewählter Standorte

Tendenziell nehmen am Weg „zunehmendes Nadelalter - Auflagehumus - zunehmende Bodentiefe“ die Gesamtanteile der Dioxine ab und jene der Furane zu (Abb. 3.1.36). 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 (Abb. 3.1.36). Ausnahmen weisen jedoch darauf hin, daß dies nicht als allgemeingültige Regel gilt. Auch bei Einbeziehung von drei Nadeljahrgängen zeigt sich, daß der Auflagehumus in der Summe unerwartet hohe Anteile an „niedrigchlorierten“ PCDD/F und geringe Anteile an „hochchlorierten“ PCDD/F im Vergleich zu den Nadeln aufweist. Die Besonderheit dieses Ergebnisses und mögliche Erklärungen dafür wurden in Kapitel 3.1.4.1.2 sowie in WEISS et al. (1997) diskutiert. Vereinzelt traten zwischen den Homologenmustern in den Nadeljahrgängen eines Standorts deutliche Unterschiede auf, deren Ursachen nicht bekannt sind. Der unterschiedliche maßgebliche Expositionszeitraum könnte dabei eine Rolle spielen.

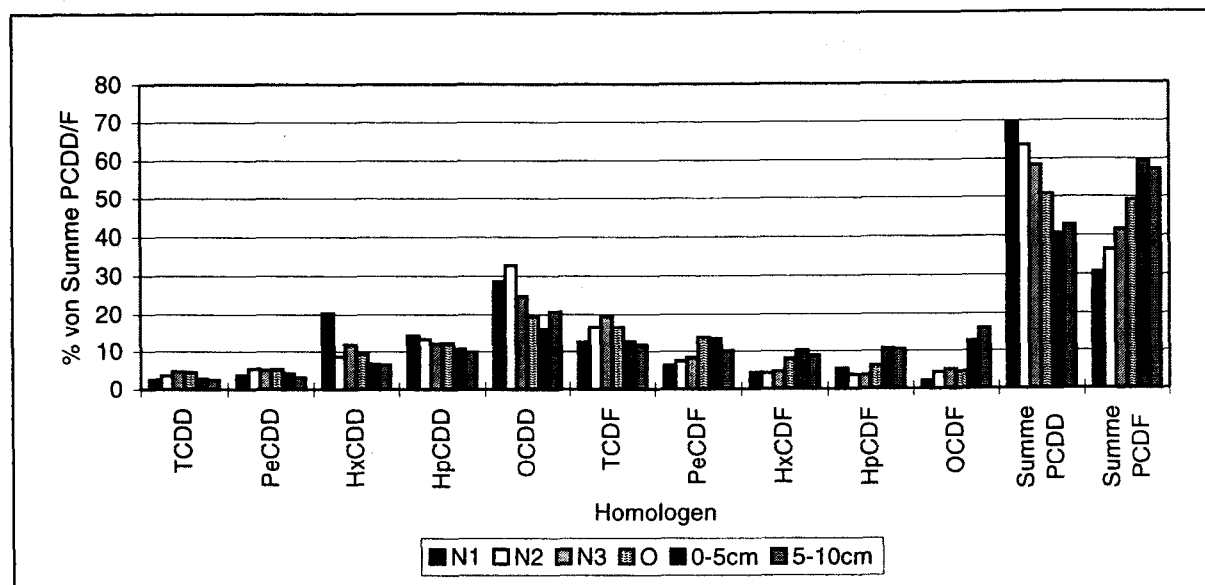


Abb. 3.1.36: Mittleres PCDD/F-Homologenmuster der einzelnen Nadeljahrgänge und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte (relativ)

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

Die Abschätzung der in diesen beiden Kompartimenten in Österreichs Wald (rd. 46 % des Bundesgebietes) gebundenen PCDD/F und eine Gegenüberstellung zur Emissionsabschätzung für Österreich zeigt Ergebnisse, die auf die Notwendigkeit hinweisen, den Eintrag von PCDD/F durch emissionsreduzierende Maßnahmen generell zu verringern.

Demnach sind alleine im gesamten Waldboden rund 150 österreichische PCDD/F-Jahresemissionen in toxischen Äquivalenten auf Basis der Emissionsabschätzung für das Jahr 1994 enthalten (Tab. 3.1.5). Dies verdeutlicht die besondere Persistenz dieser Verbindungen, die neben der außerordentlichen Toxizität eine maßgeblich problematische Eigenschaft der PCDD/F darstellt.

Ein derartiger Größenunterschied läßt sich allerdings nicht durch die laufende Akkumulation alleine erklären. BRZUZY & HITES (1996) nehmen bei ihren Kalkulationen der jährlichen PCDD/F-Deposition anhand von Bodendaten als Akkumulationszeitraum im Boden die letzten 60 Jahre an. Untersuchungen konnten zeigen, daß die PCDD/F-Akkumulation in der Umwelt ab etwa 1935 begann. Dividiert man also die im österreichischen Waldboden gespeicherte PCDD/F-Menge durch 60, so liegt der mittlere jährliche PCDD/F-Eintrag alleine in dieses Kompartiment, das rund 46% des Bundesgebietes repräsentiert, noch immer um mehr als das Doppelte höher als die Abschätzung der österreichischen PCDD/F-Jahresemission 1994 (Tab. 3.1.5). Dabei ist zusätzlich zu berücksichtigen, daß die Abschätzung des PCDD/F-Eintrages in den gesamten Österreichischen Wald auf Basis von Hintergrundwerten den tatsächlichen Gesamteintrag in den Wald wahrscheinlich unterschätzt (vgl. Kap. 2.5.3).

Als Ursache für diese Diskrepanz sind höhere PCDD/F-Emissionen während der vergangenen Jahrzehnte vergleichsweise zur Abschätzung 1994 in Betracht zu ziehen. So zeigten PCDD/F-Untersuchungen von Sedimentsäulen und archivierten Umweltproben, daß die PCDD/F-Konzentrationen ab den 40er-Jahren rapide zunahmen, während der 60er-Jahre

und 70er-Jahre ihren Höhepunkt hatten und in den 80er- und 90er-Jahren wieder abnehmende Tendenz aufweisen (RAPPE & KJELLER 1994, KJELLER et al. 1996). Aufgrund zahlreicher emissionsreduzierender Maßnahmen in Österreich während der letzten Jahre, die in der Emissionsabschätzung 1994 berücksichtigt wurden, können daher die PCDD/F-Emissionen für das Jahr 1994 nicht als Maßstab für jene vergangener Jahre und Jahrzehnte herangezogen werden, die sich aber letztlich im Boden als bedeutende Senke nach wie vor wiederfinden. Einer Abschätzung von RISS & AICHINGER (1993) zufolge nahm die PCDD/F-Emission in Österreich aus primären Quellen (ohne Hausbrand) aufgrund emissionsreduzierender Maßnahmen von 1987 bis 1993 um 50 % ab.

Auch grenzüberschreitender Luftschadstofftransport ist als Erklärungsmöglichkeit für die oben dargestellten Diskrepanzen miteinzubeziehen. In den vorangehenden Kapiteln konnte dargestellt werden, daß der PCDD/F-Eintrag in Österreich auch maßgeblich durch Ferntransport mitbestimmt ist.

Schließlich ist auf die Möglichkeit hinzuweisen, daß noch nicht alle PCDD/F-Quellen bekannt oder richtig abgeschätzt sind. Gegenüberstellungen von aus Emissionsdaten hochgerechneten Emissionsbilanzen und Abschätzungen der Gesamteinträge für einzelne Länder ergaben, daß die bilanzierten Gesamteinträge deutlich über den errechneten Gesamtemissionen liegen (vgl. FIEDLER 1993, RAPPE & KJELLER 1994, HAGENMAIER et al. 1995a, b).

Untersuchungen von BRZUZY & HITES (1995b, 1996) konnten zeigen, daß die PCDD/F-Gehalte ungestörter Böden als Grundlage für eine Abschätzung der PCDD/F-Deposition herangezogen werden können. Sie gehen dabei - wie bereits erwähnt - von einem Akkumulationszeitraum für PCDD/F von 60 Jahren aus. Bei gleicher Berechnungsweise dürfte die mittlere jährliche PCDD/F-Deposition in österreichischen Waldgebieten während der letzten 60 Jahre anhand der vorliegenden Daten größenordnungsmäßig bei $134 \text{ ng/m}^2/\text{a}$ liegen. Dieser Wert beträgt etwa die Hälfte von jenem wie er von BRZUZY & HITES (1996) durchschnittlich für temperierte Gebiete angegeben wird, fügt sich aber größenordnungsmäßig gut in die Werte ein, die in der zitierten globalen Abschätzung für diese Zone der Erde angegeben werden. In polar/borealen, tropischen und ariden Gebieten liegen die jährlichen PCDD/F-Depositionen deutlich niedriger, in subtropischen Gebieten deutlich höher als in der temperierten Zone.

Die bisher einzigen bekannten PCDD/F-Depositionsmessungen in Waldbeständen wurden in der Nähe der Stadt Bayreuth durchgeführt. Diese von April 1994 bis März 1995 durchgeführten Messungen ergaben einen jährlichen Eintrag an toxischen Äquivalenten von etwa $2,4 \text{ ng ITEQ/m}^2/\text{a}$, der deutlich höher lag als auf einer gleichzeitig untersuchten, benachbarten Freifläche (HORSTMANN et al. 1997). Vergleichsweise dazu errechnet sich für Österreich anhand der Bodendaten eine mittlere jährliche PCDD/F-Deposition in Waldbestände während der letzten 60 Jahre von $2,0 \text{ ng ITEQ/m}^2/\text{a}$ ($\pm 0,5$), die Werte stimmen also größenordnungsmäßig gut überein (Tab. 3.1.5). Dies ist als Hinweis zu werten, daß die oben dargestellten Berechnungen eine plausible Abschätzung darstellen.

Die Gegenüberstellung der PCDD/F-Gehalte im Kronendach mit der Jahresemission vermittelt, daß in etwa eine gesamte PCDD/F-Jahresemission auf Basis von 1994 in diesem Kompartiment im Jahr 1993 enthalten war. Bezogen auf den aktuellen Blatt- und Nadelbiomassezuwachs für die Vegetationsperiode 1993 entspricht der darin gespeicherte PCDD/F-Anteil größenordnungsmäßig immer noch rund einem Viertel der Jahresemission 1994. Vermindert man die PCDD/F-Jahresemission um den winterlichen Hausbrand, erhält man die PCDD/F-Jahresemission aus ganzjährig emittierenden Quellen (Tab. 3.1.5). Dividiert man diese durch zwei erhält man ungefähr jene gesamtösterreichische PCDD/F-Emission, die dem Zeitraum einer Vegetationsperiode (Mai-Oktober) adäquat ist. Demnach werden in Österreich pro Vegetationsperiode in etwa 6 g ITEQ emittiert. Der Vergleich mit der PCDD/F-Menge, die im Nadel/Blattbiomassezuwachs des Kronendaches während der Vegetationsperiode 1993 gebunden wird, ergibt, daß größenordnungsmäßig eine gesamte

österreichische PCDD/F-Emission während dieses Zeitraumes alleine in diesem Kompartiment gebunden ist, nämlich zwischen rd. 5 und 10 g ITEQ (Tab. 3.1.5). Nachdem damit nur ein Umweltmedium und ein Flächenanteil von nur rund 41% des Bundesgebietes abgedeckt ist, läßt dies ebenfalls vermuten, daß die derzeitige Emissionsabschätzung noch nicht alle Quellen ausreichend berücksichtigt und/oder Ferntransport als maßgebliche zusätzliche Belastungskomponente zu werten ist.

Aus den Nadeln wurde auch die jährliche PCDD/F-Deposition abgeschätzt. Dabei wurden folgende Überlegungen zugrundegelegt. Der jährliche Streufall in Buchen- und Fichtenwaldbeständen liegt größenordnungsmäßig zwischen 3.000 und 4.000 kg/ha. Das meiste davon entfällt auf die Blatt- bzw. Nadelstreu (vgl. ELLENBERG et al. 1986). Untersuchungen von REISCHL (1988) konnten zeigen, daß die PCDD/F-Konzentration mit dem Nadelalter nur langsam ansteigt. Bei vierjährigen Nadeln lag sie um etwa 10 % höher als bei einjährigen. Erhöht man näherungsweise den Mittelwert der gefundenen Gehalte für den 1. Nadeljahrgang um 10 %, so müßte man in etwa den Konzentrationsbereich erreichen, den die Fichtennadelstreu aufweist. Untersuchungen zur PCDD/F-Deposition in einem Fichtenwald nahe Bayreuth kamen zu dem Ergebnis, daß in etwa 30 % der PCDD/F-Jahresdeposition (gesamt und bezogen auf toxische Äquivalente) auf den Streufall zurückzuführen ist (HORSTMANN et al. 1997). Als Bereich dafür wurden daher bei der hier durchgeführten Berechnung 20 bis 40 % angenommen. Anhand der gefundenen Nadelgehalte und dieser Eingangsgrößen wurde der Bereich der erwartbaren, jährlichen Deposition abgeschätzt. Zweck dieser Berechnung sollte eine Gegenüberstellung zur Abschätzung aus den Bodendaten sein, um näherungsweise festzustellen, ob der derzeitige PCDD/F-Eintrag über oder unter dem langjährigen Mittel liegt.

Diese Gegenüberstellung der Abschätzung des PCDD/F-Eintrages mit Hilfe der Bodendaten und jener mit Hilfe der Nadeln in Tabelle 3.1.5 zeigt, daß diese größenordnungsmäßig gut übereinstimmen. Die geringeren Werte bei der Einschätzung anhand der Nadelgehalte zeigen jedoch, daß die PCDD/F-Deposition derzeit unter dem 60-jährigen Mittel liegen dürfte. Dies kann als Hinweis gewertet werden, daß der PCDD/F-Eintrag in den österreichischen Waldboden - wie oben dargestellt - in früheren Jahren höher war und getroffene emissions-reduzierende Maßnahmen bereits Wirkung zeigen. Die Abschätzung der PCDD/F-Gesamtdeposition 1993 in Österreichs Wald anhand der Nadelwerte zeigt allerdings, daß in etwa eine gesamte Jahresemission auf Basis der Schätzung für 1994 alleine in den Wald (46% des Bundesgebietes) eingetragen werden dürfte. Ursachen dafür wurden bereits dargestellt.

Untersuchungen konnten zeigen, daß zwischen der Konzentration von PCDD/F in der Luft und klassischen Luftschadstoffen ein Zusammenhang besteht (vgl. TYSKLIND et al. 1993, THANNER & MOCHE 1994). Die Ergebnisse für die PCDD/F können daher auch als Hinweis gewertet werden, daß zusätzlich zu den PCDD/F auch maßgebliche Einträge dieser Luftschadstoffe in österreichische Waldökosysteme nach wie vor stattfinden.

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

	PCDD/F in kg	PCDD/F in g ITEQ
Waldboden Österreichs (3,878 Mio. ha)	313 (+/-87)	4600 (+/-1300)
Blatt-/Nadel-Gesamtbiomasse des Kronendachs in Österreich (1993, 3,49 Mio. ha)	1,9 (+/-0,3) - 2,6 (+/-0,4)	25 (+/-2) - 34 (+/-3)
Blatt-/Nadelbiomassezuwachs Vegetationsperiode 1993 (3,49 Mio. ha)	0,36 (+/-0,05) - 0,73 (+/-0,10)	4,8 (+/-0,5) - 9,6 (+/-0,9)
österr. Jahresemissionen (Basis 1994) ¹		28,7
österr. Emissionen während einer Vegetationsperiode (Basis 1994) ¹		6
mittlere jährliche Gesamtdeposition in Österreichs Wald während der letzten 60 Jahre (aus Bodendaten geschätzt, 3,878 Mio. ha)	5,2 (+/-1,5)	76 (+/-21)
Gesamtdeposition in Österreichs Wald 1993 (aus Nadeln geschätzt, 3,878 Mio. ha)	1,7 (+/-0,2) - 4,5 (+/-0,6)	22 (+/-2) - 59 (+/-6)
mittlere jährliche Deposition in Österreichs Wald während der letzten 60 Jahre (aus Bodendaten geschätzt)	134 (+/-37) ng/m ² /a	2,0 (+/-0,6) ng ITEQ/m ² /a
jährliche Deposition 1993 in Österreichs Wald (aus Nadeln geschätzt)	44 (+/-6) - 116 (+/-16) ng/m ² /a	0,57 (+/-0,05) - 1,53 (+/-0,14) ng ITEQ/m ² /a
jährliche Deposition in Waldbestand nahe Bayreuth ² (April 94 - März95, gemessen)	146 ng/m ² /a	2,4 ng ITEQ/m ² /a
durchschnittliche jährliche Deposition in temperierten Gebieten während der letzten 60 Jahre ³ (aus Bodendaten geschätzt)	280 (+/-52) ng/m ² /a	

¹ KÖNIG et al. 1997

² HORSTMANN et al. 1997

³ BRZUZY & HITES 1996

3.1.8 Zusammenfassung PCDD/F

In den einjährigen Fichtennadeln der untersuchten 25 Hintergrundstandorte wurden PCDD/F-Gehalte zwischen 14,3 und 167,9 ng/kg (Median 39,5 ng/kg) bzw. zwischen 0,3 und 1,9 ng ITEQ/kg (Median 0,7 ng ITEQ/kg) gefunden. Der PCDD/F-Wertebereich für den Auflagehumus lag bei 106-2676 ng/kg (Median 319 ng/kg) bzw. 1,6-31,0 ng ITEQ/kg (Median 4,0 ng ITEQ/kg). Die Gehalte liegen damit in einem erwarteten Bereich und fügen sich gut in die Größenordnungen, wie sie aus der Literatur bekannt sind.

Jene Hintergrundstandorte mit höheren Gehalten wiesen allerdings bereits Gehalte auf, die mit jenen im Bereich von Ballungsräumen oder bekannten Emittenten vergleichbar sind. Dies ist insofern als bedenklich einzustufen, als bei der Standortwahl größte Sorgfalt darauf gelegt wurde, daß ausschließlich Waldgebiete in großer Distanz zu möglichen Quellen untersucht werden. Diese Ergebnisse belegen daher den ubiquitären Eintrag der PCDD/F und auch die erhöhte Belastung von Regionen weitab der tatsächlichen Emittenten. Beim Auflagehumus lagen immerhin 40% der Standorte über dem für landwirtschaftliche Untersuchungsflächen gültigen Vorsorgerichtwert von 5 ng ITEQ/kg. Dabei waren die Standorte nördlich des Alpenhauptkammes signifikant höher belastet als südlich gelegene. V.a. der Auflagehumus der Standorte des Mühl- und Waldviertels wies signifikant höhere Gehalte als

jener der anderen Landschaftsgroßräume auf. Der mehrjährige PCDD/F-Eintrag in diese Regionen dürfte daher vergleichsweise höher sein.

Bei gemeinsamer Betrachtung statistischer Auswertungen, den Zahlen zum Verhältnis hochchlorierte PCDD/F zu niedrigchlorierte PCDD/F sowie Dioxine zu Furane und den Absolutgehalten konnte festgestellt werden, daß grenzüberschreitender Schadstofftransport eine maßgebliche Einflußgröße für den PCDD/F-Eintrag in die österreichische Landschaft darstellt. Einige Standorte wiesen bei dieser Betrachtung allerdings auch auf die Notwendigkeit von emissionsreduzierenden Maßnahmen im Land hin, um die PCDD/F-Belastung zu senken.

Anhand der errechneten Verhältniszahlen bzw. dem Homologenmuster konnte spezifisch für die Fichtennadeln und für den Auflagehumus unterschieden werden in Standorte, die sehr weit entfernte Ursachen der Belastung und weniger weit entfernte Ursachen der Belastung haben. Aufgrund der Standortwahl sind Emissionsquellen im unmittelbaren Nahbereich für die untersuchten Standorte grundsätzlich auszuschließen. Dies zeigen im Prinzip auch alle gefundenen Homologenmuster, die keinen spezifischen Emissionsmustern, wie sie für zahlreiche PCDD/F-Quellen mittlerweile bekannt sind, zuordenbar sind. Alle Standorte weisen mehr oder weniger „gealterte“ Muster auf. Generell auffallend war beispielsweise, daß die hochgelegenen alpinen Untersuchungsstandorte signifikant höhere PCDD/F-Nadelgehalte aufwiesen, die ursächlich mit sehr weit verfrachteten Luftmassen in Zusammenhang stehen. Die Ergebnisse für ein Höhenprofil zeigen dies nicht nur für die Fichtennadelkonzentrationen, sondern auch beim Auflagehumus. Dies vermittelt die besonders ungünstige Voraussetzung eines Alpenlandes für die Belastung mit PCDD/F.

Interessanterweise zeigt eine gemeinsame Betrachtung der getroffenen Zuordnungen zu Belastungstypen anhand der Fichtennadeln bzw. des Auflagehumus bei den meisten Standorten kein homogenes Bild. Ähnliches zeigten auch die Konzentrationswerte, Standorte mit höheren Nadelgehalten wiesen nicht zwangsläufig höhere Auflagehumusgehalte auf und umgekehrt. Mögliche Ursachen dafür wurden dargestellt.

Bei einzelnen Standorten war dieses Bild dennoch homogen. Die Standorte 2, 3, 5 (Mühl- und Waldviertel), 16 (Semmering) und 17 (Tiroler Zentralalpen) entsprechen nach allen Kriterien sowohl bei den Fichtennadeln als auch beim Auflagehumus Standorten, die durch vergleichsweise weniger weit verfrachtete Luftmassen belastet werden. Die Nadelgehalte dieser Standorte liegen nahe dem Durchschnittswert, die Auflagehumusgehalte mit Ausnahme des Standorts 17 jedoch deutlich darüber (Abb. 3.1.37). Möglicherweise spielt die Winterperiode für den Gesamteintrag von PCDD/F in diese Standorte eine maßgeblichere Rolle. V.a. die nicht grenznah liegenden Standorte 5 und 16 weisen darauf hin, daß auch Maßnahmen in Österreich angebracht erscheinen, um die PCDD/F-Belastung zu senken.

Die Standorte 13, 14 und 15 weisen bei den Nadeln und beim Auflagehumus auf Belastungsursachen hin, die sehr weit entfernt liegen dürften. Diese Standorte im nordalpinen Bereich weisen in beiden Untersuchungsmedien fast durchwegs überdurchschnittliche PCDD/F-Gehalte auf (Abb. 3.1.37). Als Belastungsquellen sind damit auch ganzjährige PCDD/F-Emittenten von Relevanz. V.a. Standort 13 weist jedenfalls eindeutig auf die große Bedeutung von grenzüberschreitendem Luftschadstofftransport für den PCDD/F-Eintrag in die österreichische Landschaft hin.

Die Gruppe der Standorte 19, 22, 23 und 24, die im zentralalpinen bzw. südösterreichischen Alpenbereich liegen, weisen bei den Fichtennadeln eher auf weit entfernte Belastungsursachen, beim Auflagehumus jedoch eindeutig auf Ursachen aus der Großregion hin. Die Fichtennadelgehalte sind fast durchwegs im überdurchschnittlichen Bereich angesiedelt, die Auflagehumusgehalte jedoch durchwegs unter dem Median des Gesamtkollektivs (Abb. 3.1.37). PCDD/F-Belastungen der Vegetation während der Vegetationsperiode dürften bei diesen Standorten weit entfernte, ganzjährig auftretende Ursachen haben, aus denen jedoch überdurchschnittliche Nadelgehalte resultieren. Für die Bodengehalte und damit den Ge-

samteintrag über einen längeren Zeitraum waren jedoch eher Quellen der jeweiligen Großregion maßgeblich. Die Ursache dieses Nadel/Humus-Unterschieds könnte wiederum mit der Winterperiode zusammenhängen (z.B. Hausbrand der Großregion als PCDD/F-Quelle und maßgebliche PCDD/F-Deposition im Winter). Die daraus resultierende Humusbelastung dieser Standorte ist jedoch unterdurchschnittlich. Standort 18 im Zillertal, der ebenfalls zu dieser Gruppe gehört und bei den Nadeln und beim Auflagehumus überdurchschnittliche Gehalte aufweist, stellt insgesamt eine große Besonderheit dar. Er wies in beiden Untersuchungsmedien deutlich unterschiedliche Muster auf, die sich beide zusätzlich auch von allen anderen Standorten maßgeblich unterscheiden. Das Muster des Auflagehumus läßt regionale Ursachen der langfristigen Belastung als wahrscheinlich erscheinen, das Nadelmuster weit entfernte Ursachen für die Belastung während der untersuchten Vegetationsperiode.

Das Umgekehrte tritt bei den tiefer gelegenen Standorten 11 und 12 des Höhenprofils Achenkirch im Bereich der Nordalpen, Standort 6 im Alpenvorland sowie Standort 25 in der südlichen Steiermark auf. Die Nadeln weisen auf weniger weit entfernte Ursachen, der Auflagehumus entsprechend dem höchstgelegenen Standort 13 des Höhenprofils auf sehr weit entfernte Ursachen hin. Die Standorte des Höhenprofils weisen durchschnittliche Belastungen auf. Der Auflagehumus des Standorts 6 (weit entfernte Ursachen) sowie die Fichtennadeln des Standorts 25 (Ursachen in der Großregion) waren deutlich überdurchschnittlich belastet (Abb. 3.1.37). Eintragsmäßig bedeutende Depositionen im Winter aus weit verfrachteten Luftmassen könnten eine Erklärung für die langfristige PCDD/F-Belastung des Standorts 6 sein. Beim Standort 25 dürften ganzjährige Quellen aus der Großregion eine maßgebliche Ursache für die erhöhte atmosphärische PCDD/F-Belastung während der repräsentierten Vegetationsperiode darstellen.

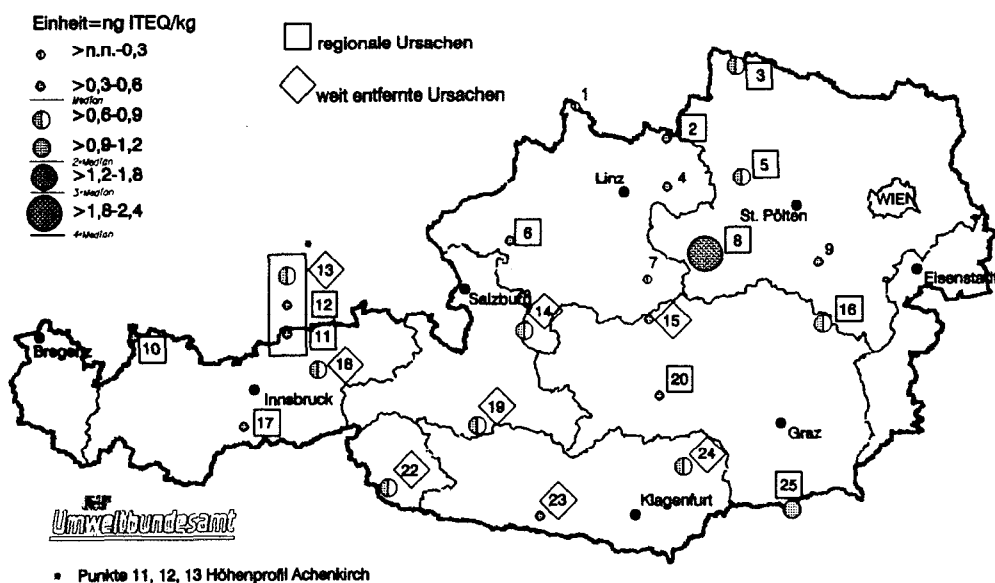
Bei einigen Standorten war jeweils nur ein Untersuchungsmedium eindeutig zuordenbar. Die Standorte 10 und 20 mit unterdurchschnittlichen Gehalten sowie der Standort 8 im niederösterreichischen Alpenvorland mit dem höchsten PCDD/F-Gehalt in den Fichtennadeln wiesen in diesem Untersuchungsmedium auf Belastungsursachen in der Großregion hin (Abb. 3.1.37). Bei den Standorten 8 und 20 sind die Quellen mit Sicherheit in Österreich zu suchen, wobei Standort 8 mit seinem hohem PCDD/F-Gehalt in den Nadeln hier besonders hervorzuheben ist.

Die Standorte 1, 6 und 7 in Oberösterreich wiesen im Auflagehumus auf sehr weit entfernte Ursachen hin. Die Standorte 1 und 6 zählten beim Auflagehumus zu den höchstbelasteten (Abb. 3.1.37). V.a. der grenznahe Standort 1 im mühlviertler Dreiländereck ist hier hervorzuheben. Der langfristige PCDD/F-Eintrag auf diesem Standort ist oder war vergleichsweise zu den anderen Standorten außerordentlich hoch. Unter Berücksichtigung der vorherrschenden Windrichtung weisen die Belastungsursachen dieses Standortes auf grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport als Belastungsursache hin. Nachdem die Nadelgehalte diese Auffälligkeit nicht zeigen, ist entweder das Jahr 1993 hinsichtlich PCDD/F-Belastung dieses Standorts deutlich besser gewesen oder die maßgebliche PCDD/F-Belastung findet in den Wintermonaten statt, die sich im 1. Nadeljahrgang nicht widerspiegeln.

Die Standorte 4 im Mühlviertel und 9 im niederösterreichischen Alpenvorland wiesen im Auflagehumus auf österreichische Quellen als langfristige Belastungsursache hin. Die Gehalte im Auflagehumus des Standorts 4 zählen zu den vergleichsweise höchsten.

Diese Differenzierung bzw. die oben dargestellten Ergebnisse müssen unter zwei verschiedenen Blickwinkeln gesehen werden. Die Nadeln nehmen PCDD/F ausschließlich aus der Atmosphäre auf. Die Ergebnisse aus den Fichtennadeln können daher als ein Indikator für die Belastung der Vegetation insgesamt und damit auch als ein Indikator für den laufenden Neueintrag von PCDD/F in die menschliche Nahrungskette gesehen werden. Die Ergebnisse für den Auflagehumus sind für Ableitungen im Sinne des langfristigen Bodenschutzes geeignet.

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)

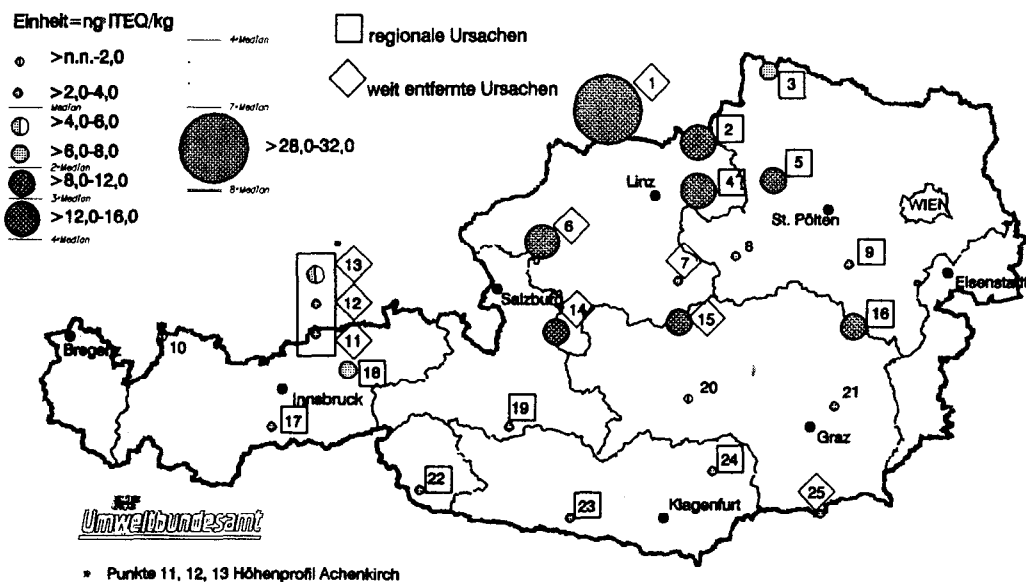


Abb. 3.1.37

Entgegen den Vorstellungen über die Indikationsunterschiede zwischen Fichtennadeln und Auflagehumus zeigt sich, daß der Auflagehumus in der Summe unerwartet hohe Anteile an „niedrigchlorierten“ PCDD/F und geringe Anteile an „hochchlorierten“ PCDD/F im Muster vergleichsweise zu den Nadeln aufweist. Dieses Ergebnis wird gestützt durch die in der Literatur nachgewiesenen, besonderen Depositionsbedingungen für PCDD/F unter Wald. Demnach weist die Deposition unter dem Kronendach des Waldes gegenüber der Freilanddeposition ebenfalls erhöhte Anteile niedrigchlorierter PCDD/F auf. Die besondere umweltrelevante Bedeutung dieser Ergebnisse liegt darin, daß die aufgrund der Kronenfilterung wie bei anderen Schadstoffen ohnehin schon generell erhöhte Deposition von PCDD/F in den Waldboden auch markant höhere Anteile an den als toxischer zu wertenden niedrigchlorierten PCDD/F aufweist als bei Freiflächen. Auch darin liegt eine wesentliche Ursache, daß Waldböden - wie aus zahlreichen Untersuchungen entnehmbar - höhere Konzentrationen bezogen auf toxische Äquivalente aufweisen als landwirtschaftlich genutzte Böden.

Anhand der Ergebnisse von fünf eingehender untersuchten Standorten zeigt sich, daß die PCDD/F besonders in den obersten Bodenhorizonten akkumuliert werden und mit zunehmender Tiefe abnehmen. Tendenziell nehmen am Weg „zunehmendes Nadelalter - Auflagehumus - zunehmende Bodentiefe“ die Gesamtanteile der Dioxine ab und jene der Furane 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.

Die Abschätzungen der in den Kompartimenten Blatt-/Nadelbiomasse und Boden des österreichischen Waldes gebundenen PCDD/F weisen auf die Notwendigkeit hin, den Eintrag von diesen Substanzen durch emissionsreduzierende Maßnahmen grundsätzlich zu verringern. Demnach ist alleine in der Blatt-/Nadelbiomasse des österreichischen Waldkronendaches (41 % der Bundesfläche) größenordnungsmäßig eine gesamte PCDD/F-Jahresemission auf Basis von 1994 gebunden. Alleine 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. Der Waldboden Österreichs (46 % der Bundesfläche) enthält rund 150 österreichische PCDD/F-Jahresemissionen auf Basis von 1994. Diese Zahlenvergleiche vermitteln, daß die PCDD/F-Einträge maßgeblich durch Schadstoffimport aus Nachbarländern mitbestimmt werden und/oder daß die PCDD/F-Quellen bei Emissionsabschätzungen noch nicht ausreichend quantifiziert und/oder ausreichend bekannt sind. Derartige Diskrepanzen sind auch von Untersuchungen aus anderen Ländern bekannt.

Mehrere Untersuchungen belegen, daß aufgrund durchgeführter Emissionsreduktionen die PCDD/F-Gehalte in Kurzzeit-Indikatoren in den letzten Jahren abnehmen. Es konnte gezeigt werden, daß dies auch für den österreichischen Wald anzunehmen ist. Auf Basis der vorliegenden Untersuchung muß derzeit aber nach wie vor angenommen werden, daß der aktuelle Eintrag in die Waldböden in einer Höhe liegt, die eine fortlaufende Akkumulation von PCDD/F in diesem Kompartiment bedeutet. Aufgrund der Persistenz der Verbindungen läßt dies erwarten, daß die im Boden gebundenen PCDD/F ohne weitere Maßnahmen zur Verringerung des Eintrages weiterhin steigen werden.

In Vorschriften zum bundesdeutschen Immissionsschutzgesetz bzw. in der „TA-Luft“ ist beispielsweise ein generelles Minimierungsgebot des PCDD/F-Emissionsmassenstromes festgeschrieben. Eine entsprechende umfassende Bestimmung ist in Österreich nicht vorhanden. Trotzdem sind weiterreichende emissionsreduzierende Maßnahmen in Österreich zur Verringerung des PCDD/F-Eintrages nach wie vor angebracht. Dafür ist die bestehende Emissionsabschätzung mit weiterführenden Emissionserhebungen abzusichern bzw. gegebenenfalls zu überarbeiten. Als zusätzliche Maßnahme ist es allerdings erforderlich, Grund-

lagen für konkrete Abschätzungen des PCDD/F-Imports durch grenzüberschreitenden Schadstofftransport zu erarbeiten und über internationale Abkommen eine Verringerung der PCDD/F-Emissionen in Nachbarländern zu erreichen, die für einen maßgeblichen PCDD/F-Import nach Österreich hauptverantwortlich sind.

Ohne diese umfassenden Maßnahmen ist absehbar, daß die PCDD/F-Auffüllung des Bodens weiter andauern wird. Dies wäre angesichts der selbst in Hintergrundgebieten hohen PCDD/F-Gehalte im Sinne eines Vorsorgeprinzips zum umfassenden Bodenschutz und der unsicheren Wissenslage zu den ökosystemaren Auswirkungen bedenklich.

3.2 POLYCHLORIERTE UND POLYBROMIERTE BIPHENYLE (PCB, PBB)

3.2.1 Allgemeines

Die polychlorierten und polybromierten Biphenyle sind aus zwei gegeneinander frei drehbaren Phenylringen aufgebaut, deren Wasserstoffatome durch Chlor bzw. Brom substituiert sind. Entsprechend der unterschiedlichen Anzahl von Chloratomen im Molekül zwischen eins und zehn gibt es zehn PCB-Homologen, die insgesamt 209 Einzelverbindungen (PCB-Kongeneren) umfassen. Von den 209 Einzelverbindungen werden einer Empfehlung der VDLUFA (1985) folgend häufig PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180 in Umweltproben analysiert und deren Summe - wie in der vorliegenden Untersuchung - als „PCB-Gehalt“ angegeben (systematische Nomenklatur der PCB nach IUPAC bzw. BALLSCHMITER & ZELL 1980). Zusätzlich wurden in dieser Untersuchung auch koplanare PCB, die kein Chloratom in ortho-Stellung besitzen, mit den Ballschmitter- bzw. IUPAC-Nummern 77, 81, 126 und 169 analysiert.

Entsprechend den PCB wurden auch die PBB systematisch durchnummeriert. Die in der vorliegenden Untersuchung analysierten PBB sind den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 zu entnehmen.

Bezeichnung	Cl-Position	Strukturformel
28	2, 4, 4'	
52	2, 2', 5, 5'	
101	2, 2', 4, 5, 5'	
138	2, 2', 3, 4, 4', 5'	
153	2, 2', 4, 4', 5, 5'	
180	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'	
77	3, 3', 4, 4'	
81	3, 4, 4', 5	
126	3, 3', 4, 4', 5	
169	3, 3', 4, 4', 5, 5'	

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'

3.2.1.1 Quellen

PCB und PBB wurden zu kommerziellen Zwecken hergestellt und stellen klassische Xenobiotika dar. Die PCB-Produktion begann 1929 in den USA und erreichte weltweit ihren Höhepunkt Ende der 60er-, Anfang der 70er-Jahre. Insgesamt wurden weltweit mindestens 1.500.000 t produziert, wovon alleine 1.100.000 t auf die OECD-Staaten entfallen (DE VOOGT & BRINKMANN 1989, FIEDLER et al. 1995b). Ab Mitte der 70er-Jahre nahm die Produktion drastisch ab und wurde in Westeuropa Ende der 80er-Jahre eingestellt (in den USA 1977, in der BRD 1983). Die hergestellte PBB-Menge zwischen 1970 und 1974 betrug 5.000 t (ANDERSON 1989).

Bei den Hauptanwendungsgebieten der PCB wird zwischen „offenen“ und „geschlossenen“ Systemen unterschieden. In geschlossenen Systemen wurden sie bis Ende der 80er-Jahre eingesetzt. Dies betraf die Verwendung als Transformator-, Wärmeübertragungs-, Isolier-

und Hydrauliköle. Die Verwendung in offenen Systemen fand bis in die 70er-Jahre statt. Dazu zählen Anwendungen als Weichmacher, Flammschutzmittel, als Zusätze in Schmier- und Kühlmitteln, in organischen Lösungsmitteln, in Spachtel- und Vergußmassen, in Kitten und Wachsen, in Insektiziden sowie die Verwendung im Baubereich und in der Druckindustrie (MADERNER & HOBIGER 1996). PBB wurden als Flammschutzmittel und in der Kunststoffindustrie eingesetzt (ANDERSON 1989).

Die Verwendung dieser Substanzen stellt eine wesentliche Emissionsquelle dar. Schätzungen zufolge ist etwa ein Drittel der gesamten PCB-Weltproduktion unkontrolliert in die Umwelt gelangt (HANSEN 1987). Trotz Ausstieg aus der Verwendung muß aufgrund von mehreren bestehenden technischen PCB-Reservoirs (z.B. Kondensatoren in Haushaltselektrogeräten) mit fortlaufenden, bis über das Jahr 2000 hinaus andauernden Einträgen in die Umwelt gerechnet werden. Dazu kommt, daß PCB auch als unerwünschtes Nebenprodukt bei einer Vielzahl von Verbrennungsprozessen und durch den Kfz-Verkehr emittiert werden (OHSAKI & MATSUEDA 1994, BROWN et al. 1995, FIEDLER et al. 1995b). So konnten im Boden entlang von Straßen nicht nur deutlich erhöhte Gehalte von PAH und einzelnen Schwermetallen, sondern auch von PCDD/F und PCB nachgewiesen werden (BENFENATI et al. 1992, UNGER & PRINZ 1997).

Nach Angaben von MADERNER & HOBIGER (1996) wurden in Österreich rund 2.300 bis 2.800 t PCB eingesetzt. 1.800 t wurden in geschlossenen Systemen eingesetzt. Die 500 bis 600 t PCB in elektrischen Betriebsmitteln stellen gegenwärtig das bedeutendste PCB-Lager Österreichs dar. Aufgrund der derzeit noch nicht flächendeckend gewährleisteten Entsorgung stellen jedoch die Kleinkondensatoren mit einem Emissionspotential von rd. 30 t für das Jahr 1997 die gegenwärtig bedeutendste anwendungsbedingte PCB-Emissionsquelle in Österreich dar.

Ein Eintrag von PCB in terrestrische Ökosysteme erfolgt über die Atmosphäre durch Verfrachtung belasteter Luft aufgrund oben dargestellter Quellen, die Ausbringung von PCB-haltigen Siedlungsabfällen sowie im Zuge von Überschwemmungen. Eine weitere Möglichkeit stellen lokale Schadensfälle dar. In österreichische Waldökosysteme werden keine Siedlungsabfälle ausgebracht. Der PCB-Eintrag über die Atmosphäre ist daher in diesen Ökosystemen maßgeblich für die Belastung. Über die Deposition kann dieser direkt und über die PCB-Akkumulation in Nadeln oder Blättern aus der Atmosphäre mit dem Streufall indirekt in den Waldboden gelangen (vgl. UMLAUF et al. 1994a, b). Untersuchungen zur PCB-Belastung in einem Waldboden und einem benachbarten Grünlandboden ergaben vielfach höhere PCB-Konzentrationen im Auflagehumus und in der Tiefenstufe 0-5 cm des Waldbodens. Eine zur Tiefenstufe 0-5 cm des Grünlandbodens vergleichbare PCB-Konzentration trat im Waldboden erst in der Tiefenstufe 5-10 cm auf (WEISS & RISS 1992). PCB-Gehaltsdifferenzen zwischen dem Auflagehumus und den Böden anderer Nutzungen werden häufig alleine mit den unterschiedlichen Gehalten an organischer Substanz und den unterschiedlichen Rohdichten erklärt (vgl. FIEDLER et al. 1995b). Die Ergebnisse der oben angeführten Untersuchung zeigen jedoch, daß als Erklärung für die Diskrepanzen der Bodengehalte unterschiedlicher Nutzungen zusätzlich ein höherer PCB-Eintrag in den Wald als auf benachbarten Freiflächen in Betracht zu ziehen ist. Ursachen dafür stellen die Auskämmeffekte des Kronendaches sowie der fehlende Biomasseentzug dar. Für die PCDD/F konnte dies bereits bewiesen werden (vgl. Kap. 3.1).

3.2.1.2 Toxikologie, Verhalten in der Umwelt

1966 wurde erstmals eine Untersuchung durchgeführt, bei der PCB in Umweltproben bestimmt wurden. Zwei Jahre später kam es in Japan zu den als „Yusho“ bezeichneten Massenvergiftungen durch den Verzehr PCB-haltigen Reisöls (KURATSUNE 1989). 1979 traten

derartige Reisölvergiftungen („Yu-Cheng“) in Taiwan auf (ROGAN 1989). Ab Anfang der 70er-Jahre begann die intensive toxikologische Erforschung dieser Substanzen. Eine umfassende Zusammenstellung des Wissensstandes zur Toxizität dieser Substanzen ist beispielsweise SAFE & HUTZINGER (1987) und FIEDLER et al. (1995b) zu entnehmen.

Die Gefahr akuter Wirkungen spielt eine geringere Rolle als die chronischen Effekte. In Tierversuchen wurden Veränderungen bzw. Schädigungen der Haut (Akne), der Leber, der Nieren, des Zentralnervensystems, des Magen-Darm-Traktes, des Immunsystems, des endokrinen Systems und des reproduktiven Systems nachgewiesen (HANSEN 1987). Ähnlich den PCDD/F ist ein wesentlicher biologischer Effekt die Induzierung mikrosomaler Enzyme in der Leber (PARKINSON & SAFE 1987). In Tierversuchen wurden teratogene Wirkungen festgestellt. Die erhöhte Fettlöslichkeit von PCB bewirkt die Eigenschaft der Plazentapassage sowie die Akkumulation dieser Substanzen in der Muttermilch. Aufgrund der vorliegenden Befunde werden die PCB als kanzerogen im Tierversuch eingestuft (Leberkrebs). Epidemiologische Studien beim Menschen erbrachten bisher keine Hinweise auf eine kanzerogene Wirkung (FIEDLER et al. 1995b).

Für die Toxikokinetik sowie die Toxizität spielt die Anzahl der Chloratome und deren Stellung eine entscheidende Rolle. Basierend auf der für die PCDD/F entwickelten Toxizitätsbewertung für Gemische dieser Substanzen anhand von Toxizitätsäquivalenzfaktoren sowie ähnlicher Wirkungsweisen wurden diese auch für PCB in Relation zu den PCDD/F-Faktoren abgeleitet. Derzeit liegen Toxizitätsäquivalenzfaktoren für mehrere non-ortho-substituierte, mono-ortho-substituierte und di-ortho-substituierte PCB vor (SAFE et al. 1990, AHLBORG et al. 1994, VAN LEEUWEN 1997). Das am stärksten toxische PCB-Kongener stellt das non-ortho-substituierte PCB 126 dar. Vergleichsweise zum Toxizitätsäquivalenzfaktor von 1 für das innerhalb der PCDD/F am stärksten toxische 2,3,7,8-TCDD beträgt er 0,1 für dieses PCB. Bei den anderen faktoriell bewerteten PCB liegt er um eine bis mehrere Zehnerpotenzen unter diesem Wert. Problematisch in diesem Zusammenhang ist allerdings die Tatsache, daß PCB zumeist in deutlich höheren Konzentrationen in der Umwelt nachweisbar sind als die PCDD/F. Aus diesem Grund stellen die PCB ein höheres toxikologisches Risiko dar als die PCDD/F (vgl. FIEDLER et al. 1995b).

Ähnlich den PCDD/F ist eine ökotoxikologische Beurteilung dieser Substanzen bisher nur ansatzweise möglich. Anhand der Erkenntnisse aus kontrollierten Versuchen mit einzelnen Arten sind die Auswirkungen auf das ökosystemare Gefüge kaum abschätzbar. Basierend auf reproduktionstoxischen Studien mit Rhesusaffen und Nerzen sowie der im Fett von Meeressäugern nachweisbaren PCB-Gehalte wird vermutet, daß sich unter Zugrundelegung der Biomagnifikationsfaktoren im aquatischen Lebensraum Wasserkonzentrationen um 2 ng PCB/l bereits reproduktionstoxisch bemerkbar machen (FIEDLER et al. 1995b). Untersuchungen von Eiern von Wasservögeln an der Nordsee ergaben, daß PCB in höheren Konzentrationen gefunden wurde als Lindan, HCB und DDX. Die PCB-Konzentrationen in nicht geschlüpften Eiern waren durchwegs höher (HEINISCH et al. 1994). Aus einer Zusammenfassung von Untersuchungen in der Tschechischen Republik zu PCB-Rückständen in freilebendem Wild ist entnehmbar, daß sich die gefundenen PCB-Kontaminationen durch eine erhöhte Mortalität der Tiere, die Resorption von Embryos, eine erhöhte Anzahl von Mißbildungen und herabgesetzte Fertilität bemerkbar machten. Diese Erkenntnisse sind jedoch im Detail nicht dargestellt. Rehwild, Schwarzwild, Hasen und Hirsche zählten mit Gehalten zwischen 0,2 und 2,0 mg PCB/kg Fettgewebe zu den am höchsten kontaminierten Tiergruppen. Freilebende Vögel in Stadtgebieten wiesen noch höhere PCB-Konzentrationen auf. Fasane und Damhirsche waren am wenigsten mit PCB-Rückständen belastet (ROB et al. 1994). Vor kurzem fand die besondere Toxizität für Wildtiere in einer Aufstellung von PCB-Toxizitätsäquivalenzfaktoren durch die WHO für Säugetiere, Fische und Vögel gemessen am 2,3,7,8-TCDD ihren Niederschlag (VAN LEEUWEN 1997). Für Säugetiere wird das am

meisten toxische PCB 126 gegenüber 2,3,7,8-TCDD mit einem Faktor von 0,1, für Vögel neben diesem auch PCB 81 mit einem Faktor von 0,1 und PCB 77 mit einem Faktor von 0,05 gewichtet. Die anderen bewerteten Kongenere weisen deutlich geringere Toxizitätsäquivalenzfaktoren auf.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PCB werden maßgeblich von der Anzahl der Chloratome und deren Stellung mitbestimmt. Generell weisen die PCB eine ausgeprägte Fettlöslichkeit, niedrige Dampfdrücke und hohe Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten auf. Schmelzpunkt und Fettlöslichkeit nehmen mit steigendem Chlorierungsgrad zu, Dampfdruck und Wasserlöslichkeit dagegen ab. Aufgrund dieser Eigenschaften weisen die höherchlorierten PCB eine ausgeprägte Tendenz zur Biomagnifikation in Nahrungsketten und zur Anreicherung in fetthaltigen Strukturen auf. Aufgrund der Henry-Konstanten und der Fugazität besitzen die PCB - ähnlich den PCDD/F - die Tendenz, die Kompartimente Luft und Wasser zu verlassen und bevorzugt am Boden bzw. Sediment zu adsorbieren. Aufgrund dieser Eigenschaft und der starken Bindung v.a. an die organische Substanz stellt der Boden eine bedeutende Senke für diese Verbindungen dar. Auch hinsichtlich der Verlagerung im Boden stellt der Chlorierungsgrad eine bedeutende Einflußgröße dar. PCB mit geringerem Chlorierungsgrad werden innerhalb des Bodenprofils deutlich stärker verlagert als die hochchlorierten PCB, die in erster Linie in den obersten Bodenschichten gebunden sind (WEISS et al. 1993). Für niedrig chlorierte Kongenere (1 bis 3 Chloratome) wird eine Halbwertszeit im Boden von ca. sechs Monaten angegeben, hoch chlorierte (4 bis 10 Chloratome) sind dagegen weitgehend persistent im Boden (Zusammenstellung in JONECK & PRINZ 1993).

Anhand von Experimenten unter Laborbedingungen wurden verschiedene Abbaumöglichkeiten für PCB nachgewiesen. Die Hydrolyse und der photolytische Abbau durch UV-Licht dürften unter Umweltbedingungen jedoch keine bzw. eine nur untergeordnete Rolle spielen. Prinzipiell ist auch die Metabolisierungsrate sehr gering. Die Anzahl der Chloratome und deren Stellung spielt dabei wiederum eine entscheidende Rolle. V.a. jene PCB-Kongenere, die nicht metabolisierbar sind, erwiesen sich im Tierversuch als die besonders toxischen. Aerober, besonders aber anaerober mikrobieller Abbau von PCB konnte in Versuchen beobachtet werden. Dies erfordert allerdings u.a. das Vorhandensein entsprechend befähigter Mikroorganismen (FIEDLER et al. 1995b).

Ein Transfer vom Boden in die Pflanze kann bei Wurzelgemüsen von Relevanz sein, ist aber bei oberirdischen Pflanzenteilen gegenüber anderen Transferpfaden vernachlässigbar (FRIES & MARROW 1981, KAMPE 1987, KÖNIG & HEMBROCK 1989, WITTE et al. 1989).

3.2.2 Gehalte in den Fichtennadeln

Die einzelnen PCB-Kongenere lagen durchwegs unter der Bestimmungsgrenze für eine eindeutige Quantifizierung von 0,46 µg/kg, weshalb für diese die Nachweisgrenze (0,2 µg/kg) als Wert eingesetzt wurde („Mindestgehalte“, siehe Kap. 2.4). Die in Tabelle 3.2.1 und in der Abbildung 3.2.2 dargestellten Nadelgehalte sollten daher nicht „überinterpretiert“ werden. Aus diesem Grund wurden die PCB-Nadelgehalte auch für weiterführende statistische Analysen und Gegenüberstellungen zu den Auflagehumusgehalten nicht herangezogen.

Bemerkenswert ist, daß das niedrigchlorierte und somit flüchtigere PCB 28 häufiger über der Nachweisgrenze lag als alle anderen Kongenere und somit offenbar häufig höhere Konzentrationen aufwies als alle anderen Kongenere. Auffällig ist weiters, daß die Standorte, bei denen dies der Fall war, alle im Alpenbereich liegen (vgl. Tab. 3.2.2 mit Lage in Abb. 3.2.2). Niedrigchlorierte PCB wie beispielsweise PCB 28 liegen in der Atmosphäre in der Gasphase

vor (DUINKER & BOUCHERTALL 1989). Fichtennadeln akkumulieren PCB in erster Linie aus der Gasphase (UMLAUF et al. 1994a, 1994c). Dies sowie der relative Verlust höherchlorierter PCB im Zuge des atmosphärischen Transports durch Ausregnung der Partikel, in denen diese hauptsächlich gebunden sind, und die Revolatilisation der flüchtigeren PCB aus dem Boden könnten eine Rolle für das Zustandekommen dieses Ergebnisses spielen (FRIES & MARROW 1981, SCHREITMÜLLER & BALLSCHMITER 1992).

PCB-Gehalte aus vergleichbaren Untersuchungen liegen wenige vor. Auf Freiflächen exponierte Klonfichten in Baden-Württemberg (n=30) wiesen PCB-Gehalte zwischen 1,5 und 8,3 µg/kg, Standortfichten industrieller Ballungsräume (n=12) zwischen 4,9 und 27,5 µg/kg also insgesamt deutlich höhere wie in der vorliegenden Untersuchung auf (vgl. Tab. 3.2.1, LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993c). PCB-Gehalte, die ähnlich niedrig wie jene der österreichischen Hintergrundstandorte waren, wurden in mehrjährigen Kiefernadeln dünnbesiedelter Regionen Großbritanniens gefunden (TREMOLADA et al. 1996). Die Autoren konnten einen Trend abnehmender PCB-Gehalte in den letzten Jahren beobachten. Die Untersuchung archivierter Umweltproben ergab deutlich erhöhte PCB-Gehalte Ende der 60er Jahre und eine deutlich abnehmende Tendenz in den Jahren danach (ALCOCK et al. 1993, JONES et al. 1995). Das unterschiedliche Beprobungsjahr könnte daher neben Standortsunterschieden eine weitere Ursache für die vergleichsweise zu deutschen Bundesländern niedrigen PCB-Gehalte österreichischer Hintergrundstandorte darstellen.

Tab. 3.2.1: PCB (Summe der 6 VDLUFA-Kongenere) in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

PCB	Median (n=24)	Bereich (n=24)	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum (Literatur)
µg/kg	0,20 (<BG)	n.n.-0,40 (<BG)	3,1 (1,5-8,3) ¹	14,4 (4,9-27,5) ²

¹ Baden-Württemberg, Klonfichten auf Freiflächen, Probenahme 1990, Median und Bereich (n=30), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993c)

² Baden-Württemberg, Probenahme 1990, Median und Bereich (n=12), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993c)

In Abbildung 3.2.2 ist die Lage jener Standorte ersichtlich, in denen PCB im ersten Nadeljahrgang nachgewiesen werden konnten. Eine lagemäßige Präferenz dieser Standorte ist nicht erkennbar.

PBB konnten in den Fichtennadeln generell nicht nachgewiesen werden (<0,2 bzw. <0,4 µg/kg je Einzelsubstanz).

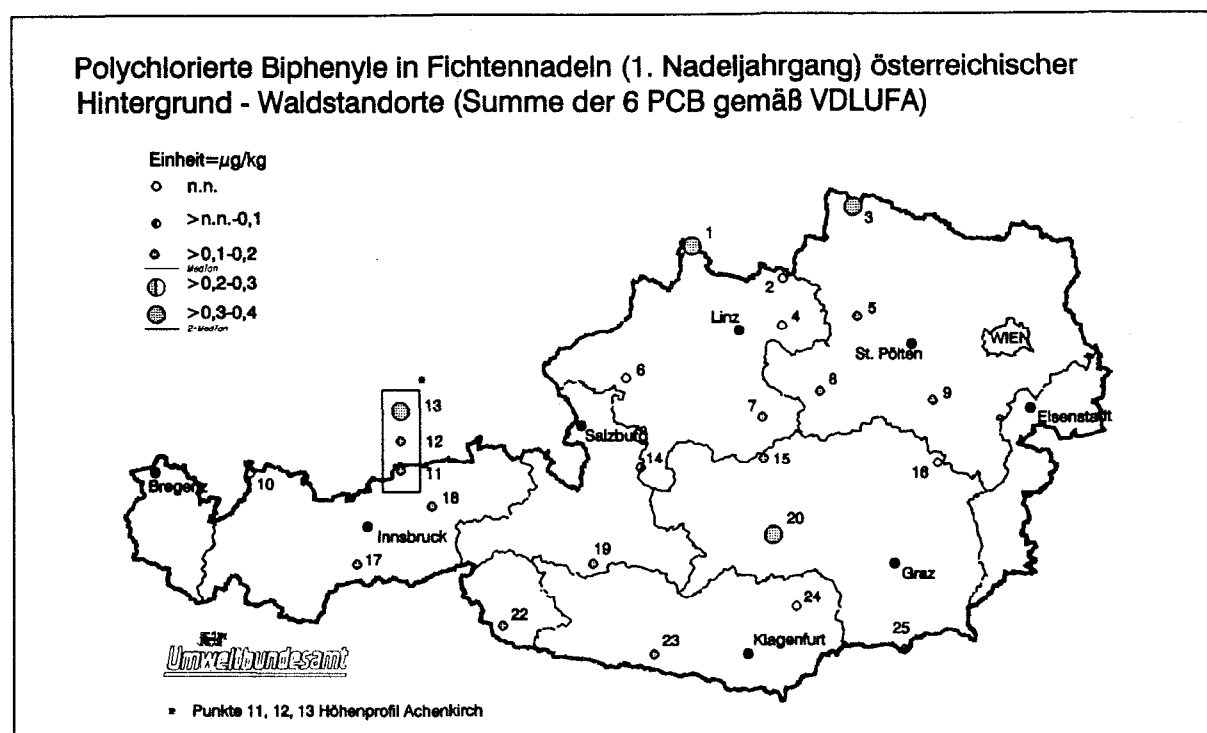


Abb. 3.2.2

Tab. 3.2.2: PCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg

Standort	PCB28	PCB52	PCB101	PCB153	PCB138	PCB180	Summe der 6 PCB	PCB81	PCB77	PCB126	PCB169
1	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	<0,46	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
3	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
7	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
8	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
9	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
11	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
13	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
14	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
15	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
18	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
19	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
20	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
23	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Median							0,2				

3.2.3 Gehalte im Auflagehumus

Die PCB-Gehalte zwischen 0,20 und 7,46 µg/kg (Median 3,25 µg/kg) liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie jene anderer Untersuchungen. Der Median der PCB-Gehalte im Auflagehumus von Waldböden Baden-Württembergs lag bei <0,5 µg/kg (LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993b). Im Nahbereich von Linz wurden vielfach höhere PCB-Gehalte im Auflagehumus festgestellt (Tab. 3.2.3). In 0-5 cm Grünland- und 0-20 cm Ackerböden Oberösterreichs lagen die Mediane der PCB-Gehalte bei 1,4 bzw. 0,8 µg/kg (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993). Im Auflagehumus von Hintergrundstandorten Bayerns und der USA wurden deutlich höhere PCB-Gehalte gefunden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei diesen Untersuchungen die Streuschicht des Auflagehumus nicht mitanalysiert wurde. In der Streuschicht sind die PCB-Gehalte geringer als in darunterliegenden Auflagehumushorizonten (REISCHL et al. 1990a). Die Konzentrationen der zitierten Untersuchungen aus diesen beiden Ländern liegen damit in Relation zu jenen des gesamten Auflagehumus höher. Die in Tabelle 3.2.3 in Klammer angeführten Werte sind aus diesem Grund nicht unmittelbar mit jenen der vorliegenden Untersuchung vergleichbar.

Tab. 3.2.3: PCB (Summe der 6 VDLUFA-Kongenere) im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

PCB	Median (n=25)	Bereich (n=25)	Mittelwert (n=25)	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum, emittentennah (Literatur)
µg/kg	3,25	0,20-7,46	3,64	<0,5 (121) ¹ (82), (<1-833) ² 23,9 ⁶ (8,5), (7,5-9,3) ⁷ (16,7), (1,5-50,4) ⁸	(63), (<1-953) ³ (72), (<1-1257) ⁴ 74,6 ⁵

¹ Baden-Württemberg, Median, 90er-Perzentil in Klammer (n=151), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993b)

² Bayern, Median bzw. Bereich (n=22), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

³ Bayern, Ballungsräume, Median bzw. Bereich (n=44), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

⁴ Bayern, Verdachtsstandorte, Median bzw. Bereich (n=7), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

⁵ Steyregg, Prallhang zur Großindustrie (n=1), WEISS et al. (1993)

⁶ 10 km nördlich von Linz (n=1), WEISS et al. (1993)

⁷ USA, Hubbard Brook, Mittelwert bzw. Bereich (n=5), nach Division der Ergebnisse von SMITH et al. (1993) zum Gesamt-PCB-Gehalt des Auflagehumus ohne Streuschicht durch 5 entsprechend Angaben in FIEDLER et al. (1995b) zur Gewährleistung eines näherungsweisen Vergleiches mit dem PCB-Gehalt der vorliegenden Untersuchung resultierend aus der Summe der 6 VDLUFA-Kongenere

⁸ USA, Mount Moosilauke, Mittelwert bzw. Bereich (n=20), nach Division der Ergebnisse von SMITH et al. (1993) zum Gesamt-PCB-Gehalt des Auflagehumus ohne Streuschicht durch 5 entsprechend Angaben in FIEDLER et al. (1995b) zur Gewährleistung eines näherungsweisen Vergleiches mit dem PCB-Gehalt der vorliegenden Untersuchung resultierend aus der Summe der 6 VDLUFA-Kongenere

Zusätzlich wurden die Proben auch auf die Gehalte ausgewählter koplanarer PCB analysiert, die toxischer als die anderen PCB eingestuft werden. Koplanare PCB lagen nur im Auflagehumus einzelner Standorte über der Nachweisgrenze von 0,2 µg/kg. Auffällig erhöht ist der Gehalt von PCB 126 im Auflagehumus des Standortes 1, Schöneben (Tab. 3.2.4). Dieses als am stärksten toxisch eingestufte PCB weist für Mensch, Säugetiere und Vögel einen Toxizitätsäquivalenzfaktor bezogen auf das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin von 0,1 auf (vgl. Kap. 3.2.1.2). Die PCDD/F-Konzentration im Auflagehumus dieses stark belasteten Hintergrund-Standortes betrug 31 ng ITEQ/kg (vgl. Kap. 3.1.3). Der Gehalt von PCB 126 auf diesem Standort betrug 750 ng/kg (0,75 µg/kg). Eine Umrechnung der Konzentration von

PCB 126 in toxische Äquivalente ergibt eine Konzentration von 75 ng TE/kg. Alleine die Konzentration dieses Kongeners entspricht also der zweieinhalbfachen Toxizitätsbelastung wie alle PCDD/F zusammen. Ähnliches gilt für die Standorte 20 und 25, wo PCB 126 zwar unter der Bestimmungsgrenze, aber über der Nachweisgrenze von 200 ng/kg lag (Tab. 3.2.4). Das bedeutet, daß im Auflagehumus dieser beiden Standorte PCB 126 im Ausmaß von mindestens 20 ng TE/kg enthalten ist. Die PCDD/F-Konzentrationen im Auflagehumus dieser beiden Standorte sind mit 1,6 bzw. 3,3 ng ITEQ/kg vergleichsweise vielfach geringer. Berücksichtigt man PCB 77, das nach der neuesten Beurteilung durch die WHO (VAN LEEUWEN 1997) bei Vögeln mit einem Toxizitätsäquivalenzfaktor von 0,1 gewichtet wird, so ergibt sich für die Standorte 13, 22 und 24, in deren Auflagehumus dieses Kongener über der Nachweisgrenze von 200 ng/kg lag (Tab. 3.2.4), ebenfalls eine Konzentration von mindestens 20 ng TE(WHO)/kg. Die aus den PCDD/F resultierenden TE-Konzentrationen für Vögel gemäß WHO sind für diese Standorte mit 7,4, 5,7 bzw. 6,1 ng TE(WHO)/kg ebenfalls deutlich geringer. Diese Beispiele verdeutlichen, daß den PCB hinsichtlich der Belastung der Umwelt ein mindestens gleich hoher, wenn nicht höherer Stellenwert wie den PCDD/F einzuräumen ist.

Leider waren die Nachweisgrenzen für die PCB um Größenordnungen höher als jene der PCDD/F, sodaß die Konzentrationen der analysierten koplanaren PCB, für die Äquivalenzfaktoren bereits existieren, bei den meisten Proben unter der Nachweisgrenze lagen. Eine Gesamtoxizitätsangabe PCB und PCDD/F zusammen ist damit nicht möglich.

Die Gruppe der Standorte des Mühl- und Waldviertels weist - wie bei den PCDD/F- höhere PCB-Gehalte auf als die Gruppen von Standorten aus anderen Landschaftsräumen (Abb. 3.2.3, Lagezuordnung siehe Kap. 2.1). Die Unterschiede waren jedoch nur bei statistischem Zwei-Gruppen-Vergleich signifikant, und zwar zwischen der Gruppe „Mühl- und Waldviertel“ und der Gruppe „Nördlicher Alpenbereich“ sowie der Gruppe „Südost-Alpenbereich“ (Abb. 3.2.4). Bei statistischem Mehrgruppenvergleich wurde das Signifikanzniveau ($p < 0,05$) leicht überschritten. Eine grobe Zuordnung der Standorte zu den Gruppen „nördliche“ und „südliche“, „östliche“ und „westliche“ sowie < 1.000 m und > 1.000 m Seehöhe ergab keine signifikanten Unterschiede zwischen den jeweiligen Lagegruppen. Die Darstellung der PCB-Gehalte je kg und je Hektar Auflagehumus zeigt eine ähnliche Belastungssituation (Abb. 3.2.5).

Von den 22 untersuchten PBB lagen nur wenige auf einzelnen Standorten über der Nachweisgrenze von 0,2 bzw. 0,5 µg/kg je Einzelsubstanz. Alle Gehalte lagen jedoch unter der Bestimmungsgrenze für eine eindeutige Quantifizierung. An folgenden Standorten konnten PBB nachgewiesen werden: 4, 12, 13, 14, 19, 20, 21, 22, 23, 24. Dies betraf also in erster Linie Standorte im südlichen Österreich (vgl. Lage mit Abb. 3.2.3). Folgende PBB-Kongenere waren insgesamt im Auflagehumus dieser Standorte nachweisbar: PBB 1, PBB 29, PBB 49, PBB 52, PBB 80 und PBB 103.

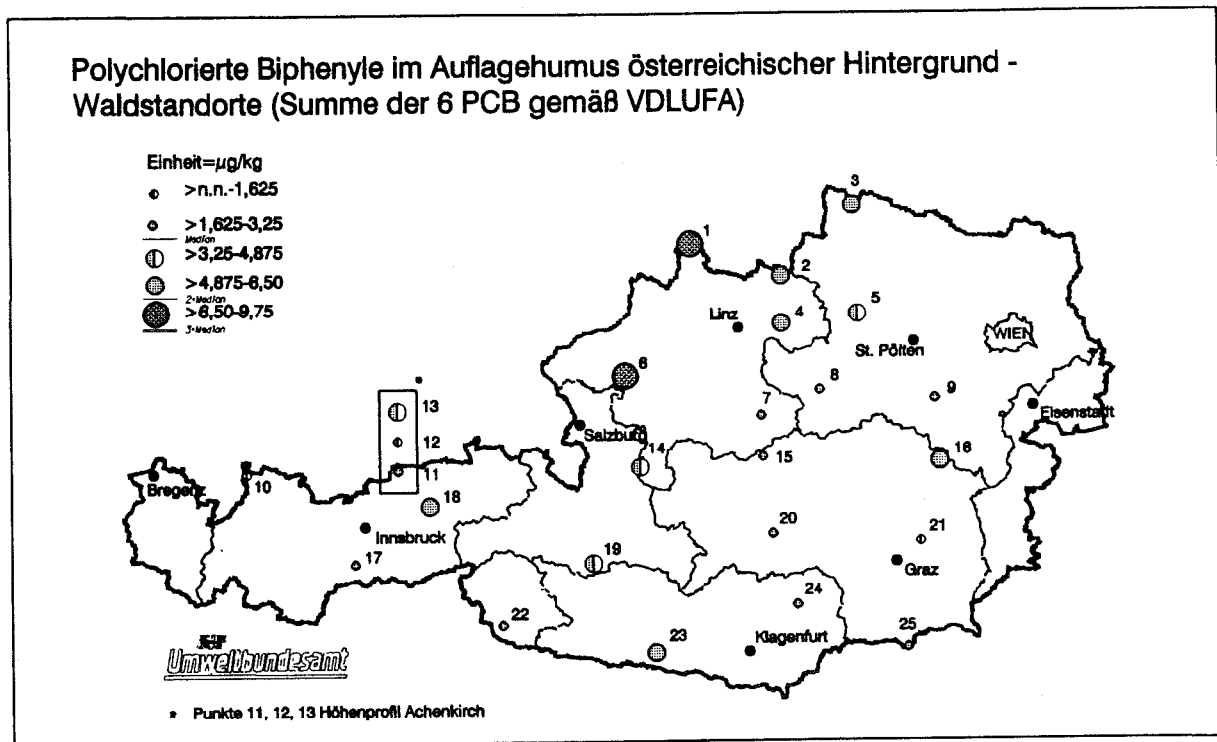


Abb. 3.2.3

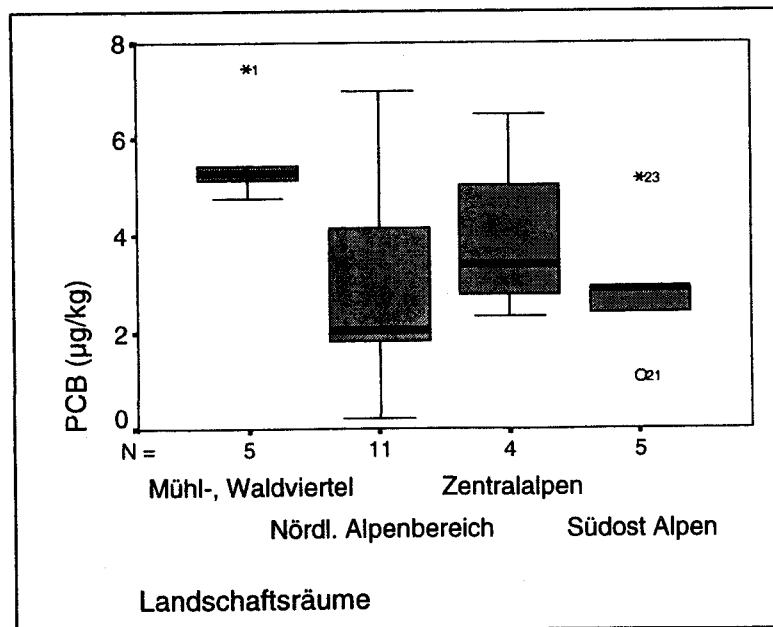


Abb. 3.2.4: Boxplots der PCB im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume

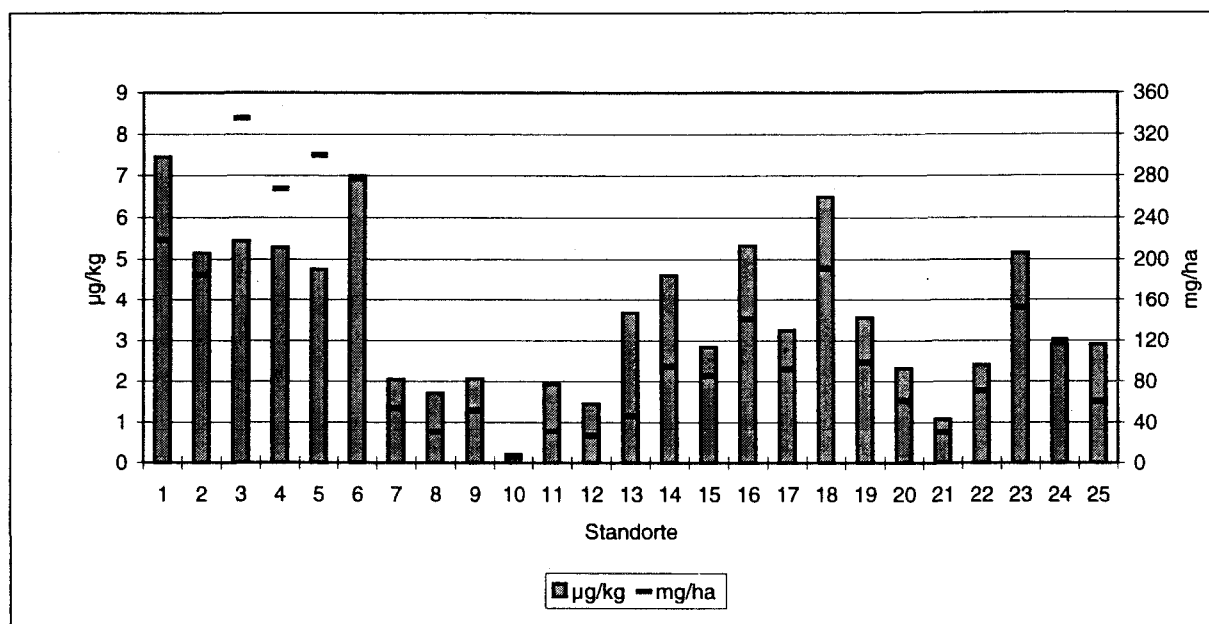


Abb. 3.2.5: PCB im Auflagehumus

Tab. 3.2.4: PCB im Auflagehumus in µg/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je Hektar

Standort	PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180	Summe der 6 PCB	PCB77	PCB81	PCB126	PCB169	Summe der 6 PCB	Auflagehumus
	µg/kg											mg/ha	t/ha
1	n.n.	n.n.	<0,46	3,80	1,90	1,56	7,46	n.n.	n.n.	0,75	n.n.	218	29,3
2	n.n.	n.n.	<0,46	2,43	1,39	1,13	5,15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	185	36,0
3	n.n.	n.n.	0,63	2,15	1,33	1,33	5,44	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	336	61,7
4	n.n.	n.n.	0,61	2,14	1,22	1,32	5,29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	267	50,6
5	n.n.	n.n.	n.n.	2,28	1,24	1,24	4,76	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	300	63,1
6	n.n.	n.n.	0,72	3,29	1,49	1,49	6,99	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	277	39,6
7	n.n.	n.n.	n.n.	1,32	0,53	<0,46	2,05	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	53	26,0
8	n.n.	n.n.	<0,46	0,88	0,43	<0,46	1,71	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	17,8
9	n.n.	n.n.	n.n.	0,96	0,59	0,51	2,06	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	52	25,1
10	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	0,20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6	30,9
11	n.n.	n.n.	n.n.	0,88	0,63	0,42	1,93	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	31	16,1
12	n.n.	<0,46	n.n.	0,53	0,52	<0,46	1,45	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	26	18,1
13	n.n.	n.n.	n.n.	2,02	0,89	0,77	3,68	<0,46	n.n.	n.n.	<0,46	46	12,6
14	n.n.	n.n.	<0,46	2,45	1,12	0,85	4,62	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	95	20,5
15	n.n.	n.n.	n.n.	1,56	0,62	0,66	2,84	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	86	30,2
16	n.n.	n.n.	<0,46	2,62	1,36	1,15	5,33	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	141	26,4
17	n.n.	n.n.	<0,46	1,82	0,69	0,54	3,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	92	28,3
18	n.n.	n.n.	<0,46	3,20	1,49	1,60	6,49	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	191	29,5
19	n.n.	n.n.	n.n.	2,20	0,64	0,72	3,56	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	99	27,7
20	n.n.	n.n.	<0,46	0,87	0,59	0,66	2,32	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	61	26,3
21	n.n.	n.n.	n.n.	0,67	<0,46	<0,46	1,07	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	30	27,7
22	n.n.	n.n.	<0,46	1,02	0,62	0,57	2,41	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	71	29,3
23	n.n.	n.n.	0,57	2,19	1,36	1,04	5,16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	152	29,5
24	n.n.	n.n.	<0,46	1,37	0,65	0,68	2,90	<0,46	n.n.	n.n.	<0,46	120	41,4
25	n.n.	n.n.	<0,46	1,33	0,68	0,70	2,91	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	61	20,8
Median	n.n.	n.n.	<0,46	1,82	0,68	0,70	3,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	92	
Mittelw.				1,77	0,89	0,79	3,64					121	

3.2.4 Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche für den Auflagehumus

Zwischen den fast durchwegs nachgewiesenen höherchlorierten PCB 138, 153 und 180 traten durchwegs signifikant positive Beziehungen mit Korrelationskoeffizienten über 0,9 auf. Die anderen PCB-Kongeneren lagen zumeist unter der Nachweis- und Bestimmungsgrenze und zwar besonders bei jenen Standorten die insgesamt geringe Konzentrationen im Auflagehumus aufwiesen (Tab. 3.2.4). Aus diesen Ergebnissen mußte erwartet werden, daß Unterschiede hinsichtlich des Musters kaum vorhanden sind oder sehr stark von der Höhe der Konzentration in Verbindung mit der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze abhängig sind. Clusteranalysen zur Identifizierung von Musterunterschieden wurden zwar durchgeführt, die Ergebnisse bestätigen aber, daß die gefundenen Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten keine „echten“ sind, sondern stark von Gehalten über und unter den Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aufgrund der Gesamtbelastung des jeweiligen Standorts abhängig sind. Die Ergebnisse sind daher nicht vertrauenswürdig und werden nicht dargestellt.

Das mittlere PCB-Muster im Auflagehumus aller Standorte ist in Abbildung 3.2.6 dargestellt. Das Muster wird durch die höherchlorierten PCB 138, 153 und 180 dominiert, die durch eine höhere Persistenz und eine geringere Verlagerbarkeit im Boden gekennzeichnet sind (WEISS et al. 1993). Das gefundene PCB-Muster im Auflagehumus ist jenem eines technischen PCB-Gemisches mit rd. 60 % Chloranteil wie beispielsweise „Clophen A 60“ sehr ähnlich (vgl. VDLUFA 1985, FIEDLER et al. 1995b). Ein grundsätzlich ähnliches PCB-Muster wurde auch in den untersuchten Grünland- und Ackerböden der Oberösterreichischen Bodenzustandsinventur gefunden (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESGREGIERUNG 1993). Bei der Untersuchung mariner und kontinentaler Luftmassen wurde ein derartiges PCB-Muster als typisch kontinental eingestuft, das sich von jenem unbelasteter mariner Luftmassen durch höhere Anteile höherchlorierter PCB deutlich unterscheidet (SCHREITMÜLLER & BALLSCHMITER 1992). Dies ist auf das bevorzugte Auswaschen von höherchlorierten PCB mit dem Regen, da diese im Unterschied zu den niedrig chlorierten PCB fast vollständig partikulär gebunden vorliegen, und die damit verbundene relative Anreicherung von niedrigchlorierten PCB in der Atmosphäre unbelasteter mariner Gebiete zurückzuführen (vgl. DUINKER & BOUCHERTALL 1989).

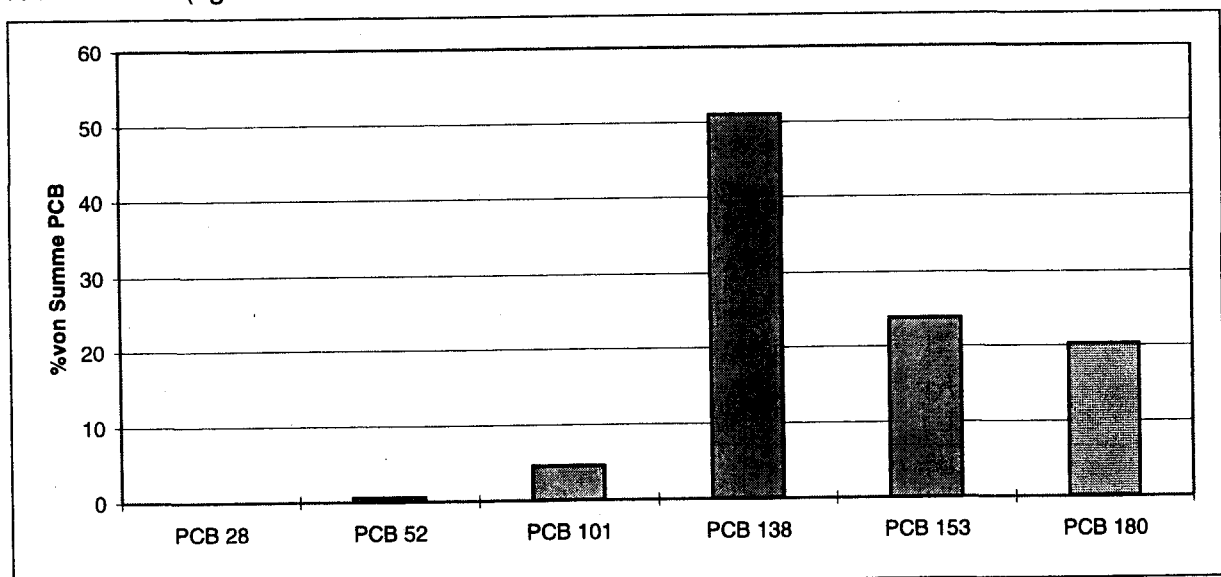


Abb. 3.2.6: Mittleres PCB-Muster im Auflagehumus (relativ)

3.2.5 Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)

3.2.5.1 Fichtennadeln

Im 1. Nadeljahrgang lagen die PCB-Gehalte am höchstgelegenen Standort 13 höher als auf den darunterliegenden Standorten 11 und 12 (Tab. 3.2.2; Kap. 3.2.2). Dieses Ergebnis resultiert allerdings daraus, daß von den 6 PCB in 850 und 1125 m nur jeweils eines nachgewiesen werden konnte, in 1650 m jedoch zwei. Die nachgewiesenen PCB lagen jedoch unter der Bestimmungsgrenze für eine eindeutige Quantifizierung, weshalb für diese die Nachweisgrenze als Wert eingesetzt wurde („Mindestgehalte“, siehe Kap. 2.4). Dieses Ergebnis sollte daher nicht „überinterpretiert“ werden.

PBB waren in Achenkirch in den Nadeln nicht nachweisbar.

3.2.5.2 Auflagehumus

Bezogen auf kg Trockensubstanz und Hektar lagen die PCB-Gehalte im Auflagehumus am höchstgelegenen Standort 13 höher als auf den darunterliegenden (Abb. 3.2.7). Der Schluß liegt daher nahe, daß dieser Standort vergleichsweise zu den darunterliegenden längerfristig höheren PCB-Einträgen ausgesetzt war. Eine ähnliche belastungsmäßige Höhenabhängigkeit entlang des Höhenprofils wurde auch bei den meisten anderen Schadstoffen gefunden. Der in der Mitte gelegene Standort 12 wies die niedrigsten Gehalte im Auflagehumus auf.

Im Auflagehumus konnten einzelne PBB-Kongeneren an den Standorten 12 in 1125 und 13 in 1650 m Seehöhe nachgewiesen werden, die jedoch alle unter der Bestimmungsgrenze lagen.

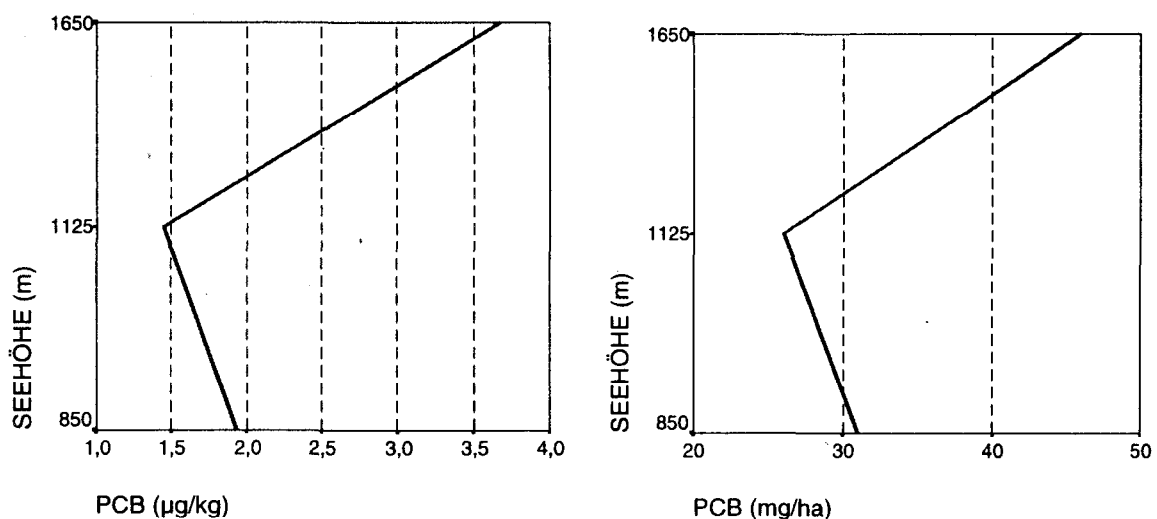


Abb. 3.2.7: PCB im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.2.6 PCB in einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

Erwartungsgemäß liegen die PCB-Konzentrationen in den mehrjährigen Nadeln und v.a. im Auflagehumus deutlich höher wie im 1. Nadeljahrgang. Vom Auflagehumus nehmen die Konzentrationen mit zunehmender Bodentiefe fast durchwegs wieder ab (Abb. 3.2.8). Auffäl-

lig ist wie bei anderen Schadstoffen der Standort 7, dessen PCB-Gehalte im 2. Nadeljahrgang ähnlich hoch sind wie jene des Auflagehumus und dessen PCB-Konzentration in der Mineralbodentiefenstufe 0-5 cm höher ist als im darüberliegenden Auflagehumus. Raschere Umsetzungsbedingungen im Auflagehumus könnten für das Zustandekommen dieses Ergebnisses eine Rolle spielen. Bezogen auf den Hektar weist der Boden dieses Standorts trotz der geringen PCB-Konzentrationen im Auflagehumus die vergleichsweise höhere PCB-Masse auf. Der bisherige PCB-Gesamteintrag in diesen Standort dürfte daher insgesamt höher gewesen sein als jener der anderen Standorte, war jedoch auf allen fünf eingehender untersuchten Standorten in einer ähnlichen Größenordnung (Abb. 3.2.9).

Die mittleren Muster in den 3 Nadeljahrgängen und den einzelnen Bodentiefenstufen der näher untersuchten Standorte zeigen, daß im 1. Nadeljahrgang eher niedrigchlorierte PCB nachweisbar waren, in den älteren Nadeljahrgängen sowie in den Bodentiefenstufen eher höherchlorierte PCB (Abb. 3.2.10). Das mittlere Muster im 1. Nadeljahrgang ist aufgrund der geringen Nachweise von PCB bei den fünf näher untersuchten Standorten lediglich als Hinweis zu verstehen, daß in diesem Nadeljahrgang eher die niedrig chlorierten PCB nachweisbar waren. Aufgrund der diesbezüglich grundsätzlich gleichen Ergebnisse bei allen 25 Standorten, ist dies jedoch gut abgesichert (vgl. Kap. 3.2.2). Daraus ist abzuleiten, daß markante Unterschiede bei den PCB-Mustern zwischen erstem Nadeljahrgang und älteren Nadeljahrgängen - wie in Abb. 3.2.10 dargestellt - vorhanden sind. Dieser könnte auf die fehlende Winterperiode im 1. Nadeljahrgang und unterschiedliche physiko-chemischen Eigenschaften der einzelnen PCB zurückzuführen sein. Niedrig chlorierte PCB weisen einen höheren Dampfdruck auf als höherchlorierte PCB, erreichen rascher ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Umgebungsluft- und Nadelkonzentration und sind bevorzugt in der Gasphase der Atmosphäre vorhanden (DUINKER & BOUCHERTALL 1989, UMLAUF et al. 1994c, HORSTMANN & McLACHLAN 1998). Aufgrund der bevorzugten Akkumulation aus der Gasphase verbunden mit der unterschiedlichen Gleichgewichtseinstellung zwischen Nadel und Umgebungsluft wäre eine vergleichsweise stärkere und raschere Aufnahme, aber auch Desorption von niedrigchlorierten PCB erwartbar. Die langsamere Gleichgewichtseinstellung und Desorption bei höherchlorierten PCB könnte dafür verantwortlich sein, daß diese die Konzentration der niedrigchlorierten PCB in den Nadeln erst mit fortgeschrittener Expositionszeit übertreffen. Untersuchungen von UMLAUF et al. (1994c) stützen diese Vermutung. In Begasungsexperimenten konnten sie zeigen, daß v.a. das hochchlorierte PCB 180 auch nach drastischem Rückgang der Umgebungsluftkonzentration weiter in den Nadeln akkumulierte.

Auffällig ist weiters, daß PCB 28 und 52 zwar nicht im Auflagehumus aber in den darunterliegenden Mineralbodentiefenstufen nachweisbar ist (Abb. 3.2.10). Ergebnisse für Bodenprofile einer anderen Untersuchung konnten bereits darauf hinweisen, daß diese beiden Kongenere im Boden deutlich verlagerbar sind (WEISS et al. 1993). Das Umgekehrte tritt beim hochchlorierten PCB 180 auf, dessen Anteile an der Gesamtbelastung vom 2. Nadeljahrgang bis in die unterste Bodentiefenstufe, wo es nicht mehr nachweisbar war, deutlich abnehmen. Ähnliches zeigt sich für PCB 101. PCB 138 ist im Waldboden in markant höheren Anteilen an der Gesamtbelastung vorhanden als in den einzelnen Nadeljahrgängen und bis in die unterste Bodentiefenstufe dominierend vorhanden (Abb. 3.2.10).

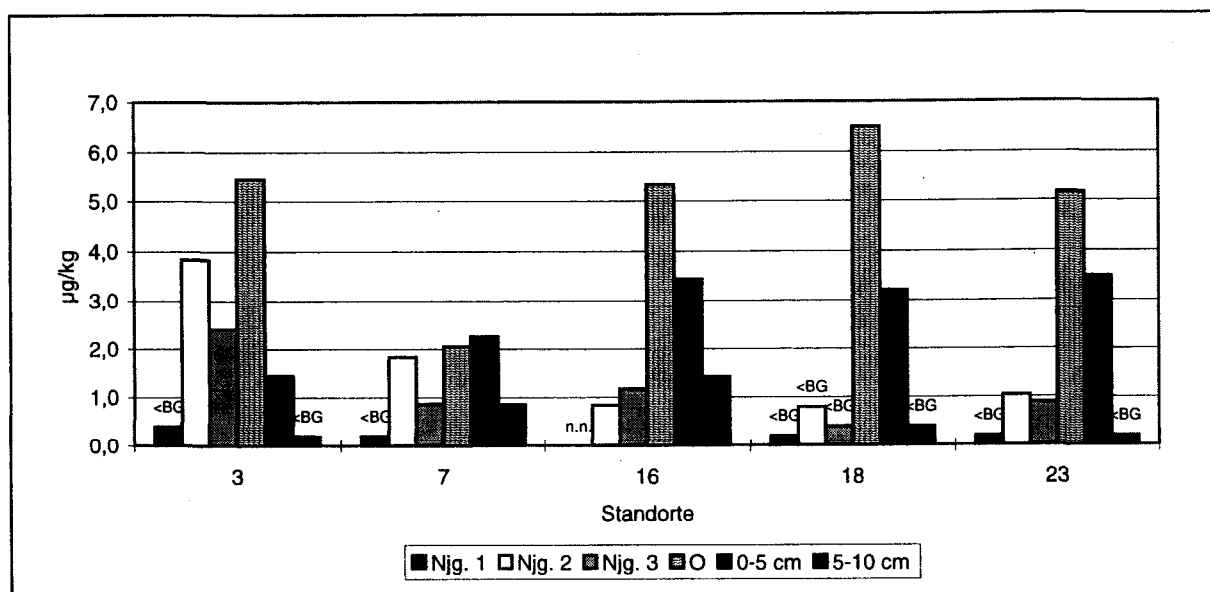


Abb. 3.2.8: PCB in den einzelnen Nadeljahrgängen und im Bodenprofil ausgewählter Standorte

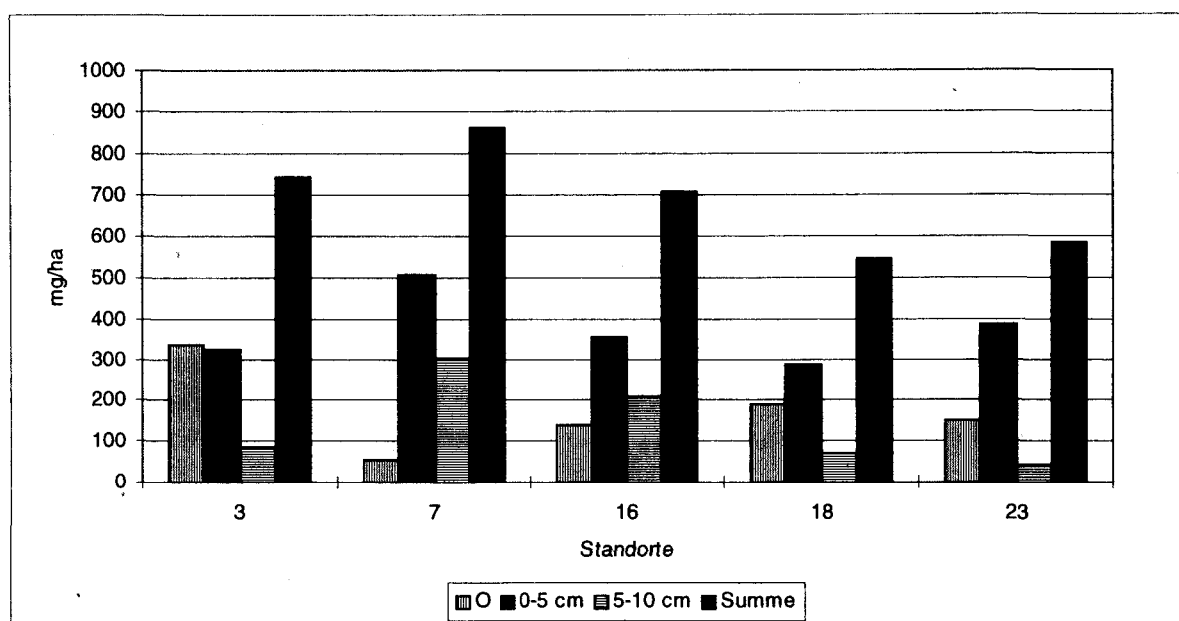


Abb. 3.2.9: PCB je Hektar Bodentiefenstufe ausgewählter Standorte

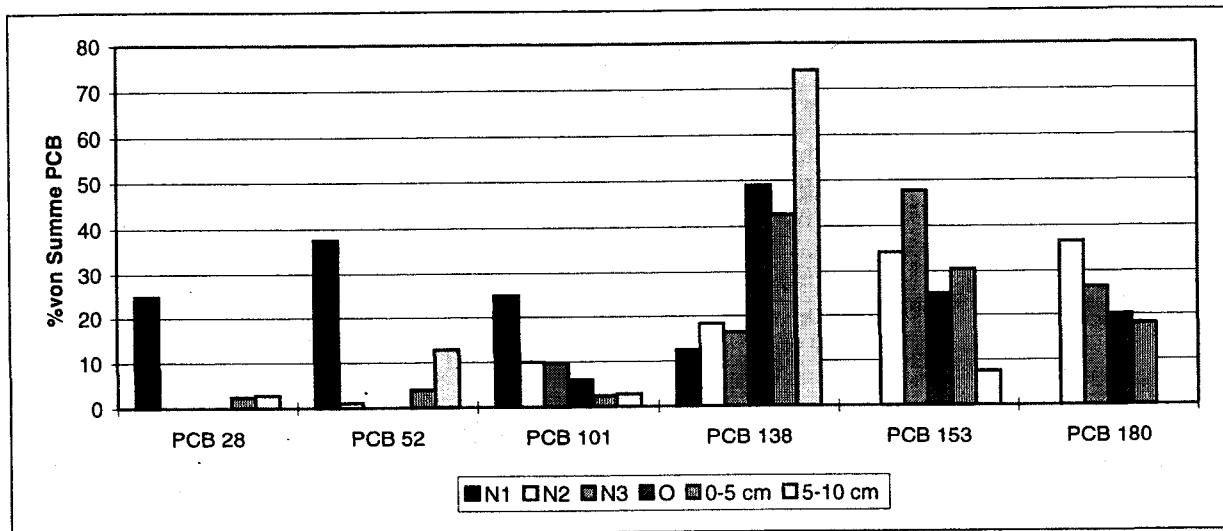


Abb. 3.2.10: Mittleres PCB-Muster (relativ) in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

3.2.7 Abschätzung der im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen PCB

Im Waldboden Österreichs, der 46 % der Landesfläche repräsentiert, findet sich nur ein Bruchteil jener PCB-Mengen, die Schätzungen zufolge bisher in Österreich eingesetzt wurden. Dies trifft sowohl für die eingesetzten PCB-Mengen insgesamt als auch für jene in „offenen Systemen“ zu, die besonders für ein Entweichen und die Belastung der Umwelt in Betracht zu ziehen sind (Tab. 3.2.5). Ähnliche Ergebnisse werden auch aus Großbritannien berichtet. Eine Bilanzierung der in der gesamten Umwelt Großbritanniens vorhandenen PCB ergab, daß diese nur 1% der gesamten, in diesem Land in Verkehr gebrachten PCB-Menge entsprechen. Der Boden stellte mit 93 % der gesamten PCB-Menge in der Umwelt die bedeutendste Senke dar (HARRAD et al. 1994).

Diese Ergebnisse sind insofern beruhigend, als sie vermitteln, daß offenbar nur ein kleiner Teil des enormen Einsatzes an diesen Substanzen weiträumig in der Umwelt vorhanden ist. Dies zeigt sich auch daran, daß die jährliche PCB-Emission im Vergleich zur bisher eingesetzten PCB-Menge in Österreich relativ gering ist (Tab. 3.2.5). Es sei an dieser Stelle jedoch nochmals daran erinnert, daß auch dieser kleine Anteil bereits zu Toxizitätsäquivalenten im Auflagehumus österreichischer Hintergrundstandorte geführt hat, die jene der PCDD/F übertreffen. Aus diesem Grund und da noch eine große Menge an PCB in verschiedenen technischen Reservoirs in Österreich und weltweit vorhanden ist, ist es besonders wichtig, für eine belastungsfreie Entsorgung dieser Mengen zu sorgen (MADERNER & HOBIGER 1996). Ein Vergleich zu einer Abschätzung der PCB-Emissionen in Österreich für das Jahr 1990 zeigt, daß in etwa 10 Jahresemissionen im Waldboden gebunden sind (Tab. 3.2.5). Anhand von Medianen zu PCB-Konzentrationen in landwirtschaftlichen Böden vom AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG (1993) läßt sich abschätzen, daß im gesamten Acker- und Grünlandboden Österreichs rund 4600 kg PCB enthalten sind. Das entspricht in etwa 17 österreichischen PCB-Jahresemissionen. Der Waldboden und landwirtschaftliche Boden Österreichs zusammen enthält somit in etwa 27 PCB-Jahresemissionen bzw. rund 1,5 % des gesamten bisherigen PCB-Einsatzes in Österreich.

Bei den PCB wurden im Gegensatz zu anderen Schadstoffen keine Abschätzungen für die Nadel-/Blattbiomasse durchgeführt, da die Nadelgehalte durchwegs unter der Bestimmungsgrenze für eine eindeutige Quantifizierung lagen. Eine Hochrechnung wäre aus diesem Grund mit großen Unsicherheiten behaftet.

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

	PCB in kg
Waldboden Österreichs (3,878 Mio. ha)	2500 (+/-400)
gesamter bisheriger PCB-Einsatz in „offenen Systemen“ in Österreich ¹	100.000- 200.000
gesamter bisheriger PCB-Einsatz in Österreich ¹	460.000- 560.000
Österr. Jahresemission (Basis 1990) ²	264

¹ MADERNER & HOBIGER 1996, nach Division von deren Gesamt-PCB-Mengen durch den empirischen Faktor 5 gemäß Angaben in der österreichischen Altölverordnung (BGBl. 383/1987) zur Gewährleistung einer Vergleichbarkeit mit der PCB-Summe der 6 VDLUFA-Kongeneren der vorliegenden Untersuchung

² BERDOWSKI et al. 1997, nach Division von deren Gesamt-PCB-Mengen durch den empirischen Faktor 5 gemäß Angaben in der österreichischen Altölverordnung (BGBl. 383/1987) zur Gewährleistung einer Vergleichbarkeit mit der PCB-Summe der 6 VDLUFA-Kongeneren der vorliegenden Untersuchung

3.2.8 Zusammenfassung PCB, PBB

In den einjährigen Fichtennadeln lagen die PCB-Gehalte durchwegs unter der Bestimmungsbzw. Nachweisgrenze. Die Belastung der Nadeln von österreichischen Hintergrundstandorten ist damit vergleichsweise niedriger als jene aus anderen Hintergrundgebieten bzw. jene aus Ballungsräumen.

Die PCB-Konzentrationen im Auflagehumus waren mit zwischen 0,20 und 7,46 µg/kg (Median 3,25 µg/kg) vergleichbar hoch wie jene anderer Hintergrundgebiete. Besonders das Mühl- und Waldviertel fiel wiederum durch höhere Gehalte auf. In Ballungsräumen liegen die Gehalte in diesem Medium vielfach höher. Das festgestellte PCB-Muster im Auflagehumus ist ähnlich jenem von Böden anderer Untersuchungen und jenem, das für europäische kontinentale Luftmassen als typisch angesehen wird. Es ist vergleichbar mit dem des technischen PCB-Gemisches „Clophen A 60“.

Wie bei anderen Substanzen wurde eine Höhenabhängigkeit der Belastung festgestellt. Der höchstgelegene Standort des untersuchten Höhenprofils wies vergleichsweise höhere PCB-Konzentrationen auf als die darunterliegenden Standorte. Dies vermittelt die ungünstigen Voraussetzungen eines Alpenlandes für die Belastung mit diesen Substanzen.

PBB konnten nur vereinzelt im Auflagehumus weniger Standorte nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse von fünf eingehender untersuchten Standorten zeigen, daß PCB 28 und PCB 52 mit geringerem Chlorierungsgrad offenbar im Boden deutlich verlagert werden. Die PCB-Summengehalte nehmen jedoch mit zunehmender Bodentiefe ab.

Anhand von Bilanzierungen wurde festgestellt, daß nur ein Bruchteil der bisher in Österreich eingesetzten PCB im gesamten Waldboden Österreichs, der 46 % des Bundesgebietes repräsentiert, enthalten sind. In Relation zur österreichischen Emission sind in etwa 10 Jahresemissionen im österreichischen Waldboden gespeichert. Die umweltrelevante Bedeutung

der festgestellten Konzentrationen äußert sich jedoch daran, daß die äquivalente Toxizitätskonzentration von PCB im Auflagehumus trotzdem bereits jene der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) mehrfach übertrifft. Den PCB ist damit ein gleich großer bzw. sogar größerer Stellenwert bei der gegenwärtigen Umweltbelastung einzuräumen wie den PCDD/F. Eine Minimierung weiterer Einträge der PCB in die Umwelt ist daher aus Vorsorgegesichtspunkten erforderlich. Als wichtige erforderliche Maßnahme dafür ist die weitestgehend belastungsfreie PCB-Entsorgung der - trotz Anwendungseinschränkungen und -verboten - in Österreich und weltweit immer noch vorhandenen PCB-Mengen in technischen Reservoirs zu nennen. Daneben sollten maßgebliche primäre Emissionsquellen von PCB identifiziert und deren PCB-Emissionen gegebenenfalls reduziert werden.

3.3 HEXACHLORCYCLOHEXANE (HCH)

3.3.1 Allgemeines

Hexachlorcyclohexan (HCH) ist ein monocyclischer Kohlenwasserstoff mit sechs Chloratomen im Molekül, bei dem der Cyclohexanring in Wannen- oder Sesselform vorliegt. Insgesamt werden acht Stereoisomere unterschieden, die mit griechischen Buchstaben versehen werden. In der vorliegenden Untersuchung wurden nur die umweltrelevanten Isomere α -, β -, γ -, δ - und ϵ -HCH untersucht und deren Summe als HCH angegeben. Von diesen Isomeren ist γ -HCH mit dem Namen „Lindan“ aufgrund der Wirkung als Insektizid die bekannteste Verbindung, für die zahlreiche, verschiedene Handelsnamen verwendet werden.

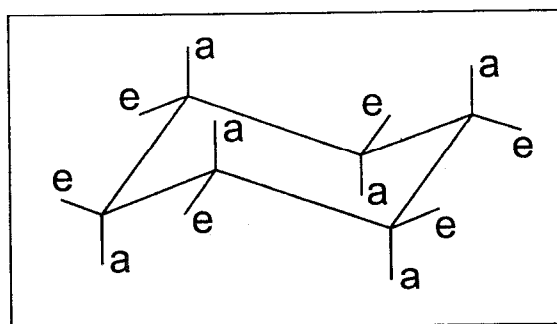


Abb. 3.3.1: Darstellung des HCH in Sesselform

3.3.1.1 Quellen

Aufgrund der Wirksamkeit des γ -Isomers (Lindan) als Insektizid wird HCH seit den Vierziger Jahren dieses Jahrhunderts zu kommerziellen Zwecken hergestellt. Neben punktförmigen Quellen (HCH-Produktionsbetriebe, Formulierungsbetriebe, stillgelegte chemische Fabriken und Deponien, Holzbehandlungswerke, Kabelhersteller) gelangt HCH in erster Linie durch den flächigen Einsatz in der Land- und Forstwirtschaft in die Umwelt. Durch den ausschließlichen Einsatz in „offenen Systemen“ kann davon ausgegangen werden, daß die gesamten Verbrauchsmengen dieser naturfremden Substanz in die Umwelt gelangen (FIEDLER et al. 1993).

Technisches HCH, ein Gemisch der fünf in dieser Untersuchung analysierten Isomere, darf in zahlreichen Ländern Westeuropas und Nordamerikas seit vielen Jahren nicht mehr angewendet werden. Seit vielen Jahren wird in westlichen Ländern v.a. hochreines Lindan eingesetzt, bei dessen Produktion allerdings die anderen Isomere als Abfallprodukte entstehen. Die unsachgemäße Entsorgung dieser „Abfall-Isomere“ in früheren Jahren führte zur Belastung von Deponien und umliegenden Standorten mit diesen Substanzen. Mittlerweile (Stand 1995) ist auch die Anwendung von Lindan weltweit in 28 Ländern verboten und in 17 Ländern streng beschränkt (VOLDNER & LI 1995, SATTELBERGER 1997). Global gesehen nahm die Produktion und der Verkauf von HCH ab etwa 1960 deutlich ab (RAPAPORT & EISENREICH 1988).

Die kumulative, bisherige HCH-Produktion beträgt mehrere Millionen Tonnen (SLOOF & MATHIJSEN 1987). Schätzungen zufolge werden weltweit jährlich noch in etwa 3.000 Tonnen Lindan eingesetzt. Technisches HCH kommt weltweit in vielfach höheren Mengen noch zum Einsatz. Allerdings dürfte ein Ausstieg von Staaten wie Indien, die dieses Gemisch noch in größeren Mengen einsetzen, zu weiteren Rückgängen der Verbrauchsmengen führen.

In Österreich wird Lindan nicht mehr produziert. 1995 wurden 8,3 t Lindan importiert, wovon 8 t in der Landwirtschaft eingesetzt wurden. Außer der Saatgutbehandlung sind alle anderen land- und forstwirtschaftlichen Anwendungen in Österreich seit 1992 gesetzlich verboten. Die Anwendung von Lindan als Holzschutzmittel (z.B. auf Holzlagerplätzen) ist in Österreich theoretisch noch möglich, da ein generelles Anwendungsverbot nicht ausgesprochen wurde. In früheren Jahren wurde Lindan auch in Österreich in großem Ausmaß als Insektizid gegen Bodenschädlinge verwendet (SATTELBERGER 1997).

Gegenwärtig ist HCH ubiquitär in der Umwelt nachweisbar, wobei die Gehalte abnehmende Tendenz aufweisen. Als Eintragsmöglichkeiten in terrestrische Ökosysteme sind die direkte Anwendung, die Deposition verfrachteter, belasteter Luftmassen, Überschwemmungen und die Ausbringung von belasteten Siedlungsabfällen in Betracht zu ziehen. Für österreichische Waldökosysteme ist aufgrund der rechtlichen Rahmenbedingungen gegenwärtig die Verfrachtung und der Eintragspfad über die Atmosphäre vorrangig als Ursache für Belastungen anzusehen. In früheren Jahren wurde Lindan jedoch auch in Österreich im Wald gegen Rüssel- und Borkenkäfer eingesetzt (SCHWENKE 1974, GLATTES 1983, MÜLLER et al. 1993). Eine Untersuchung von Holzabfällen und -produkten aus österreichischen Sägewerken auf Lindan-Rückstände aus dem Jahr 1983 ergab allerdings nur in Einzelfällen nachweisbare Gehalte, die zumeist unter dem ppb-Bereich lagen (GLATTES 1983). Wie auch bei anderen Schadstoffen liegen in Waldböden vielfach höhere HCH-Konzentrationen vor als in benachbarten Böden von Freiflächen (WEISS & RISS 1992). Der Eintrag in Waldböden ist somit höher anzusetzen als jener in Freilandböden, solange keine anwendungsbedingten Einträge vorliegen.

3.3.1.2 Toxikologie, Verhalten in der Umwelt

Die einzelnen HCH-Isomere sind hinsichtlich ihrer akuten und chronischen Toxizität unterschiedlich zu bewerten. γ -HCH (Lindan) weist eine höhere akute Neurotoxizität bei Säugetieren auf als die α -, β - und δ -Isomere. Insbesondere Reaktionen des zentralen Nervensystems treten als Symptome auf. Bei genügend hoher Dosis von Lindan tritt der Tod innerhalb von Minuten ein. Bereits eine orale Dosis von 10 bis 20 mg Lindan pro kg Körpergewicht kann beim Menschen lebensgefährlich wirken (HERBST 1983). Chronisch toxische Effekte von HCH sind die Induzierung mikrosomaler Enzyme in der Leber, Lebervergrößerungen, zentralnervöse Symptome, Zellreifungs- bzw. Zellteilungsstörungen im Knochenmark und die Reduktion der Lymphozyten bzw. eine Beeinträchtigung des Immunsystems (FIEDLER et al. 1993). α -, β - und γ -HCH werden von der IARC als kanzerogen im Tierversuch eingestuft (VALENTIN & KENTNER 1988). Teratogene und mutagene Wirkungen von HCH sind nicht erwiesen oder gegenüber den anderen Effekten eher unbedeutend. Wie andere in dieser Untersuchung analysierte Substanzen (PCDD/F, PCB, DDX), stellt HCH eine Substanz mit hormoneller Wirkung dar. Es besteht der Verdacht, daß die Belastung mit derartigen Substanzen in Zusammenhang mit feststellbaren Fruchtbarkeitsstörungen und hormonabhängigen Krebserkrankungen stehen könnte (GOTTSCHALK 1996, SEIBERT 1996). Ein weiteres Problem stellt die Anreicherung von HCH (v.a. β -HCH) in fetthaltigen Strukturen und damit auch in der Muttermilch dar. Eine Untersuchung von HAPKE (1983) ergab im Mittel deutliche Überschreitungen der für die Ernährung eines Säuglings duldbaren Konzentrationen einzelner HCH-Isomere in der Muttermilch.

Auf ökosystemarer Ebene sind zahlreiche negative Einflüsse von HCH möglich. HCH zeigt eine außerordentlich selektive Wirkung auf Bodenorganismen. Sehr empfindlich gegen HCH sind Regenwürmer sowie einige Hornmilben- und Collembolenarten (FIEDLER et al. 1993). Eine praxisübliche Behandlung mit „Nexit“, einem Insektizid mit dem Wirkstoff Lindan, führte zu einer Reduktion der Fangzahlen von Arthropoden um nahezu 80 %. Die dezimierende

Wirkung war auch nach 8 bis 16 Wochen noch signifikant (ROTH & FUNKE 1993). Ab 2,5 kg Lindan pro Hektar werden Hemmungen der Nitrifikation genannt (BUNDESMINISTER DES INNEREN 1985, MARTINEZ-TOLEDO et al. 1993). Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß HCH schwerwiegend ins Bodenleben eingreifen kann, womit zwangsläufig Störungen der Stoffumsetzungen verbunden sind. Auch für Bienen und viele andere Nützlinge ist Lindan sehr giftig.

Neben der bereits erwähnten hohen akuten Toxizität für Säugetiere, sind auch Fische und einzelne Vogelspezies gegenüber HCH äußerst empfindlich. Es wird damit verständlich, daß HCH auf vielfältige Weise in Ökosysteme eingreifen kann. Die mittelmäßige bis starke Pflanzenverfügbarkeit von HCH aus dem Boden, die teilweise Flüchtigkeit aus dem Boden oder von behandelten Pflanzenoberflächen, die Persistenz unter Freilandbedingungen sowie die Anreicherung in Nahrungsketten stellen weitere problematische Eigenschaften dieser Chemikalie dar.

Generell weisen alle HCH-Isomere eine geringe Wasserlöslichkeit und gute Fettlöslichkeit auf. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften sind jedoch die einzelnen Isomere unterschiedlich zu bewerten. β -HCH weist vergleichsweise zu den anderen Isomeren aufgrund dieser Unterschiede eine ausgeprägtere Tendenz zur Anreicherung in fetthaltigen Strukturen und im Boden als die anderen Isomeren auf. Auch δ -HCH weist eine hohe Persistenz im Boden auf. Dagegen können α - und γ -HCH entsprechend ihrem vergleichsweise höherem Dampfdruck unter Umständen auch rasch aus dem Boden verdampfen und sind in diesem Medium auch mobiler. Dazu kommt, daß Lindan im Boden besser abbaubar ist als die anderen Isomere. Es wurden verschiedene biotische Abbaumechanismen nachgewiesen. Wesentlich dabei ist auch die Tatsache, daß einzelne HCH-Isomere (v.a. α -HCH) auch als Umwandlungsprodukte des γ -HCH durch abiotische und biotische Prozesse identifiziert werden konnten. Gegenüber abiotischem Abbau ist HCH insgesamt relativ stabil (DOMSCH 1992, FIEDLER et al. 1993). Als Halbwertszeiten im Boden werden ein Jahr (α - und γ -HCH) und acht Jahre (β -HCH) angegeben (BUNDESMINISTER DES INNEREN 1985). Versucht man aufgrund der physiko-chemischen und biochemischen Eigenschaften eine grobe Einordnung, so zählen insbesondere α - und γ -HCH zu jenen Schadstoffen, die eine vergleichsweise geringere Tendenz zur Anreicherung in der Umwelt bzw. eine größere Flüchtigkeit, Verlagerbarkeit und Abbaubarkeit innerhalb der in dieser Untersuchung analysierten Substanzen aufweisen.

Pflanzen können HCH über die Wurzeln und über die Atmosphäre aufnehmen (FIEDLER et al. 1993). Der nachgewiesene Aufnahmepfad über die Wurzeln betrifft landwirtschaftliche Nutzpflanzen. Für Waldbäume liegen keine diesbezüglichen Erkenntnisse vor, eine Aufnahmepfad über die Wurzeln ist jedoch eher auszuschließen (REISCHL et al. 1989c).

3.3.2 Gehalte in den Fichtennadeln

Mit Gehalten zwischen 2,73 und 9,73 $\mu\text{g/kg}$ (Median 6,37 $\mu\text{g/kg}$) für die Summe der HCH und Lindan-Gehalten zwischen 1,95 und 7,94 $\mu\text{g/kg}$ (Median 5,13 $\mu\text{g/kg}$) waren HCH im 1. Nadeljahrgang der Hintergrundstandorte durchwegs nachweisbar (Tab. 3.3.1). Trotz stark eingeschränkter Anwendung dieser Chemikalie ist eine ubiquitäre Belastung festzustellen. Den dominierenden Anteil an der Belastung weist erwartungsgemäß γ -HCH (Lindan) gefolgt vom α -Isomer auf, dessen Umwandlung aus dem γ -HCH nachgewiesen wurde (FIEDLER et al. 1993; Tabelle 3.3.2, vgl. Kap. 3.3.4.2.1).

Vergleichbare Untersuchungen aus dem Ausland liegen kaum vor. Entweder wurden die Nadeln anderer Baumarten (v.a. von Kiefern) untersucht oder die Expositionszeit der Nadeln war eine andere als jene der vorliegenden Untersuchung. Am ehesten vergleichbare Werte liegen aus Nürnberg und Westfinnland vor, wo allerdings aufgrund der Probenahme im Dezember die Expositionszeit der Nadeln um zwei Monate länger war als bei der vorliegenden Untersuchung. Der deutlich höhere Lindan-Gehalt in Nürnberg läßt sich jedoch anhand des längeren Zeitraumes für eine Akkumulation von Schadstoffen alleine nicht erklären. Die finnischen Hintergrundwerte liegen trotz späterer Probenahme deutlich niedriger als jene in Österreich (Tabelle 3.3.1). Für eine grobe Einordnung zu Ergebnissen von einem anderen Kontinent, wird die Untersuchung von Mango-Blättern am Ende der Vegetationsperiode in verschiedenen Regionen Afrikas zitiert, wo zigfach geringere HCH-Gehalte als jene in den Fichtennadeln Österreichs nachgewiesen wurden (TREMOLADA et al. 1993).

Tab. 3.3.1: HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

	Median (n=24)	Bereich (n=24)	Mittelwert (n=24)	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum (Literatur)
Σ -HCH ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$) $\mu\text{g/kg}$	6,37	2,73-9,73	6,12		
γ -HCH (Lindan) $\mu\text{g/kg}$	5,13	1,95-7,94	4,92	0,99 ¹	27,4 ²

¹ West-Finnland, Mittelwert (Probenahme Dezember, n=60), SINKKONEN et al. (1995)

² Nürnberg (Probenahme Dezember, n=1), UMLAUF et al. (1990)

Lagemäßige Unterschiede hinsichtlich der HCH-Gehalte in den Fichtennadeln konnten identifiziert werden, die sich auch statistisch absichern ließen (Abb. 3.3.2, 3.3.3). Zwischen den Standortgruppen Mühl-/Waldviertel, nördlicher Alpenbereich, Zentralalpen und südöstlicher Alpenbereich besteht anhand eines Mehrgruppenvergleichs ein signifikanter Belastungsunterschied. Der Zwei-Gruppen-Vergleich ergab, daß die Fichtennadeln der Standorte im Mühl- und Waldviertel signifikant höher als jene aller anderen Landschaftsräume sind. Weiters weist der nördliche Alpenbereich signifikant höhere HCH-Nadelgehalte auf als der Südost-Alpenbereich. Je weiter die Landschaftsräume im Süden von Österreich liegen desto geringer sind tendenziell deren HCH-Nadelgehalte (Abb. 3.3.4).

Erwartungsgemäß zeigen sich daher auch bei einer gröberen Zuordnung in nördliche und südliche Standorte, daß jene im Norden signifikant höhere HCH-Gehalte in den einjährigen Fichtennadeln aufweisen als jene im Süden (Abb. 3.3.5). Weiters konnte nachgewiesen werden, daß die Gruppe jener Standorte, die östlich der Grenze zwischen Salzburg und Steiermark liegen („östliche Standorte“), signifikant höhere Gehalte als jene der westlichen Standorte aufweist (Abb. 3.3.6). Außerdem wies die Gruppe der Standorte unter 1000 m Seehöhe signifikant höhere Gehalte in den Fichtennadeln auf als die Gruppe über 1000 m Seehöhe (Abb. 3.3.7). Dementsprechend konnten signifikant negative Korrelationen zwischen den HCH- bzw. Lindan-Gehalten und der Seehöhe gefunden werden (Kap. 3.9). Auch der Verlauf der HCH-Gehalte in den Fichtennadeln entlang des Höhenprofils Schulterberg zeigt, daß im Gegensatz zu den anderen untersuchten Substanzen am höchst gelegenen Standort nicht die höchsten HCH-Gehalte zu finden sind (vgl. Kap. 3.3.5.1).

Hexachlorcyclohexane in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund – Waldstandorte (Summe der α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Isomere)

Einheit = $\mu\text{g/kg}$

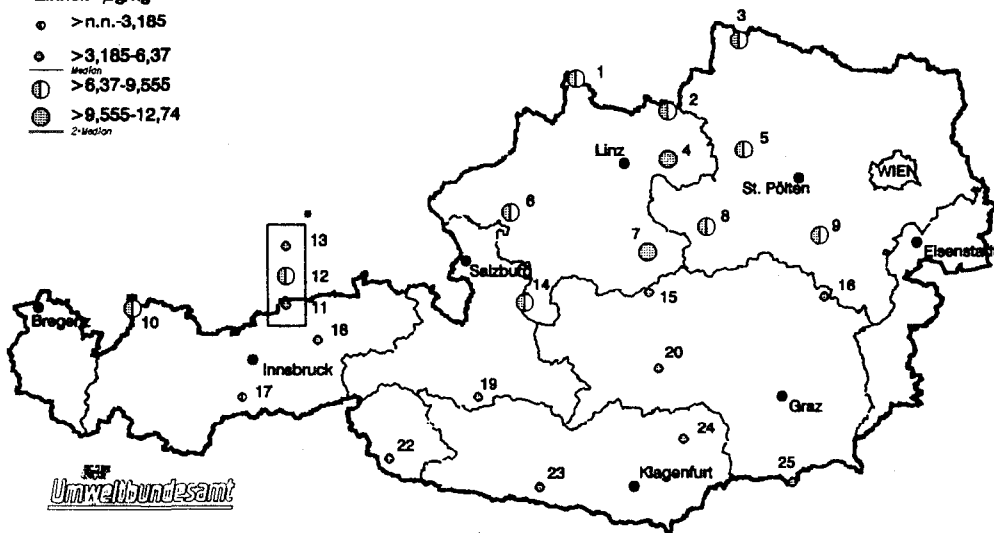
• > n.n.-3,185

○ > 3,185-6,37

① > 6,37-9,555

⊙ > 9,555-12,74

2-Median



• Punkte 11, 12, 13 Höhenprofil Achenkirch

Abb. 3.3.2

Lindan in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund – Waldstandorte

Einheit = $\mu\text{g/kg}$

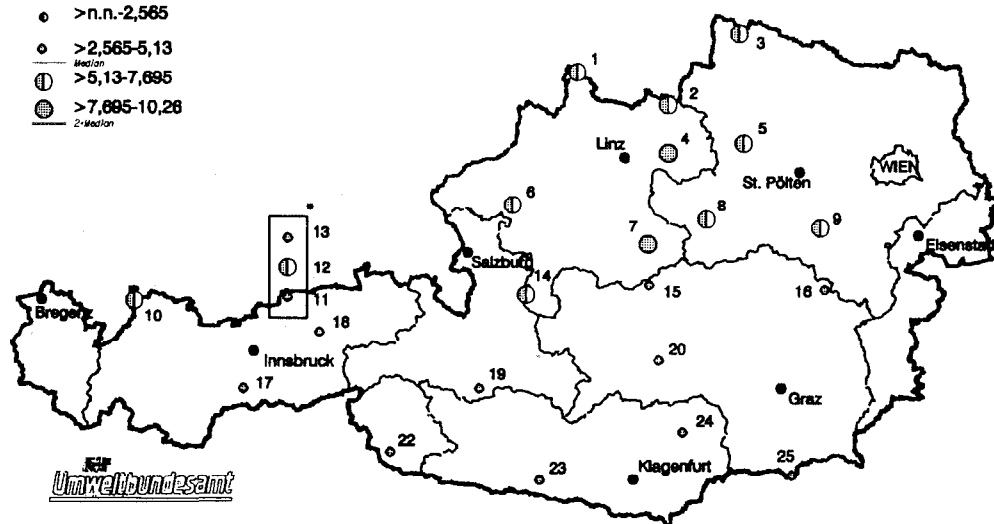
• > n.n.-2,565

○ > 2,565-5,13

① > 5,13-7,695

⊙ > 7,695-10,28

2-Median



• Punkte 11, 12, 13 Höhenprofil Achenkirch

Abb. 3.3.3

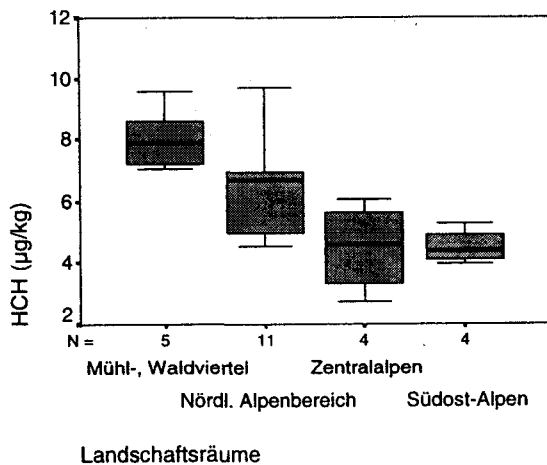


Abb. 3.3.4: Boxplots der HCH in den Fichten_nadeln (1. Nadeljahrgang) der einzelnen Landschaftsräume

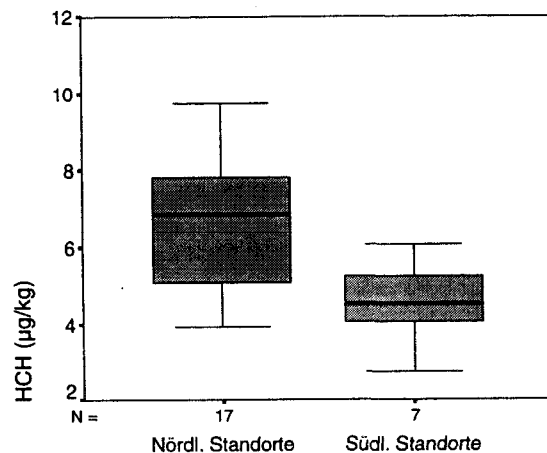


Abb. 3.3.5: Boxplots der HCH in den Fichten_nadeln (1. Nadeljahrgang) nördlicher und südlicher Standorte

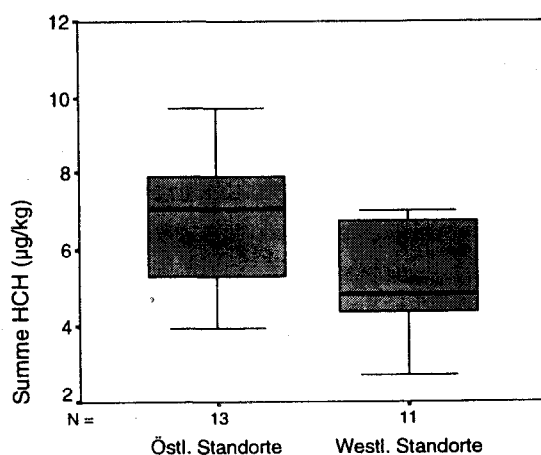


Abb. 3.3.6: Boxplots der HCH in den Fichten_nadeln (1. Nadeljahrgang) östlicher und westlicher Standorte

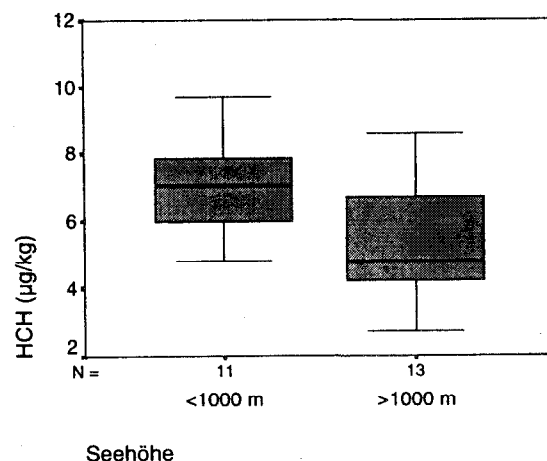


Abb. 3.3.7: Boxplots der HCH in den Fichten_nadeln (1. Nadeljahrgang) von Standorten unter und über 1000 m Seehöhe

Es ist nicht klar, aufgrund welcher Ursachen die Ergebnisse in dieser Eindeutigkeit zustande kommen. Auffällig ist jedoch, daß die Standorte mit höheren Nadelgehalten näher zu landwirtschaftlich intensiver genutzten Landschaftsräumen Österreichs liegen (Abb. 3.3.2, 3.3.3). Auch der seehöhenmäßige Belastungsunterschied könnte einen Hinweis darstellen, daß Ursachen für überdurchschnittliche HCH-Nadelgehalte während der Vegetationsperiode 1993 in erster Linie österreichischen Ursprungs sind.

Ergebnisse anderer Untersuchungen stützen diese Vermutung. Bei Untersuchungen in Quebec (Kanada) konnte nachgewiesen werden, daß v.a. während des Zeitraums der Saat höhere HCH-Luftkonzentrationen feststellbar sind. Das Verhältnis α - zu γ -HCH in der Luft war ausgeglichen. Aufgrund dieses ausgeglichenen Verhältnisse wurde darauf geschlossen,

daß neben der landwirtschaftlichen Anwendung zusätzlich auch weiter transportierte Luftmassen für die festgestellten HCH-Konzentrationen verantwortlich sind (POISSANT & KOPRIVNJAK 1996). Begründet wird dies mit der Tatsache, daß in Nordamerika ausschließlich Lindan eingesetzt werden darf. Die Anteile von anderen HCH-Isomeren im Lindan liegen unter einem halben Prozent. Mit zunehmendem Abstand von der Quelle verändert sich jedoch das Verhältnis α -HCH/ γ -HCH zugunsten des α -HCH aufgrund von Umwandlungsprozessen sowie der vergleichsweise besseren Wasserlöslichkeit und daher Auswaschbarkeit von Lindan durch Regen (vgl. Kap. 3.3.1.2, OEHME & STRAY 1982, OEHME & MANO 1984, PORTMANN 1986, PACYNA & OEHME 1988, IWATA et al. 1993). Dies sowie der Einsatz des technischen HCH-Isomerengemisches in Ländern, die durchwegs sehr weit entfernt liegen, stellen eine berechtigte Begründung für diese Annahme dar.

In Europa ist die Situation grundsätzlich ähnlich. Nur Lindan mit extrem hohem Reinheitsgrad darf angewendet werden. Die Nadelgehalte zeigen dies aufgrund der Dominanz des Lindan-Isomers. Gerade diese Dominanz sowie ein Anteil des α -HCH an der Gesamtbelastung, der lediglich in der Größenordnung zwischen 10 und 20 % liegt, unterstützen jedoch zusätzlich die oben dargestellte Annahme, daß ein Großteil der HCH-Belastung in den Fichtennadeln nahegelegene, wahrscheinlich überwiegend österreichische Quellen hat. Auch die Ergebnisse der Clusteranalysen weisen in diese Richtung (vgl. Kap. 3.3.4.2.1).

In diesem Zusammenhang ist eine Bioindikations-Untersuchung mittels Kiefernadeln über ganz Europa von Interesse. Süd- und nordeuropäische Standorte wiesen insgesamt geringere HCH-Konzentrationen auf als die Standorte in Österreich, Slowakei und Holland auf und hatten einen vergleichsweise höheren Anteil an α -HCH als Lindan in den Nadeln (CALAMARI et al. 1994). Besonders der finnische Standort wies einen deutlichen Überhang an α -HCH zu Lindan auf, was mit anderen Ergebnissen aus Skandinavien für Fichten- und Kiefernadeln in Einklang steht (SINKKONEN et al. 1995, STRACHAN et al. 1994). Weltweite Atmosphärenuntersuchungen von IWATA et al. (1993) fanden ähnliche Unterschiede im Verhältnis dieser beiden Isomeren zwischen nördlichen und südlichen Standorten. Auch die Ergebnisse anderer Untersuchungen weisen darauf hin, daß in Mitteleuropa ein vergleichsweise höherer Anteil an Lindan als α -HCH in Nadeln zu finden ist (REISCHL et al. 1987, REISCHL et al. 1990a, UMLAUF et al. 1990, STRACHAN et al. 1994). Atmosphärenuntersuchungen in der Norwegischen Arktis zeigten, daß ein Verhältnis α -HCH/ γ -HCH von 4:1 bis 1:1 auf europäische Ursachen, von 10:1 bis 7:1 auf nordamerikanische Ursachen und eines von 10:1 bis 100:1 auf sehr langsame atmosphärische Verfrachtung der Luftmassen zurückzuführen ist (PACYNA & OEHME 1988). Umgelegt auf mitteleuropäische Verhältnisse mit Überhang des Lindan-Isomers sowie höheren Konzentrationen deutet dies ebenfalls daraufhin, daß die in dieser Region feststellbare HCH-Belastung anwendungsbedingt, selbstgemacht ist.

Um die Bedeutung des Verhältnisses α -HCH/ γ -HCH zu verdeutlichen und zur Stützung der oben dargestellten These, wurde dieses Verhältnis für die Fichtennadeln der österreichischen Hintergrundstandorte gerechnet. Anhand des Medians für das Verhältnis wurden zwei Gruppen von Standorten gebildet und geprüft, ob sich diese beiden Gruppen hinsichtlich der Seehöhe und der HCH-Belastung in den Nadeln unterscheiden. Die Ergebnisse sind eindeutig: Die Gruppe der Standorte mit geringeren Verhältniszahlen α -HCH/ γ -HCH, was auf nahe gelegene Ursachen der Belastung hindeutet, weist signifikant geringere Seehöhen und höhere HCH-Konzentrationen als die andere Gruppe auf (Abb. 3.3.8, Abb. 3.3.9). Daß dieser Unterschied nicht mit der Seehöhe per se sondern mit der geographischen Lage zu erklären ist, zeigt sich anhand der Daten für das Höhenprofil Schulterberg (Standorte 11, 12, 13), die keine Tendenz der Abnahme der Verhältnisse vom höchstgelegenen Standort 13 zum tiefstgelegenen Standort 11 erkennen lassen (vgl. Tab. 3.3.2). Vielmehr stellen Standorte im Norden des Bundesgebietes, die näher zu landwirtschaftlichen Intensivregionen liegen, auch

jene dar, die eine geringere Seehöhe aufweisen. Dies zeigt sich auch anhand der nachfolgenden Ergebnisse.

Die Standorte der Gruppe mit geringeren Verhältniszahlen und höheren Konzentrationen liegen durchwegs im Norden des Bundesgebietes. Die Einteilung nach Lagekriterien verdeutlicht diesen Unterschied. Zwischen den vier Großlandschaften bestehen nicht nur signifikante Unterschiede hinsichtlich der Belastung (siehe oben), sondern auch signifikante Unterschiede hinsichtlich des Verhältnisses α -HCH/ γ -HCH. Gegenläufig zur Absolutkonzentration nimmt das Verhältnis α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln tendenziell zu, je weiter man in den Süden des Bundesgebietes kommt. Das Mühl- und Waldviertel mit signifikant höheren HCH-Konzentrationen in den Fichtennadeln als in den anderen Landschaftsräumen weist signifikant geringere α -HCH/ γ -HCH-Verhältnisse als die Gruppen Zentralalpen bzw. Südostalpen auf. Weiters weist die Gruppe „Nördlicher Alpenbereich“ mit signifikant höheren HCH-Konzentrationen in den Fichtennadeln als die Gruppe „Südost-Alpen“ signifikant höhere α -HCH/ γ -HCH-Verhältnisse als die Gruppen „Zentralalpen“ bzw. „Südostalpen“ auf (vgl. Abb. 3.3.4 mit Abb. 3.3.10). Der gleiche Unterschied bzw. die gleiche Gegenläufigkeit zwischen Konzentration und Verhältnis zeigt sich in statistisch signifikanter Weise zwischen nördlichen und südlichen Standorten (vgl. Abb. 3.3.5 mit Abb. 3.3.11). Trotz signifikanter Konzentrationsunterschiede zwischen östlichen und westlichen Standorten besteht zwischen diesen beiden Gruppen kein statistisch absicherbarer Unterschied hinsichtlich des α -HCH/ γ -HCH-Verhältnisses.

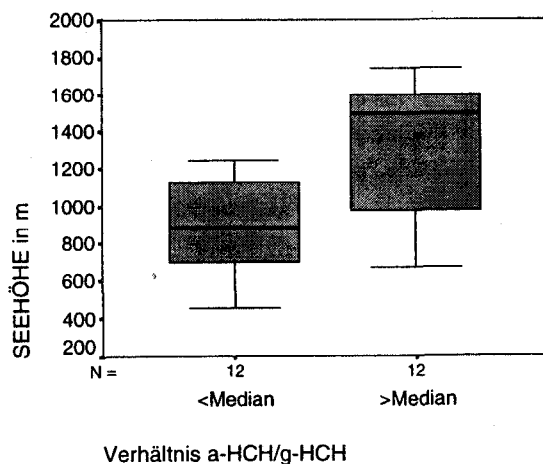


Abb. 3.3.8: Boxplots der Seehöhe der Standorte getrennt nach den Gruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang)

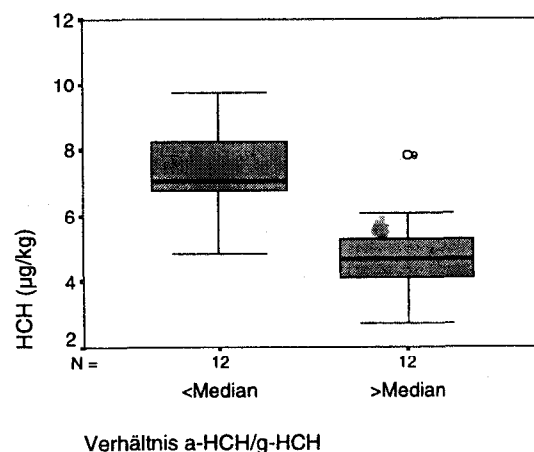


Abb. 3.3.9: Boxplots der HCH in Fichtennadeln getrennt nach Standortgruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang)

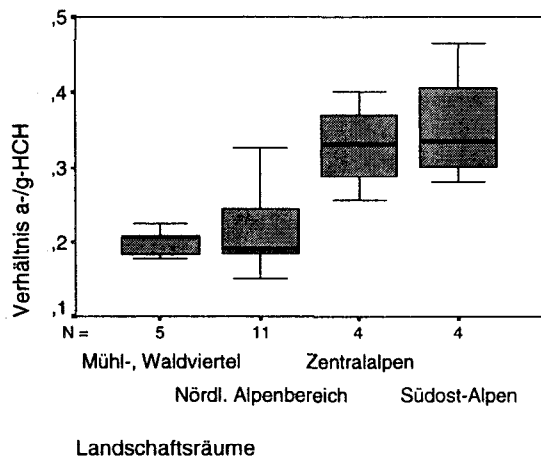


Abb. 3.3.10: Boxplots der Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der einzelnen Landschaftsräume

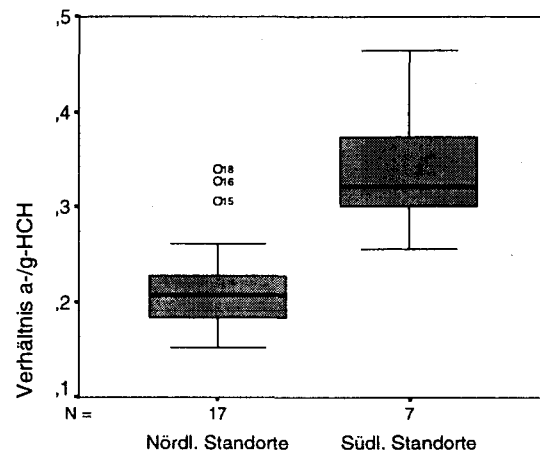
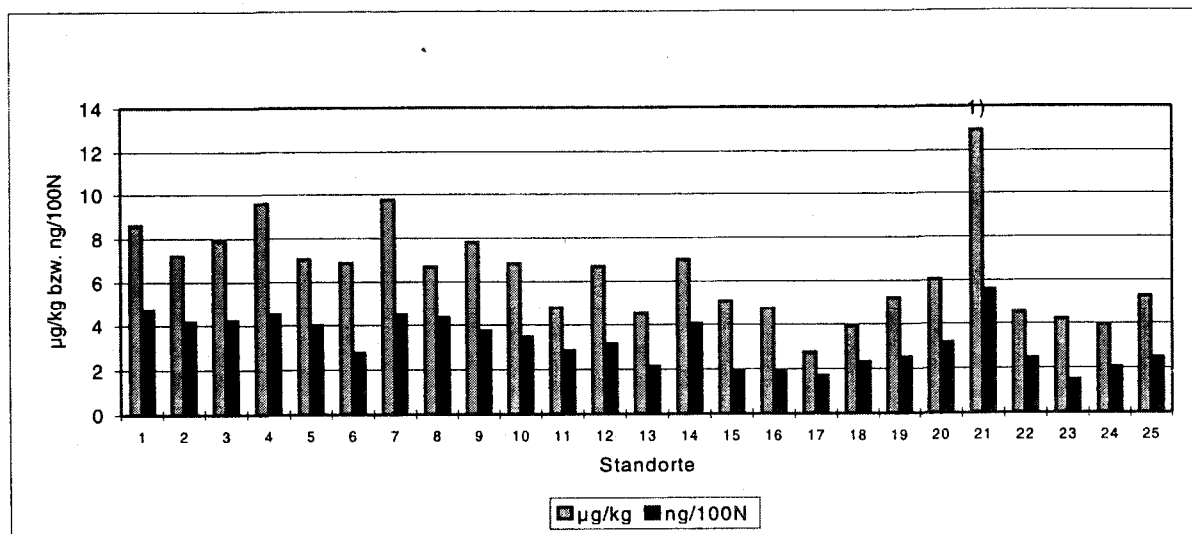


Abb. 3.3.11: Boxplots der Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) nördlicher und südlicher Standorte

Zusammenfassend erhärtet sich damit der Verdacht, daß Standorte mit höheren HCH-Gehalten in den Nadeln aufgrund eines kleineren Verhältnisses α -HCH/ γ -HCH während der repräsentierten Vegetationsperiode durch Lindan-Anwendungen in Österreich bzw. bei einzelnen Standorten lagebedingt auch durch Anwendungen in grenznahen Regionen der Nachbarländer belastet wurden. Hochgelegene alpine Standorte weisen höhere Verhältniszahlen dieser Isomere und geringere HCH-Konzentrationen auf. Bei Standorten im Norden des Bundesgebietes ist dies umgekehrt, weshalb deren höhere Belastung während der repräsentierten Vegetationsperiode auf näher gelegene Ursachen schließen läßt. Eine vorrangige Beteiligung österreichischer Quellen an den festgestellten HCH-Nadelkonzentrationen läßt sich auch anhand einer europaweiten, flächenhaften Lindan-Emissionsinventur für das Jahr 1990 vermuten. Nach dieser Inventur waren die Lindan-Emissionen 1990 in Österreich höher als in den nördlichen und östlichen Nachbarländern (BERDOWSKI et al. 1990). Nachdem auch in Österreich Lindan nur mehr für die Saatgutbehandlung zugelassen ist, verdeutlicht dies einmal mehr, daß die mit der Saat ausgebrachte Lindan-Menge letztlich auch in anderen Ökosystemen landet, als deren Bestimmung vorsieht.

Wie auch bei den anderen Schadstoffen ergibt sich kein wesentlich unterschiedliches Bild der Belastung einzelner Standorte zwischen den Konzentrationsangaben in $\mu\text{g/kg}$ und ng/100N (Abb. 3.3.12).

Die Fichtennadelgehalte des zwei Monate später beprobten und deshalb mit den anderen Standorten nicht vergleichbaren Standort 21 lagen wie bei anderen Schadstoffen im Spitzenfeld der Konzentrationen (Tab. 3.3.2, Abb. 3.3.12). Da HCH keinen hausbrandtypischen Schadstoff darstellt, sind die Ursachen dafür in der längeren Expositionszeit, mit großer Wahrscheinlichkeit aber auch in einer generell höheren Belastung des Standorts zu suchen. Standort 21 liegt in einer landwirtschaftlichen Intensivregion. Auch Depositionsmessungen im Jahr 1993 sowie in den Jahren davor erbrachten vergleichsweise erhöhte Lindan-Einträge an einem südsteirischen Standort (EILMSTEINER & LORBEER 1996).



¹⁾ Die Fichtennadeln dieses Standortes wurden 2 Monate später als jene der anderen gewonnen. Die Fichtennadeln dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen vergleichbar (vgl. Kap. 2.2)

Abb. 3.3.12: HCH im 1. Nadeljahrgang

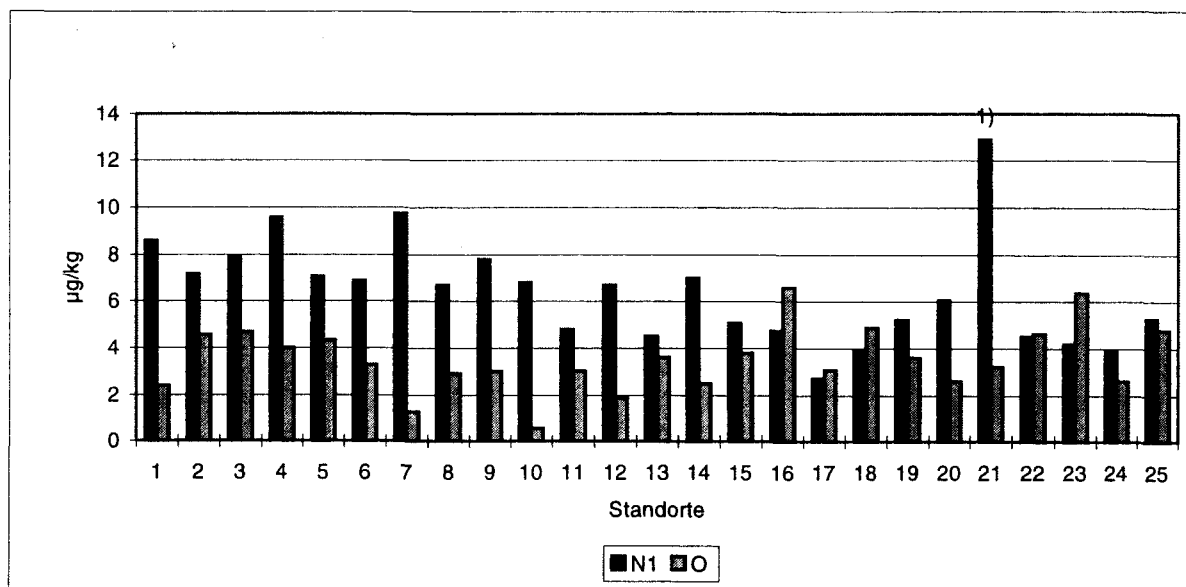
Tab. 3.3.2: HCH in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg und pro 100 Nadeln (ng/100N) sowie 100 Nadelgewicht und Wachsegehalt der Fichtennadeln

Standort	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	ε HCH	HCH	HCH	100-Nadelgewicht	Wachsegehalt
	µg/kg						ng/100N	g	g/kg
1	1,33	n.n.	7,26	<0,23	n.n.	8,59	4,69	0,54	18,2
2	1,32	n.n.	5,87	n.n.	n.n.	7,19	4,17	0,58	19,9
3	1,19	n.n.	6,68	<0,23	n.n.	7,88	4,22	0,53	20,9
4	1,64	<0,46	7,93	n.n.	n.n.	9,57	4,49	0,46	19,9
5	1,21	n.n.	5,83	<0,23	n.n.	7,04	4,00	0,56	23,4
6	0,90	n.n.	5,96	n.n.	n.n.	6,86	2,74	0,4	21,4
7	1,49	n.n.	7,94	0,30	n.n.	9,73	4,48	0,46	19
8	1,07	n.n.	5,62	<0,23	n.n.	6,69	4,35	0,64	21,9
9	1,56	n.n.	5,97	0,28	n.n.	7,81	3,75	0,48	24,1
10	1,04	n.n.	5,76	n.n.	n.n.	6,80	3,47	0,51	24,9
11	0,88	n.n.	3,93	<0,23	n.n.	4,81	2,85	0,58	19
12	1,07	n.n.	5,61	n.n.	n.n.	6,68	3,14	0,47	24,3
13	0,84	n.n.	3,69	n.n.	n.n.	4,53	2,13	0,47	25,9
14	0,94	n.n.	6,05	n.n.	n.n.	6,99	4,05	0,58	25,3
15	1,13	n.n.	3,69	0,27	n.n.	5,09	1,88	0,37	26,5
16	1,17	n.n.	3,58	n.n.	n.n.	4,75	1,95	0,41	22,1
17	0,78	n.n.	1,95	<0,23	n.n.	2,73	1,70	0,6	18,9
18	1,00	n.n.	2,93	<0,23	n.n.	3,93	2,30	0,57	28,1
19	1,27	n.n.	3,95	n.n.	n.n.	5,22	2,51	0,48	23,1
20	1,19	n.n.	4,65	0,22	n.n.	6,06	3,15	0,52	29,7
(21) ¹⁾	2,12	n.n.	10,80	<0,23	n.n.	12,92	5,60	0,43	22,2
22	1,10	n.n.	3,42	n.n.	n.n.	4,52	2,44	0,54	19
23	0,92	n.n.	3,28	n.n.	n.n.	4,20	1,47	0,35	32,9
24	1,02	<0,46	2,93	n.n.	n.n.	3,95	2,03	0,49	22,8
25	1,67	<0,46	3,60	<0,23	n.n.	5,27	2,45	0,44	25
Median	1,12	n.n.	5,13	<0,23	n.n.	6,37	2,99		
Mittelwert	1,16		4,92			6,12	3,10		

¹⁾ Die Fichtennadeln dieses Standorts wurden 2 Monate später als jene der anderen gewonnen. Die Ergebnisse dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen Standorte vergleichbar und wurden aus diesem Grund auch bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt. (vgl. Kap. 2.2)

3.3.3 Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten

HCH stellt die einzige untersuchte Substanz dar, bei der die Konzentrationen im 1. Nadeljahrgang fast auf allen Standorten höher als im Auflagehumus liegen (Abb. 3.3.13). Dieses Ergebnis unterscheidet sich von jenem von REISCHL et al. (1990a), die in Beständen des Fichtelgebirges höhere HCH-Auflagehumus- als Nadelgehalte feststellen konnten. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Ergebnis der vorliegenden Untersuchung kann derzeit noch nicht gegeben werden. Möglicherweise sind aber bio- und physiko-chemische Eigenschaften wie höhere Wasserlöslichkeit, höherer Dampfdruck, bessere biologische Abbaubarkeit und niedrigere Fettlöslichkeit einzelner HCH-Isomere im Vergleich zu anderen nachgewiesenen Substanzen für dieses Ergebnis mitverantwortlich. Möglicherweise ist das Ausmaß des HCH-Eintrages in den Boden über Streufall und Deposition mittlerweile so niedrig, daß Abbaumechanismen und der Verlust im Boden durch Verlagerungen und Verflüchtigung die Akkumulationen in den Fichtennadeln aus der Gasphasenbelastung der Atmosphäre mengenmäßig übertreffen. Diese Möglichkeit könnte insofern zutreffend sein, als die anteilmäßig wichtigsten Isomere α - und γ -HCH in der Atmosphäre fast vollständig in der Gasphase vorliegen, die für die Belastung der Fichtennadeln ausschlaggebend ist (SELENKA & ECKRICH 1983, UMLAUF et al. 1994a, 1994c). Der Eintrag in den Waldboden wird im Unterschied dazu neben dem Streufall maßgeblich durch Deposition bestimmt. Durch biologische Abbauprozesse und Verlagerungen und Verflüchtigungen aus dem Boden müßte dann auch jener HCH-Anteil, der über den Streufall (und somit über die Nadelkonzentration) in diesem Kompartiment landet, rascher abgebaut werden als die Zunahme der Nadelkonzentration über die Gasphasenbelastung. Chemisch, physikalisch ähnliche Schadstoffe - wie beispielsweise die niedrigchlorierten PCB, HCB und die leichteren PAH zeigten vergleichbare Ergebnisse (vgl. Kap. 3.2.6, Kap. 3.4.3, Kap. 3.7.4). Diese Überlegung ist aber mit Vorsicht zu genießen, da ein höherer Einsatz von HCH während der Vegetationsperiode 1993 als in den Jahren davor ebenso eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis darstellen könnte. Es gilt, dies zu prüfen.



¹⁾ Die Fichtennadeln dieses Standortes wurden 2 Monate später als jene der anderen geerntet. Die Fichtennadeln dieses Standortes sind daher nicht mit jenen der anderen vergleichbar (vgl. Kap. 2.2)

Abb. 3.3.13: HCH im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)

Im Auflagehumus der österreichischen Hintergrundstandorte wurden HCH-Konzentrationen von 0,56 bis 6,58 µg/kg (Median 3,29 µg/kg) und Lindan-Konzentrationen von 0,56 bis 3,35 µg/kg (Median 2,21 µg/kg) nachgewiesen. Diese Werte repräsentieren Gehalte, wie sie für unkontaminierte Böden ohne Lindan-Anwendung typisch sind. In den Auflagen von Waldböden Baden-Württembergs (n=113) lag der durchschnittliche Lindan-Gehalt bei 0,02 µg/kg, also deutlich niedriger wie jener der österreichischen Standorte (Tabelle 3.3.3). Die Maximalwerte, die in diesem deutschen Bundesland sowie in Bayern festgestellt wurden, sind jedoch deutlich höher als jene in Österreich. Wie bei anderen Schadstoffen gilt jedoch, daß die Werte Bayerns aufgrund der Vernachlässigung der Streuschicht nur bedingt mit jenen dieser Untersuchung vergleichbar sind (vgl. Kap. 3.2.3).

HCH stellt keinen ballungsraum- oder industrie-spezifischen Schadstoff dar. Als Hauptemissionsquelle ist die Anwendung als Insektizid anzusehen. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß HCH-Gehalte des Auflagehumus in Stadtnähe in einer ähnlichen Größenordnung vorliegen wie in Hintergrundgebieten (Tabelle 3.3.3). In landwirtschaftlich genutzten Böden Oberösterreichs wurde für Lindan ein Median von 0,25 µg/kg (n.b.-116) nachgewiesen. Die Ackerböden wiesen anwendungsbedingt deutlich höhere Gehalte als die Grünlandböden auf (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993).

Tab. 3.3.3: HCH im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

	Median (n=25)	Bereich (n=25)	Mittelwert (n=25)	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum (Literatur)
Σ-HCH (α,β,γ,δ,ε) µg/kg	3,29	0,56-6,58	3,53	<0,16 ³	5,98 ²
γ-HCH (Lindan) µg/kg	2,21	0,56-3,35	2,08	0,02 (74,0) ¹ <0,04 ³ (33), (<1-252) ⁴	3,18 ² 7,2 ⁶ (26), (<1-75) ⁵

¹ Baden-Württemberg, Median, 90er-Perzentil in Klammern (n=113), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993b)

² Ballungsraum Linz (n=1), WEISS & RISS (1992)

³ 10 km nördlich von Linz (n=1), WEISS & RISS (1992)

⁴ Bayern, Median bzw. Bereich (n=34), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

⁵ Bayern, Median bzw. Bereich (n=44), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

⁶ Stenungsund (Schweden), Mittelwert (n=5), THOMAS et al. 1984

Für die HCH-Belastung im Auflagehumus ist wiederum in erster Linie das γ-HCH (Lindan) verantwortlich, das den Hauptanteil der untersuchten fünf Strukturisomere an der HCH-Summe darstellt (Tab. 3.3.4, vgl. Kap. 3.3.4.2.2). Den zweitgrößten, zumeist restlichen Anteil an der HCH-Summe liefert das α-HCH, das durch Umwandlung aus Lindan entsteht (vgl. FIEDLER et al. 1993).

Jene Standorte, die überdurchschnittliche HCH-Gehalte im Auflagehumus aufweisen, waren nur teilweise mit jenen ident, die überdurchschnittliche Gehalte in den Nadeln aufweisen (Abb. 3.3.13, vgl. Abb. 3.3.3, 3.3.4 mit Abb. 3.3.14, 3.3.15). Dementsprechend konnten keine Korrelationen zwischen HCH-Nadel- und HCH-Auflagehumusgehalten gefunden werden. Dies wurde auch bei anderen Schadstoffen beobachtet. Die möglichen Ursachen dafür sind (mit Ausnahme des Hausbrandes als Quelle) weitgehend mit jenen ident, wie sie bei den PCDD/F in Kap. 3.1.3 beschrieben wurden, und dort nachzulesen.

Im Unterschied zu den Nadeln wurden im Auflagehumus überdurchschnittliche Gehalte auch im Süden des Bundesgebietes festgestellt. Signifikante Belastungsunterschiede im Auflagehumus der Standorte einzelner Großregionen, zwischen nördlich und südlich, zwischen östlich und westlich sowie zwischen über und unter 1000 m Seehöhe gelegenen Standorten liegen nicht vor.

Hexachlorcyclohexane im Auflagehumus österreichischer Hintergrund – Waldstandorte (Summe der α -, β -, γ -, δ - und ϵ -Isomere)

Einheit= $\mu\text{g/kg}$

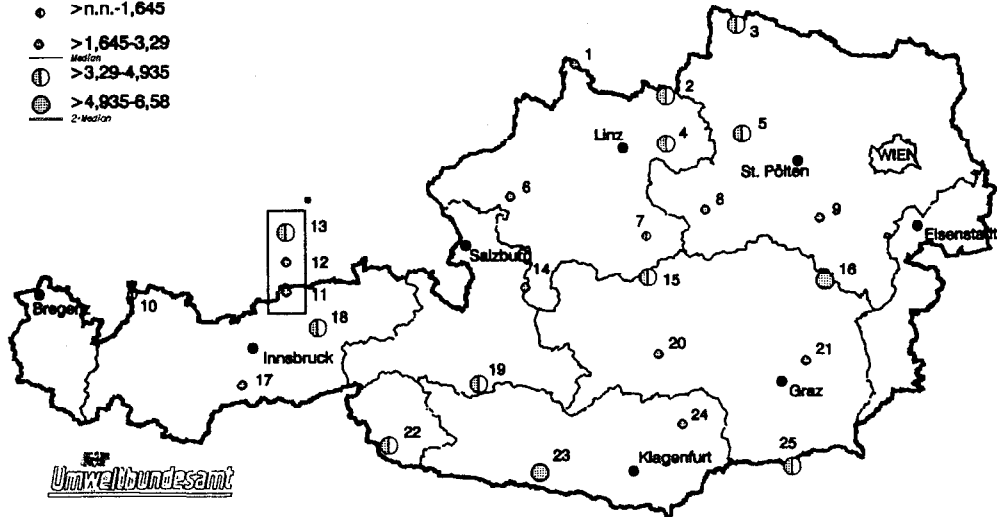
• >n.n.-1,645

• >1,645-3,29

① >3,29-4,935

② >4,935-8,58

③ >8,58



• Punkte 11, 12, 13 Höhenprofil Achenkirch

Abb. 3.3.14

Lindan im Auflagehumus österreichischer Hintergrund - Waldstandorte

Einheit= $\mu\text{g/kg}$

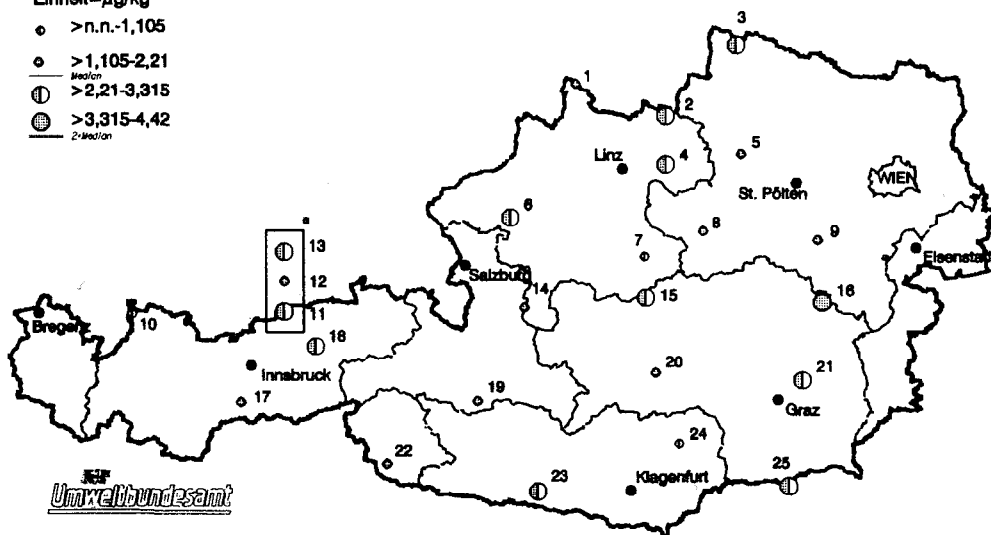
• >n.n.-1,105

• >1,105-2,21

① >2,21-3,315

② >3,315-4,42

③ >4,42



• Punkte 11, 12, 13 Höhenprofil Achenkirch

Abb. 3.3.15

Die indikative Bedeutung des Verhältnisses α -HCH/ γ -HCH wurde in Kapitel 3.3.2 ausführlich beschrieben. Diese Verhältniszahlen wurden auch für den Auflagehumus berechnet. Bemerkenswert ist, daß zwischen den Verhältniszahlen in den Fichtennadeln und jenen im Auflagehumus eine signifikant positive Korrelation besteht. Es ist daher nicht weiter überraschend, daß sich zwischen den einzelnen Großlandschaften auch im Auflagehumus ähnliche Unterschiede hinsichtlich des Verhältnisses α -HCH/ γ -HCH zeigen wie bei den Fichtennadeln (Abb. 3.3.18, vgl. Abb. 3.3.10). Beim Auflagehumus sind diese allerdings nur zwischen den Gruppen „Nördlicher Alpenbereich“ und „Zentralalpen“ sowie „Südostalpen“ signifikant. Das gleiche gilt für die Einteilung in nördliche und südliche Standorte, die sich im Bezug auf das Verhältnis auch beim Auflagehumus signifikant unterscheiden (Abb. 3.3.19, vgl. Abb. 3.3.11). Da keine signifikanten gehaltsmäßigen Unterschiede zwischen diesen Regionen identifiziert werden konnten, deutet dies darauf hin, daß jene überdurchschnittlichen HCH-Auflagehumusgehalte, die im Süden des Bundesgebietes festgestellt wurden, auf weit entfernte Ursachen bzw. zeitlich länger zurückliegende Anwendungen zurückzuführen sind. Ausgenommen davon ist der Standort 21 in einer landwirtschaftlichen Intensivregion, der ein vergleichsweise niedriges Verhältnis α -HCH/ γ -HCH aufweist (Abb. 3.3.19). Wie bei den Fichtennadeln besteht kein Unterschied bezüglich des Verhältnisses α -HCH/ γ -HCH zwischen den Gruppen östlicher und westlicher Standorte.

Weiters zeigt sich, daß wiederum die Gruppe der Standorte mit kleinerem Verhältnis bezogen auf die Seehöhe tendenziell eher tiefer gelegene Standorte beinhaltet, wobei dieser Gruppenunterschied allerdings leicht über dem Signifikanzniveau von 0,05 liegt (Abb. 3.3.16). Hinsichtlich der HCH-Belastung weist jedoch diese Gruppe - im Gegensatz zu den Ergebnissen für die Fichtennadeln - signifikant geringere Gehalte im Auflagehumus auf als jene mit einem höheren Verhältnis (Abb. 3.3.17). Erklärungsmöglichkeiten werden nachfolgend diskutiert.

Die biotische Umwandlung von γ -HCH in α -HCH und andere Metabolite wurde nachgewiesen (KORTE 1983). Unter besseren biotischen Umwandlungsbedingungen im Boden einzelner Standorte wäre zu erwarten, daß das Verhältnis α -HCH/ γ -HCH im Boden höher ist, die HCH-Konzentrationen jedoch geringer. Es trifft jedoch genau das Gegenteil zu (Abb. 3.3.17). Auch hinsichtlich der pH-Werte im Boden und der Masse an Auflagehumus am Hektar unterscheiden sich diese beiden Gruppen nicht. Bessere biotische Abbaubedingungen im Boden kommen daher nicht als Grund für das oben dargestellte Ergebnis in Frage. Dagegen spricht auch der tendenzielle Seehöhenunterschied der beiden Gruppen. Die biotischen Abbaubedingungen in größeren Seehöhen sind eher ungünstiger zu bewerten, die Gruppe mit tendenziell höher gelegenen Standorten weist jedoch ein höheres Verhältnis α -HCH/ γ -HCH auf.

α -HCH weist einen höheren Dampfdruck und eine schlechtere Wasserlöslichkeit als γ -HCH auf (EICHLER 1983). Aufgrund dieser Eigenschaften sollte im Boden tiefer gelegener Standorte aufgrund höherer Temperaturen eine in Relation zu γ -HCH stärkere Verflüchtigung von α -HCH auftreten als auf höher gelegenen Standorten. Weiters sollte aufgrund von tendenziell geringeren Niederschlagsmengen in tieferen Lagen eine vergleichsweise geringere Auswaschbarkeit von γ -HCH aus dem Boden als in höhergelegenen Standorten gegeben sein. Das Verhältnis α -HCH/ γ -HCH sollte dadurch in tiefen Lagen geringer sein als auf höher gelegenen Standorten. Dies wurde tendenziell auch beobachtet (Abb. 3.3.16). Aufgrund einer verstärkten Auswaschung aus dem Boden durch höhere Niederschlagssummen sowie aufgrund des Hauptanteils von Lindan an der HCH-Belastung müßte allerdings der HCH-Auflagehumusgehalt in größeren Höhen insgesamt geringer sein. Es wurde jedoch das Gegenteil beobachtet, was wiederum durch tiefere Temperaturen in größeren Höhen und somit geringere Verdampfungsverluste aus dem Boden bedingt sein könnte (Abb. 3.3.17).

Durch die bessere Wasserlöslichkeit von γ -HCH sowie dessen Hauptanteil an der HCH-Belastung wäre zudem zu erwarten, daß Standorte mit höherem Jahresniederschlag und somit eher höher gelegene Standorte tendenziell höhere HCH-Einträge und aufgrund der relativ stärkeren Auswaschung von γ -HCH aus der Atmosphäre ein geringeres Verhältnis α -HCH/ γ -HCH aufweisen. Dies müßte sich im Auflagehumus wiederfinden. Die Standorte der Gruppe mit geringeren Verhältniszahlen liegen jedoch tendenziell tiefer. Die Gruppe der Standorte mit höheren Verhältniszahlen liegt tendenziell höher und weist eine signifikant höhere HCH-Belastung auf (Abb. 3.3.16, Abb. 3.3.17).

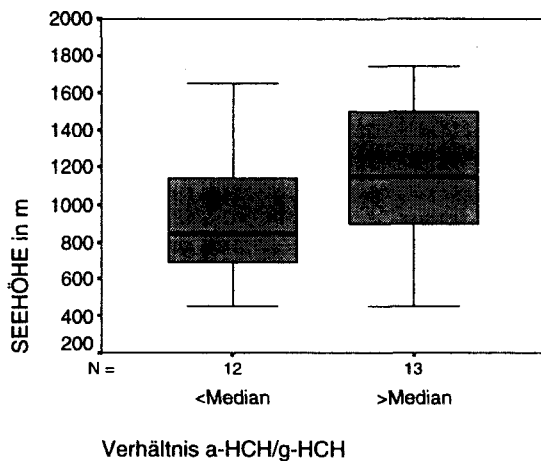


Abb. 3.3.16: Boxplots der Seehöhe der Standorte getrennt nach den Gruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis α -HCH/ γ -HCH im Auflagehumus

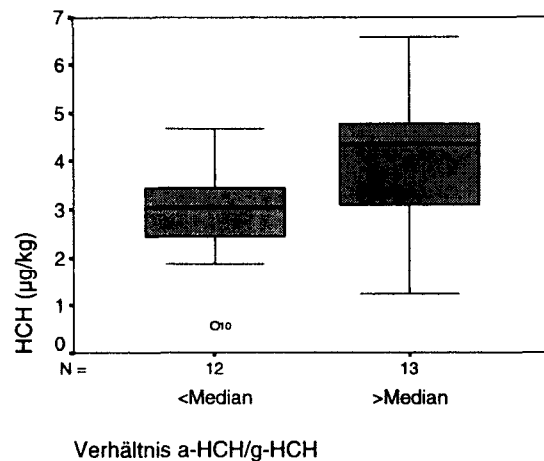


Abb. 3.3.17: Boxplots der HCH im Auflagehumus getrennt nach Standortgruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis von α -HCH/ γ -HCH im Auflagehumus

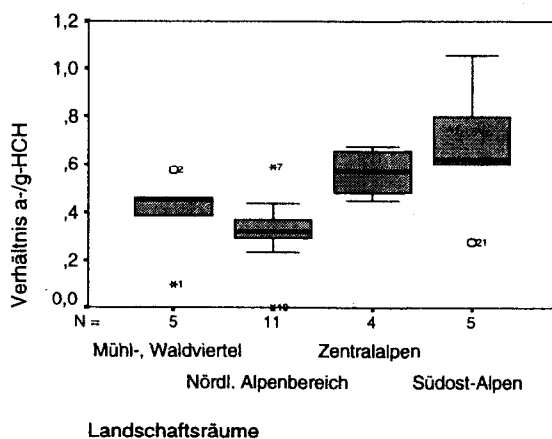


Abb. 3.3.18: Boxplots der Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume

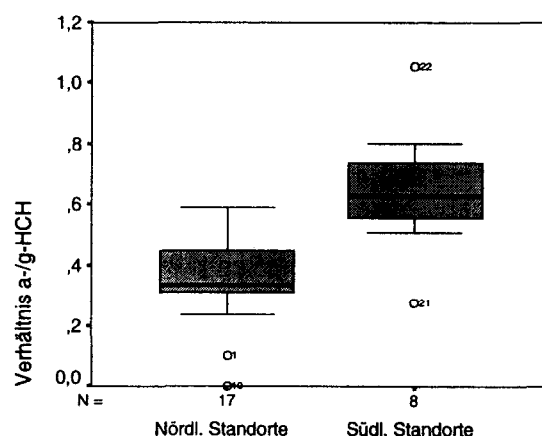


Abb. 3.3.19: Boxplots der Verhältnisse α -HCH/ γ -HCH im Auflagehumus nördlicher und südlicher Standorte

Zusammenfassend läßt sich daraus folgendes schließen: Im Auflagehumus von Standorten mit einem höheren Verhältnis α -HCH/ γ -HCH wurden signifikant höhere HCH-Konzentrationen nachgewiesen. Physiko- und biochemische Eigenschaften dieser beiden Isomere können dieses Ergebnis nur teilweise erklären. Ein tendenzieller Unterschied in der Seehöhe der beiden Gruppen kann diesen Unterschied ebenfalls nur teilweise erklären, da der Unterschied in der Seehöhe zwischen diesen beiden Gruppen nicht signifikant ist und da sich die HCH-Gehalte im Auflagehumus über und unter 1000 m Seehöhe nicht signifikant unterscheiden. Zudem läßt sich die Zunahme der Verhältniszahlen mit der Seehöhe anhand des untersuchten Höhenprofils nicht reproduzieren (vgl. Standorte 11, 12 und 13 in Tab. 3.3.4). V.a. frühere Anwendungen, die Distanz der Verfrachtung und die Einträge stellen damit die plausibelste Erklärung für höhere Konzentrationen bei höheren Verhältniszahlen dar. Demnach sind weiter fernverfrachtete Luftmassen bzw. weiter zurückliegende Anwendungen im Zusammenspiel mit höheren Einträgen für höhere HCH-Auflagehumusgehalte und ein höheres Verhältnis α -HCH/ γ -HCH in diesem Medium als Erklärungsmöglichkeit für die dargestellten Ergebnisse in Betracht zu ziehen (vgl. auch Kap. 3.9.1.2).

Die oben dargestellten Ergebnisse sind im übrigen auch dann wiederholbar, wenn man Standorte, die einen markanten Anteil an anderen Isomeren im Muster enthalten, aus den statistischen Analysen entfernt. Dies betrifft die Standorte der Cluster 3, 4 und 6. Für diese Standorte sind auch andere Ursachen als die Lindan-Anwendung für deren Belastung in Betracht zu ziehen (vgl. Kap. 3.3.4.2.2). Das Verhältnis α -HCH/ γ -HCH dieser Standorte könnte aus diesem Grund auf andere Ursachen als die Distanz der transportierten Luftmassen zurückzuführen sein.

Bemerkenswert ist die Gegenläufigkeit bei Fichtennadeln und Auflagehumus zwischen den zu den Verhältniszahlen zugehörigen HCH-Konzentrationen (vgl. Abb. 3.3.17 mit Abb. 3.3.9). Daß die Winterperiode, die durch die Fichtennadeln nicht repräsentiert wird, einen mitbeeinflussenden Faktor für den Unterschied Fichtennadeln-Auflagehumus darstellt, ist unwahrscheinlich. Zum einen werden im Schnee geringere HCH-Konzentrationen als im Regen nachgewiesen (FIEDLER et al. 1993). Wesentlicher ist jedoch, daß Untersuchungen nachweisen konnten, daß das atmosphärische Verhältnis α -HCH/ γ -HCH im Winter niedriger ist als im Sommer, was durch die verstärkte Isomerisierung von γ -HCH in α -HCH während des Sommers erklärt wird (PACYNA & OEHME 1988). Im Auflagehumus der österreichischen Hintergrundstandorte ist dieses Verhältnis jedoch fast durchwegs höher als in den zugehörigen Fichtennadeln, weshalb der Winter als Erklärungsmöglichkeit für den Unterschied eher nicht in Betracht kommt. Die unterschiedliche Indikation der beiden Medien (Gasphasenkonzentration während einer Vegetationsperiode versus mehrjährige Gesamtdeposition) könnte eine Ursache darstellen (vgl. auch Kap. 3.9.1).

Die HCH-Belastung je Hektar wird maßgeblich durch die unterschiedlichen Massen an Auflagehumus je Hektar mitbeeinflusst (Tab. 3.3.4). Trotzdem sind die Belastungsunterschiede zwischen den Standorten anhand der Angaben in $\mu\text{g/kg}$ und mg/ha häufig ähnlich (Abb. 3.3.20).

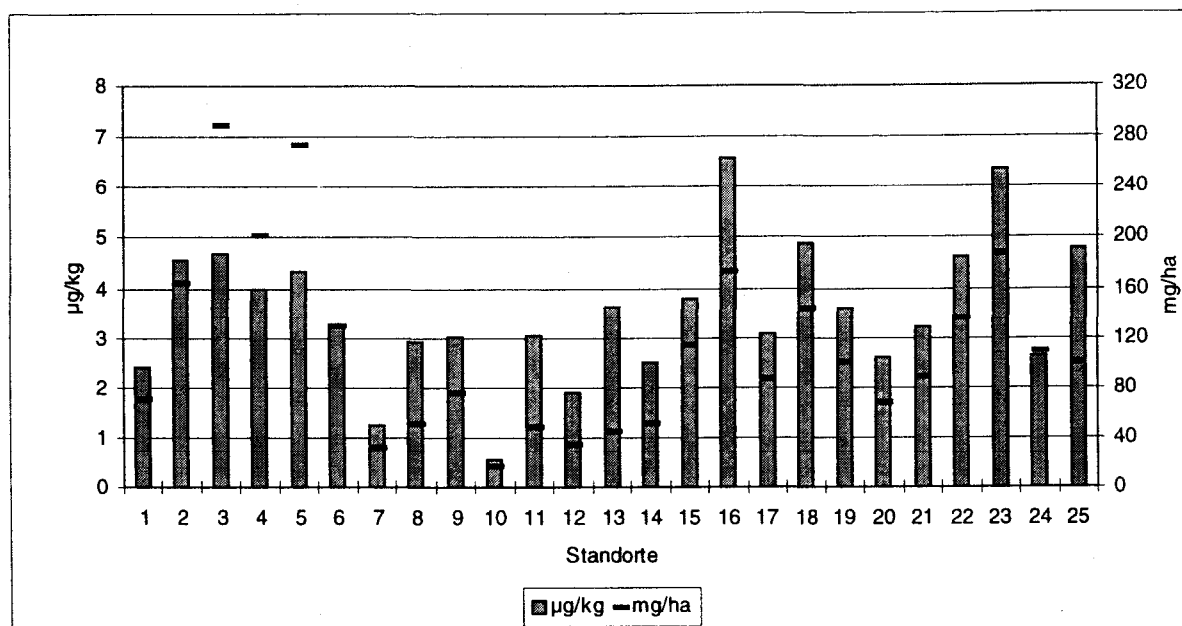


Abb. 3.3.20: Summe HCH im Auflagehumus

Tab. 3.3.4: HCH im Auflagehumus in µg/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je Hektar

Standort	α HCH	β HCH	γ HCH	δ HCH	ε HCH	HCH	HCH	Auflagehumus
	µg/kg						mg/ha	t/ha
1	<0,46	<0,46	2,01	n.n.	n.n.	2,41	71	29
2	1,60	<0,46	2,77	n.n.	n.n.	4,57	164	36
3	0,91	1,23	2,35	n.n.	<0,46	4,69	289	62
4	1,12	0,44	2,44	n.n.	n.n.	4,00	202	51
5	0,84	1,24	1,86	<0,46	<0,46	4,34	274	63
6	0,55	<0,46	2,34	n.n.	<0,46	3,29	130	40
7	0,46	n.n.	0,78	n.n.	n.n.	1,24	32	26
8	0,71	n.n.	2,21	n.n.	n.n.	2,92	52	18
9	0,67	<0,46	2,15	n.n.	n.n.	3,02	76	25
10	n.n.	n.n.	0,56	n.n.	n.n.	0,56	17	31
11	0,74	n.n.	2,30	n.n.	n.n.	3,04	49	16
12	0,54	n.n.	1,34	n.n.	n.n.	1,88	34	18
13	0,79	n.n.	2,83	n.n.	n.n.	3,62	46	13
14	0,51	n.n.	1,53	n.n.	0,46	2,50	51	20
15	0,75	<0,46	2,39	n.n.	0,46	3,80	115	30
16	1,46	1,57	3,35	<0,46	n.n.	6,58	174	26
17	0,96	<0,46	1,42	n.n.	0,51	3,09	87	28
18	1,39	<0,46	3,09	n.n.	<0,46	4,88	144	29
19	1,02	0,59	2,00	n.n.	n.n.	3,61	100	28
20	0,83	0,47	1,31	n.n.	n.n.	2,61	69	26
21	0,70	n.n.	2,52	n.n.	n.n.	3,22	89	28
22	1,98	0,57	1,88	n.n.	<0,46	4,63	136	29
23	1,88	0,77	3,02	n.n.	0,69	6,36	188	30
24	0,64	0,93	1,06	n.n.	n.n.	2,63	109	41
25	2,04	<0,46	2,55	n.n.	n.n.	4,79	100	21
Median	0,79	<0,46	2,21	n.n.	n.n.	3,29	100	
Mittelwert	0,93		2,08			3,53	112	

3.3.4 Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche

3.3.4.1 Korrelationen

Es konnten keine Korrelationen zwischen HCH-Nadel- und HCH-Auflagehumusgehalten gefunden werden.

In den Fichtennadeln traten signifikante, positive Korrelationen zwischen den α - und γ -Isomeren auf. Die Korrelationen sind allerdings nicht sehr ausgeprägt. Die Nadelgehalte der anderen Isomere waren häufig unter der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze.

Beim Auflagehumus konnten signifikante, positive Zusammenhänge mit Korrelationskoeffizienten um 0,6 zwischen α - und β -HCH sowie zwischen α - und γ -HCH gefunden werden. Den straffsten Zusammenhang zur Gesamt-HCH-Konzentration im Auflagehumus wies nicht Lindan sondern das α -Isomer auf.

3.3.4.2 Clusteranalysen und Mustervergleiche

Obwohl sowohl in den Fichtennadeln und im Auflagehumus einzelne Isomere häufig unter der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze lagen wurden Clusteranalysen zur Identifizierung von Musterunterschieden bzw. -gemeinsamkeiten einzelner Standorte gerechnet. Im Gegensatz zu den PCB im Auflagehumus zeigt sich nämlich, daß der Nachweis einzelner HCH-Isomere nicht oder nicht nur mit höheren HCH-Konzentrationen einhergeht (Tab. 3.3.2, 3.3.4). Somit konnte erwartet werden, daß echte Musterunterschiede zwischen einzelnen Standorten identifiziert werden.

Ein Vergleich der mittleren HCH-Muster im Auflagehumus und in den Nadeln zeigt markante Unterschiede. Im Auflagehumus ist der Anteil von γ -HCH an der Gesamtbelastung geringer, jener von α -HCH höher (vgl. Abb. 3.3.21 mit Abb. 3.3.24). Dies entspricht der nachgewiesenen biotischen Metabolisierung von γ -HCH zu α -HCH (vgl. Kap. 3.3.1.2). Weiters ist auffällig, daß β -HCH bei insgesamt geringeren HCH-Konzentrationen im Auflagehumus in diesem Medium einen höheren Anteil an der Belastung aufweist als in den Fichtennadeln. Dies unterstreicht die besondere Persistenz dieses Isomers, das sich im Boden im Verlauf der Zeit relativ stärker anreichert als die anderen Isomere (vgl. Kap. 3.3.1.2). Schließlich ist noch bemerkenswert, daß in den Fichtennadeln häufig δ -HCH nachgewiesen werden konnte, im Auflagehumus jedoch nicht, dafür aber ε -HCH, das in den Nadeln durchwegs unter der Nachweisgrenze liegt (vgl. Abb. 3.3.21 mit Abb. 3.3.24).

3.3.4.2.1 Fichtennadeln

Die Isomeren α -, β -, γ - und δ -HCH wurden in Fichtennadeln nachgewiesen. Diese vier Isomeren wurden für die Clusteranalyse herangezogen. Es zeigte sich, daß alle vier Isomeren signifikant zur Trennung in die vier separierten Gruppen beitragen. Die anhand der in Kapitel 2.6.1 beschriebenen Kriterien erarbeitete 4-Cluster-Lösung nach dem Ward-Verfahren entspricht mit Ausnahme eines Standortes jener nach dem Average-Linkage-between-Groups-Verfahren. Die zugehörigen F-Werte zur 4-Cluster-Lösung zeigen, daß die Cluster hinsichtlich der repräsentierten Prozentanteile der Isomere in sich homogen sind.

Die T-Werte zeigen folgende Unterschiede zwischen den einzelnen Clustern:

Typisch für Cluster 1, der insgesamt 13 Standorte umfaßt, ist der vergleichsweise höchste Anteil an γ -HCH (Lindan) und der geringere Anteil an α -HCH (Abb. 3.3.21). Anteile der anderen Isomeren an der Gesamtbelastung sind unbedeutend bzw. nicht vorhanden. Das HCH-Muster dieser Gruppe deutet aufgrund des markanteren Anteils an Lindan auf weniger weit

entfernte Ursachen der Belastung hin als bei den anderen Clustern (vgl. Kap. 3.3.2). Dies läßt auch die Lage der zugehörigen Standorte vermuten, die alle nördlich der Zentralalpen und somit näher oder exponierter gegenüber landwirtschaftlichen Intensivregionen liegen (Abb. 3.3.22). Weiters wird diese Annahme durch die Absolutkonzentrationen der zugehörigen Standorte unterstützt. Im Mehrgruppenvergleich zeigte sich ein signifikanter Unterschied hinsichtlich der HCH-Belastung zwischen den einzelnen Clustern, der auf die vergleichsweise erhöhten HCH-Konzentrationen der Standorte des Clusters 1 zurückzuführen ist (Abb. 3.3.23). Diese Ergebnisse fügen sich gut in die Interpretationen in Kapitel 3.3.2.

Typisch für die fünf Standorte des Clusters 2 ist der vergleichsweise höhere Anteil an δ -HCH (Abb. 3.3.21). In diesem Cluster sind über- und unterdurchschnittlich belastete Standorte vereint (Abb. 3.3.23).

Cluster 3, dessen vier Standorte durchwegs unterdurchschnittliche HCH-Konzentrationen in den Nadeln aufweisen, hat lediglich Anteile an γ -HCH und α -HCH (Abb. 3.3.21, 3.3.23).

Die beiden Standorte des Cluster 4 stellen Sonderfälle dar. Trotz unterdurchschnittlicher HCH-Konzentrationen weisen beiden Standorte einen markanten Anteil an β -HCH auf. α -HCH war ebenfalls in deutlich höheren und γ -HCH in vergleichsweise geringeren Anteilen im Muster vorhanden (Abb. 3.3.21, 3.3.23). Die Standorte liegen im südöstlichen Bundesgebiet (Abb. 3.3.22).

In der Atmosphäre werden normalerweise nur γ -HCH und dessen abiotisches Isomerisierungsprodukt α -HCH gefunden. Sind andere Isomere vorhanden, so sind zusätzlich auch andere Ursachen als die Lindan-Anwendung als Belastungsquellen in Betracht zu ziehen (z.B. Verwehungen von Deponien oder belasteten Standorten, Einflüsse aus Ländern die technisches HCH anwenden, vgl. SELENKA & ECKRICH 1983). Da die Fichtennadeln einen Indikator für die Atmosphärenkonzentration darstellen, könnte dies auch für die Nadelbelastung der Standorte von Cluster 2 und 3 zutreffend sein, die Anteile an δ - bzw. β -HCH in den Nadeln hatten.

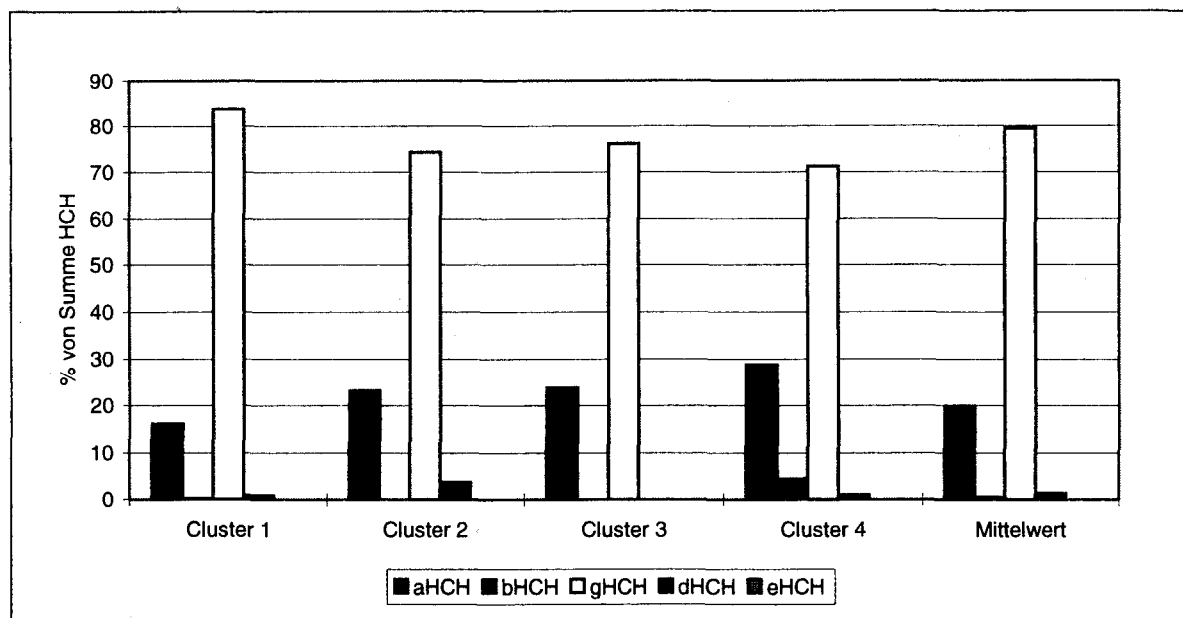


Abb. 3.3.21: Mittleres relatives HCH-Muster im 1. Nadeljahrgang der einzelnen Cluster und aller Standorte

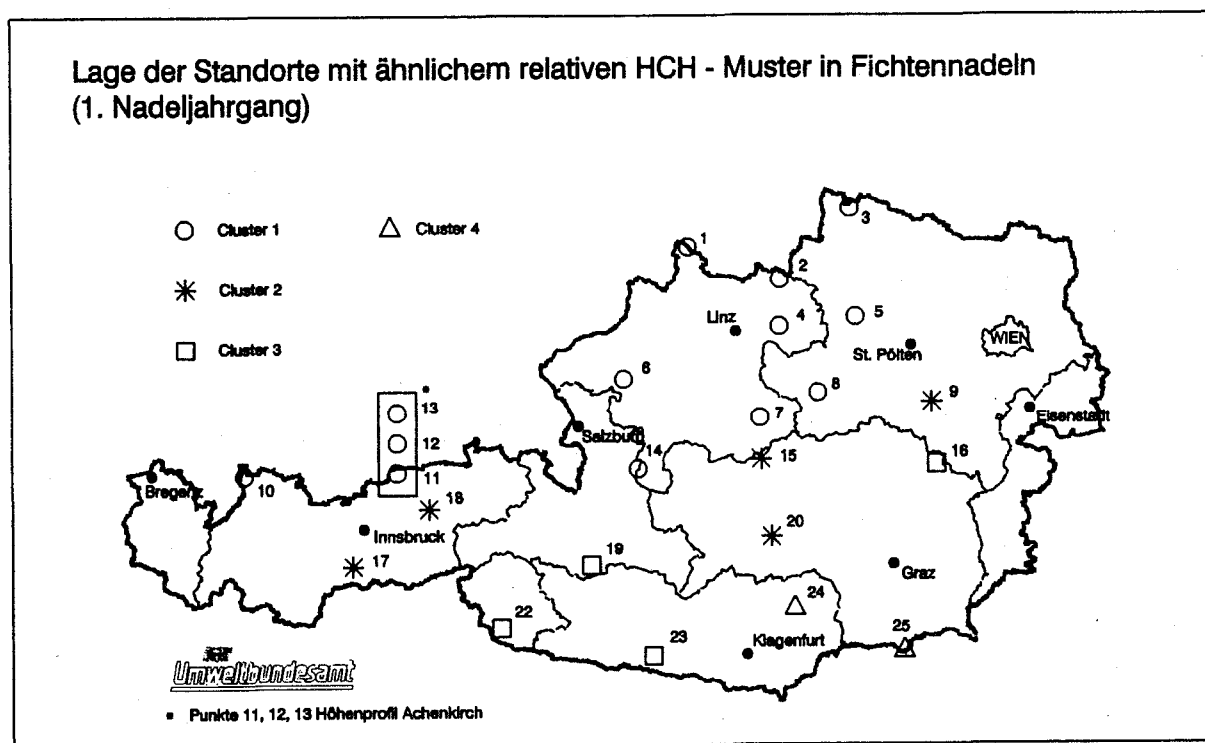


Abb. 3.3.22

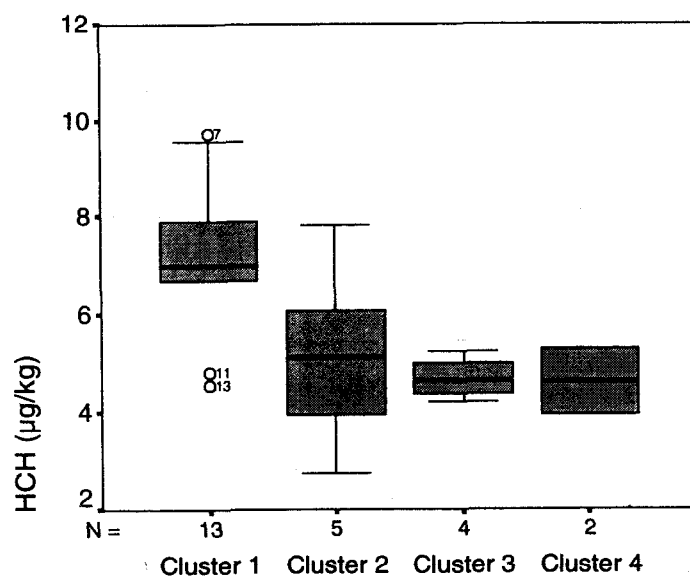


Abb. 3.3.23: Boxplots zu den HCH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem HCH-Muster

3.3.4.2.2 Auflagehumus

Für die Trennung in Gruppen mit jeweils ähnlichen HCH-Mustern im Auflagehumus wurden alle analysierten Isomere herangezogen. Anhand der Kriterien in Kapitel 2.6.1 wurde die 6-Gruppen-Lösung ausgewählt. Sowohl das Ward- als auch das Average-Linkage-between-Groups-Verfahren führen in diesem Fall zu identen Gruppenzuordnungen der einzelnen Standorte. Alle fünf herangezogenen Isomere tragen signifikant zur Trennung in die Gruppen bei. Die den Clustern zugehörigen F-Werte zu den Anteilen der einzelnen Isomere zeigten, daß lediglich die δ -HCH-Anteilsszahlen in Cluster 4 stark unterschiedlich bei den zugehörigen Standorten sind.

Abbildung 3.3.24 vermittelt, daß es teilweise erhebliche Unterschiede im HCH-Muster der einzelnen Cluster gibt, die zumeist nicht in Zusammenhang mit der Belastungshöhe und dem dadurch bedingten Über- oder Unterschreiten von Nachweis- oder Bestimmungsgrenzen stehen. Einzige Ausnahme dazu stellen die beiden Standorte des Cluster 1 dar, wo die geringen Konzentrationen die Hauptursache darstellen, daß mit Ausnahme des Lindan alle anderen Isomere keinen markanten Anteil am HCH-Muster haben (Abb. 3.3.24, Abb. 3.3.26). Das Muster dieses Clusters ist aus diesem Grund nicht repräsentativ, und von weiteren Interpretationen ist abzusehen.

Typisch für die sieben Standorte des Cluster 2 ist der vergleichsweise zu den anderen Gruppen deutlich erhöhte Anteil an α -HCH (Abb. 3.3.24). Die Standorte dieses Clusters liegen über das gesamte Bundesgebiet verteilt und weisen sowohl unter- hauptsächlich aber überdurchschnittliche Gehalte auf (Abb. 3.3.25, Abb. 3.3.26).

Die jeweils zwei Standorte von Cluster 3 und 4 sind grundsätzlich sehr ähnlich und weisen anhand der T-Werte auffällig höhere Anteile des persistenteren β -Isomers und die vergleichsweise geringsten Anteile an Lindan auf. Der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Clustern liegt im Anteil des δ -HCH, der wiederum bedingt durch unterschiedliche Konzentrationshöhen verursacht sein dürfte und deshalb nicht überbewertet werden sollte (Abb. 3.3.24, Abb. 3.3.26). Die Standorte dieser beiden Cluster liegen eher im Osten des Bundesgebietes jedoch über die gesamte Nordsüd-Distanz verteilt (Abb. 3.3.25). Wie bereits bei den Fichtennadeln erwähnt, könnte der markante Anteil von β -HCH ein Indiz dafür darstellen, daß zusätzlich zur Anwendung von Lindan andere Ursachen für die Belastung dieser Standorte vorhanden sind. Trotz Mehrjährigkeit des Auflagehumus ist eine historische Anwendung von technischem HCH in Österreich als Ursache eher auszuschließen, da seit mehreren Jahrzehnten nur mehr hochreines Lindan eingesetzt wird. Eher sind, wie bei den Nadeln, Verfrachtungen aus HCH-belasteten Flächen (z.B. Deponien) und/oder Eintrag aus grenzüberschreitender Luftschadstoffverfrachtung aus Ländern mit Anwendung von technischem HCH in Betracht zu ziehen (KAMPE 1983). Die HCH-Gehalte im Auflagehumus der zugehörigen Standorte liegen im überdurchschnittlichen Bereich (Abb. 3.3.26). Das HCH-Muster im Auflagehumus dieser Standorte weist zudem eine große Ähnlichkeit zu jenem eines Waldstandortes im Nahbereich von Linz auf, wo bis vor etwa einem Jahrzehnt Lindan industriell hergestellt wurde (WEISS & RISS 1992).

Cluster 5 beinhaltet acht Standorte und weist einen vergleichsweise erhöhten Anteil an Lindan auf. Das HCH-Muster im Auflagehumus der Standorte dieses Clusters weist die größte Ähnlichkeit zu jenem der Fichtennadeln auf (vgl. Abb. 3.3.24 mit Abb. 3.3.21). Dieses Muster ist auch am ehesten mit der alleinigen Verursachung durch Anwendung hochreinen Lindans in Einklang zu bringen. Die meisten Standorte dieses Clusters weisen eine durchschnittliche HCH-Belastung auf und liegen nördlich der Zentralalpen (Abb. 3.3.25, Abb. 3.3.26).

Cluster 6 mit vier Standorten weist einen markanten Anteil an ϵ -HCH und eher überdurchschnittliche Gehalte auf (Abb. 3.3.24, Abb. 3.3.26). Die Standorte liegen im Bundesgebiet verstreut (Abb. 3.3.25).

Unterschiede zwischen einzelnen Gruppen hinsichtlich der HCH-Belastung im Auflagehumus konnten nicht festgestellt werden.

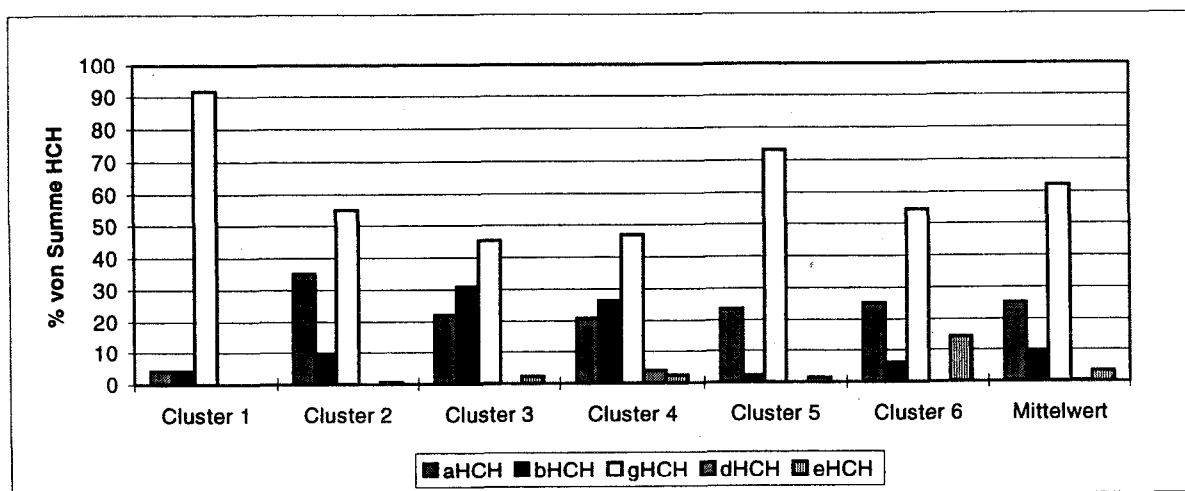


Abb. 3.3.24: Mittleres relatives HCH-Muster im Auflagehumus der einzelnen Cluster und aller Standorte

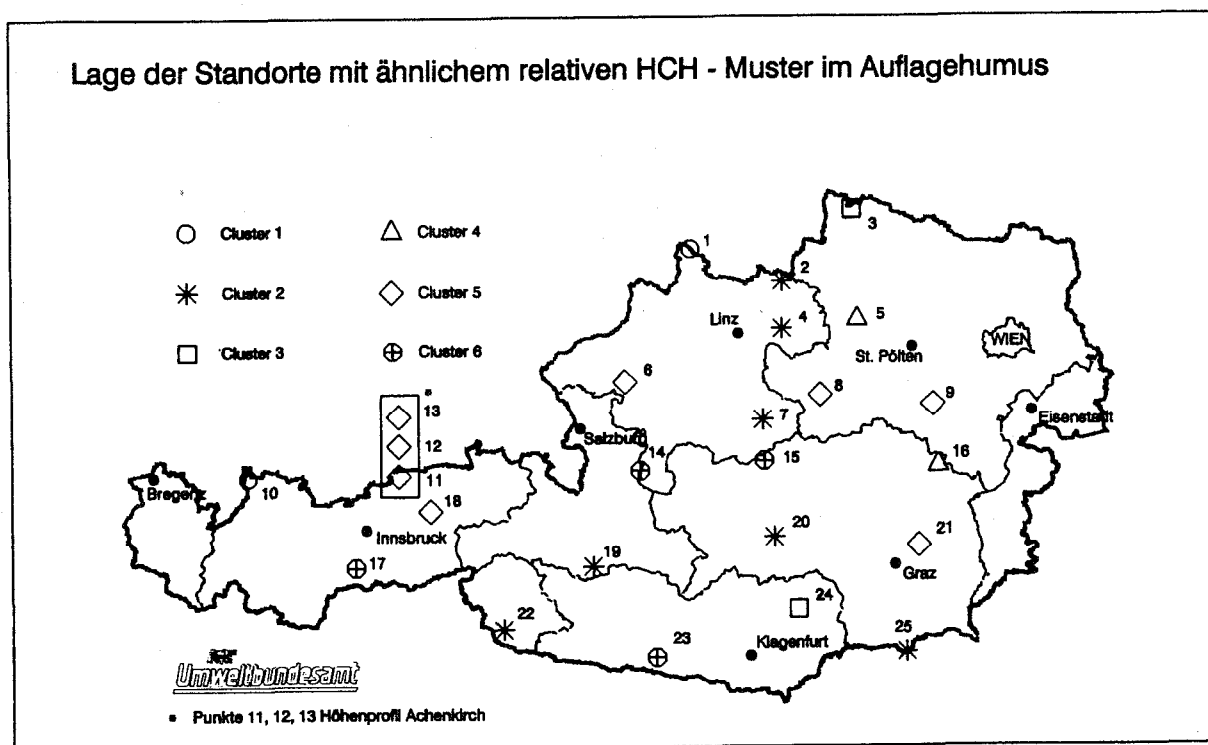


Abb. 3.3.25

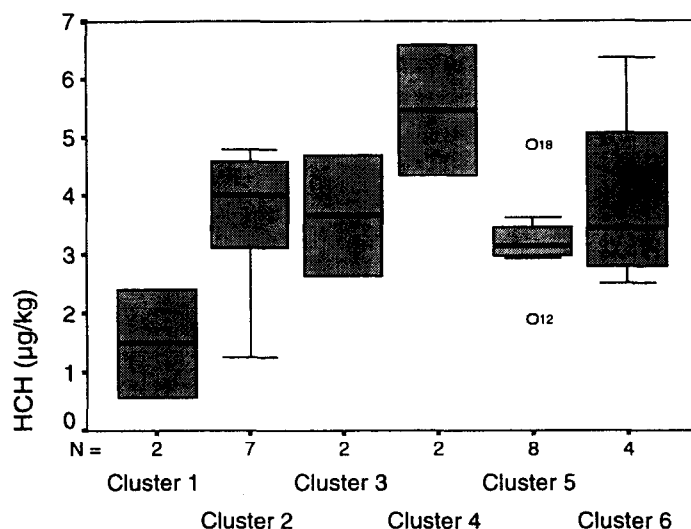


Abb. 3.3.26: Boxplots zu den HCH im Auflagehumus zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem HCH-Muster

3.3.5 Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)

3.3.5.1 Fichtennadeln

Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Substanzen und zu den Konzentrationen im Auflagehumus sind die Nadelgehalte des in der Mitte gelegenen Standorts 12 vergleichsweise zu den beiden anderen Standorten 11 und 13 höher (Abb. 3.3.27). Generell liegen die Gehalte im Bereich des Medians anderer österreichischer Waldstandorte (Tab. 3.3.2). Die HCH-Muster aller drei Standorte wurden dem gleichen Cluster zugeordnet (Abb. 3.3.22).

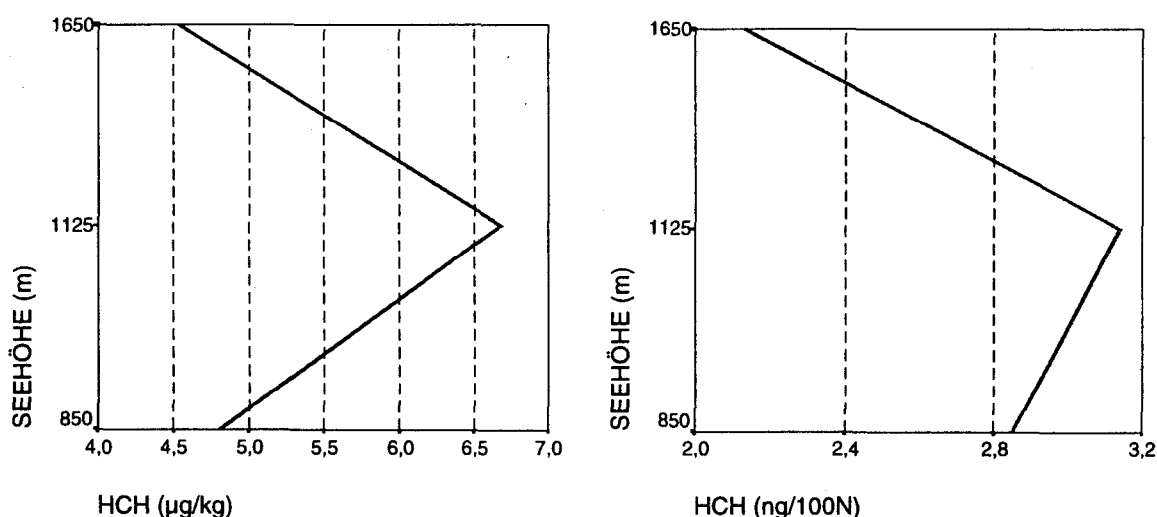


Abb. 3.3.27: HCH in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.3.5.2 Auflagehumus

Im Gegensatz zu den Nadeln weist der mittlere Standort vergleichsweise die niedrigsten HCH-Konzentrationen und -Massen auf, die beiden anderen Standorte ähnliche, die in einer vergleichbaren Größenordnung zum Median österreichischer Hintergrund-Waldstandorte liegen (Abb. 3.3.28, Tab. 3.3.4). Wie bei den Nadeln wurden die HCH-Muster im Auflagehumus aller drei Standorte dem gleichen Cluster zugeordnet (Abb. 3.3.25).

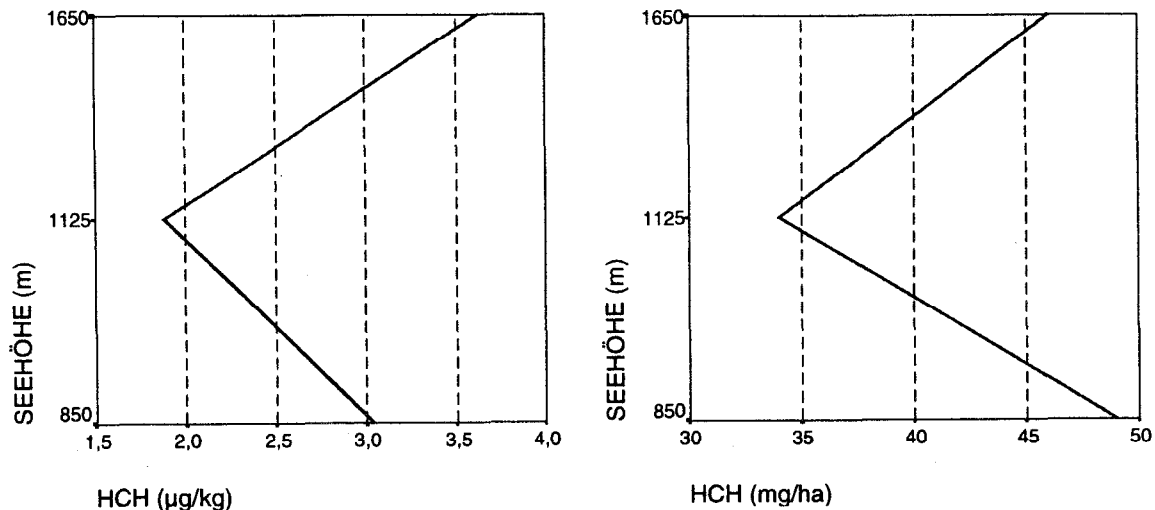


Abb. 3.3.28: HCH im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.3.6 HCH in einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

Der 1. Nadeljahrgang der näher untersuchten Standorte weist zumeist geringere HCH-Konzentrationen als der 2., immer jedoch geringere HCH-Konzentrationen als der 3. Nadeljahrgang auf. Im Auflagehumus liegen die HCH-Konzentrationen häufig unter jenen der Nadeln. Dies entspricht nicht den Erwartungen und wurde in Kapitel 3.3.3 näher diskutiert. In den darunterliegenden Mineralbodenschichten sind HCH nur mehr in Spuren bzw. nicht mehr nachweisbar (Abb. 3.3.29).

Die Masse an HCH je Hektar ist maßgeblich von der Masse an Auflagehumus und Mineralboden je Hektar abhängig. Aus diesem Grund unterscheidet sich die Belastung der Standorte anhand der Konzentration und der HCH-Masse pro Hektar (vgl. Abb. 3.3.29 mit 3.3.30).

Das mittlere relative HCH-Muster verändert sich vom 1. bis zum 3. Nadeljahrgang kaum. Der Auflagehumus und besonders die Bodentiefenstufe 0-5 cm weisen einen markant höheren Anteil des im Boden besonders persistenten β -Isomers und geringere Anteile an Lindan auf. In 0-5 cm wird die Gesamtkonzentration durch das β -HCH dominiert (Abb. 3.3.31). Dieses Ergebnis verdeutlicht die, auch durch andere Untersuchungen bestätigte, relative Anreicherung dieses Isomers im Boden. Zudem wird diesem Isomer auch hinsichtlich seiner Anreicherung in fetthaltigen Strukturen von Mensch und Tier sowie seinen chronisch toxischen Eigenschaften besonderes Augenmerk gewidmet wird.

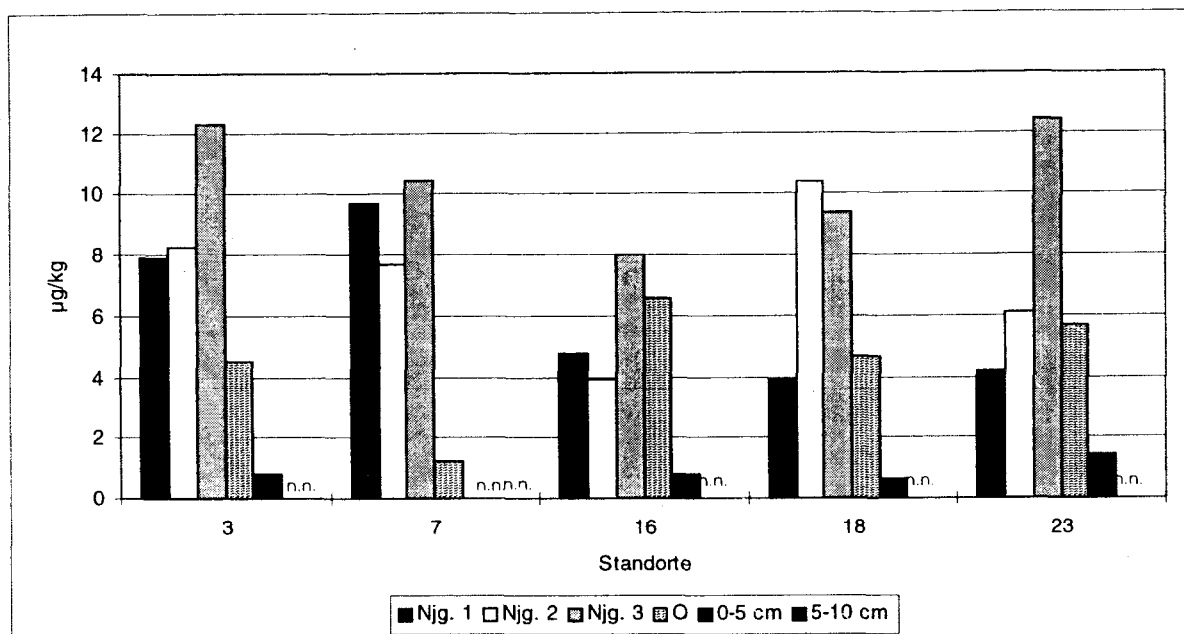


Abb. 3.3.29: HCH in den einzelnen Nadeljahrgängen und im Bodenprofil ausgewählter Standorte

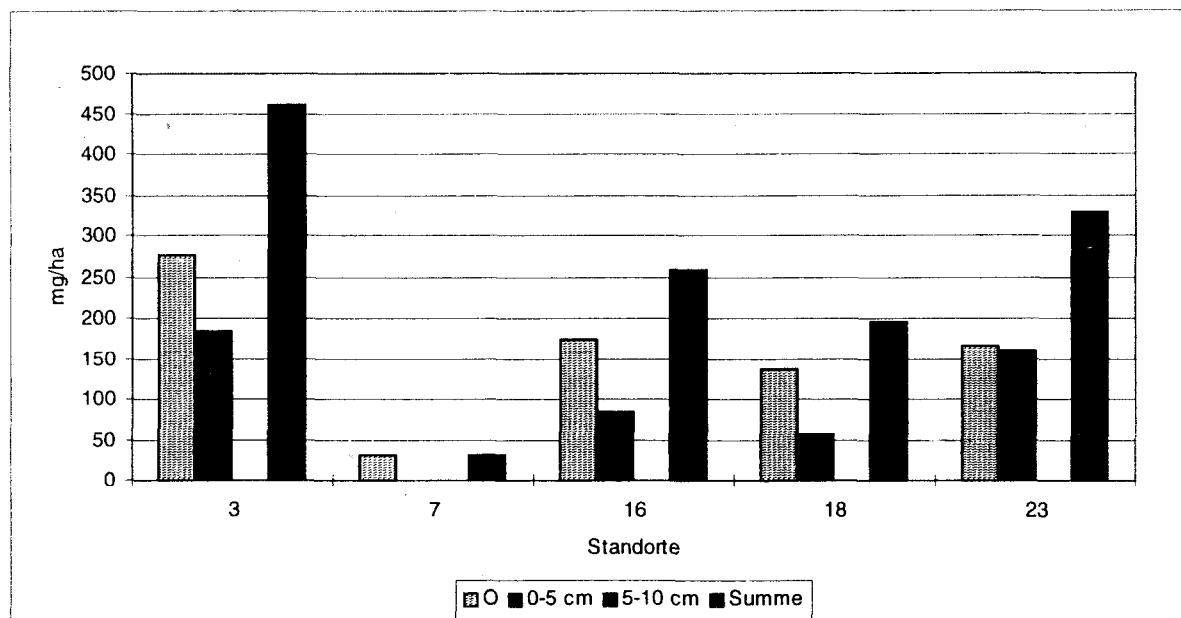


Abb. 3.3.30: HCH je Hektar Bodentieftiefe ausgewählter Standorte

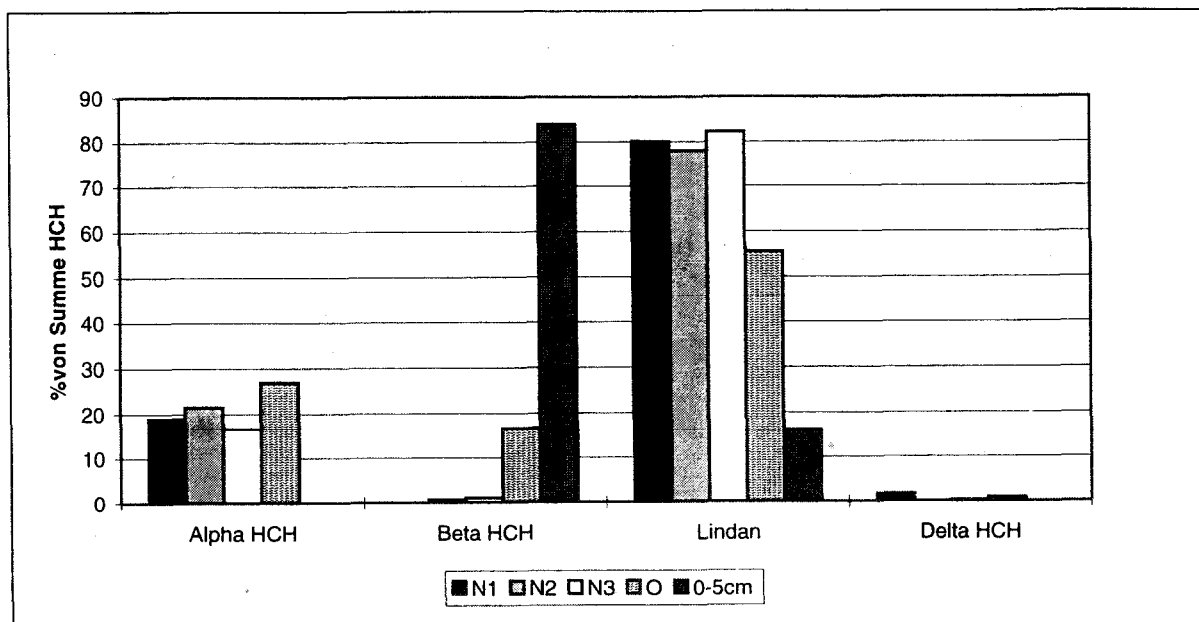


Abb. 3.3.31: Mittleres relatives HCH-Muster in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

3.3.7 Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen HCH

Im Waldboden Österreichs, der 46 % des Bundesgebietes repräsentiert, befinden sich in etwa 300 kg Lindan und 800 kg HCH. Dies entspricht in etwa 2 % der in Österreich 1993 eingesetzten Menge an Lindan (Tabelle 3.3.5). Aufgrund der geringen Halbwertszeit von Lindan im Boden erscheint eine vergleichsweise Zuordnung der im Boden vorhandenen Lindan-Menge zur jährlichen Emission zulässig.

In der Blatt-/Nadelbiomasse im Kronendach des österreichischen Waldes finden sich Größenordnungsmäßig zwischen 180 und 240 kg Lindan bzw. zwischen 230 und 300 kg HCH, also etwa noch einmal zwischen 1 und 2 % des in Österreich ausgebrachten Lindan. Der Blatt-/Nadelbiomassezuwachs im Kronendach für die Vegetationsperiode 1993 repräsentiert Größenordnungsmäßig in etwa 0,3 bis 0,5 % der 1993 in der Landwirtschaft eingesetzten Menge (Tabelle 3.3.5).

Die in zwei wesentlichen Kompartimenten des österreichischen Waldes wiederfindbaren Lindan-Mengen belaufen sich daher auf unter 5 % der in der Landwirtschaft 1993 eingesetzten Lindan-Menge. Dies ist angesichts der durch den Wald repräsentierten Fläche von 46 % des Bundesgebiets relativ wenig.

Bei Heranziehung der durchschnittlichen Lindan-Konzentrationen in Grünland- und Ackerböden der Oberösterreichischen Bodenzustandsinventur sowie Daten zur Lagerungsdichte des Bodens (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993) und einer Abschätzung der Lindan-Menge in Acker- und Grünlandböden des gesamten Bundesgebietes anhand dieser Werte, kommt man ebenfalls auf weniger als 10 % der in der Landwirtschaft jährlich eingesetzten Menge an Lindan, die sich in den landwirtschaftlichen Böden wiederfindet (rd. 1000 kg). Es stellt sich daher die Frage, wo die restlichen rund 85 % des jährlich eingesetzten Lindan zu finden sind, die nicht im Boden bzw. im Kronendach des

Waldes vorhanden sind. Da Österreich bei zahlreichen Schadstoffen Nettoimporteur durch grenzüberschreitenden Lufttransport ist, ist zu vermuten, daß diese 85 % im Hinblick auf den Gesamteintrag eine untere Grenze der bilanzmäßig ausständigen Lindan-Menge sind.

Die gute Verlagerbarkeit sowie die Verflüchtigung und damit der Verlust in andere Umweltmedien (z.B. Grundwasser, Luft) sowie die Metabolisierung von Lindan in andere Substanzen können eine Ursache für diese Diskrepanz darstellen.

Tab. 3.3.5: Schätzwerte der HCH und des Lindan in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zu Literaturdaten

	HCH in kg	Lindan in kg
Waldboden Österreichs (3,878 Mio. ha)	810 (+/-190)	290 (+/-50)
Blatt-/Nadel-Gesamtbiomasse des Kronendachs in Österreich (1993, 3,49 Mio. ha)	230 (+/-10) - 300 (+/-20)	180 (+/-10) - 240 (+/-20)
Blatt-/Nadelbiomassezuwachs Vegetationsperiode 1993 (3,49 Mio. ha)	42 (+/-3) - 85 (+/-5)	34 (+/-2) - 69 (+/-5)
Lindan-Einsatz in der österreichischen Landwirtschaft 1993 ¹		14000

¹ SATTELBERGER (1997)

3.3.8 Zusammenfassung HCH

In den einjährigen Fichtennadeln österreichischer Hintergrundstandorte wurden HCH-Gehalte zwischen 2,73 und 9,73 µg/kg (Median 6,37 µg/kg) und Lindan-Gehalte zwischen 1,95 und 7,94 µg/kg (Median 5,13 µg/kg) nachgewiesen. Die HCH-Konzentrationen im Auflagehumus sind mit Werten von 0,56 bis 6,58 µg/kg (Median 3,29 µg/kg) für HCH und von 0,56 bis 3,35 µg/kg (Median 2,21 µg/kg) für Lindan auf fast allen Standorten niedriger als die zugehörigen Konzentrationen im 1. Nadeljahrgang. Trotz starker Anwendungseinschränkungen ist diese Substanz somit nach wie vor ubiquitär in Ökosystemen nachweisbar für die sie nicht bestimmt ist. Die feststellbare Belastung Mitteleuropas ist dabei höher anzusetzen als jene anderer europäischer Regionen (z.B. Skandinavien).

Regionsweise belastungsmäßige Unterschiede konnten identifiziert werden. Die Fichtennadeln der Standorte im Norden, im Osten des Bundesgebietes bzw. unter 1000 m Seehöhe sind signifikant höher belastet als jene im Süden, im Westen bzw. über 1000 m Seehöhe. Auffällig ist wiederum die markant höhere Belastung des Mühl- und Waldviertels.

Aufgrund der Lage zu landwirtschaftlichen Intensivregionen und des höheren Anteils des Lindan-Isomers gegenüber dem α -Isomer in Fichtennadeln höher belasteter Standorte ist ein Großteil dieses lagemäßigen Unterschiedes während der repräsentierten Vegetationsperiode mit jüngeren landwirtschaftlichen Lindan-Anwendungen im Land bzw. bei einzelnen Standorten auch mit jener in benachbarten Grenzregionen in Verbindung zu bringen.

Beim Auflagehumus als Indikator für den mehrjährigen Eintrag 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.

Die Ergebnisse von fünf Standorten, bei denen mehrere Nadeljahrgänge und Bodentiefenstufen analysiert wurden, weisen auf die besondere Anreicherung des β -HCH im Boden hin. In 0-5 cm wird die Gesamtkonzentration durch dieses Isomer dominiert.

Anhand einer Bilanzierung waren 1993 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. Der österreichische Wald repräsentiert 46 % des Bundesgebietes. 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 eingetragenen 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.

Trotz der relativ geringen Menge an Lindan, die im Wald vergleichsweise zur in Österreich jährlich eingesetzten Lindan-Menge wiederfindbar ist, muß bewußt gemacht werden, daß diese Substanz im Wald grundsätzlich nicht vorhanden sein sollte. Die problematischen toxischen Eigenschaften und dessen Verhalten in der Umwelt haben dazu geführt, daß deren frühere, breite Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, drastisch reduziert wurde und beispielsweise in Österreich auf die Saatgutbehandlung für landwirtschaftliche Nutzpflanzen eingeschränkt wurde. Es konnte nachgewiesen werden, daß ein Teil der ausgebrachten Lindan-Menge durch Verflüchtigung und Verfrachtung im Wald landet. Aufgrund der problematischen Eigenschaften dieser Substanz ist daher anzustreben, daß dessen Anwendung weiterhin eingeschränkt wird. Eine weitere Ausgrenzung von Lindan auf internationaler Ebene ist derzeit in Diskussion (Aufnahme in die Liste der „Persistent Organic Pollutants“ der UNECE).

3.4 CHLORBENZOLE

3.4.1 Allgemeines

Die Chlorbenzole stellen monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe dar, deren Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch Chloratome substituiert sind. Aufgrund der industriellen Herstellung als Fungizid, Holzschutzmittel und Zusatzstoff für verschiedene Herstellungsprozesse, ist Hexachlorbenzol (HCB) das bekannteste und auch am besten untersuchte Chlorbenzol. Die nachfolgenden Angaben zu Quellen, Toxikologie und Verhalten in der Umwelt beziehen sich daher auf diese Verbindung. Bei HCB sind sämtliche Wasserstoffatome durch Chlor substituiert (Abb. 3.4.1).

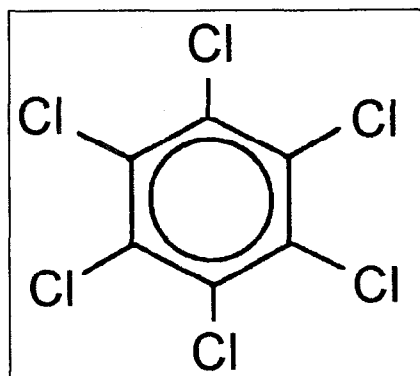


Abb. 3.4.1: Strukturformel von Hexachlorbenzol

3.4.1.1 Quellen

Als Quellen für die Hexachlorbenzolbelastung der Umwelt sind die Anwendung dieser Substanz als Fungizid bei der Saatgutbehandlung und als Holzschutzmittel zu nennen. In größerem Ausmaß wurde diese Chemikalie ab 1945 hergestellt und eingesetzt. Eine bedeutende Quelle stellt auch die Verwendung im pyrotechnischen Bereich unter anderem für militärische Zwecke dar. Dazu kommt die Verwendung als Zusatz- und Ausgangsstoff für verschiedene Herstellungsprozesse und die Verunreinigung in Chemieprodukten sowie der Anfall als Nebenprodukt bei der Erzeugung einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe. Weiters stellen die Müllverbrennung sowie andere Verbrennungsprozesse unter Beteiligung von Chlor und Deponien mögliche Emissionsquellen für HCB dar. Nicht-anthropogene Quellen sind wie bei den anderen chlorierten Verbindungen dieser Untersuchung keine bekannt. Schätzungen zufolge wurden 1993 weltweit noch 5000 t HCB pro Jahr produziert, was einen Bruchteil der in früheren Jahrzehnten hergestellten HCB-Menge darstellt. In zahlreichen Ländern wurde mittlerweile die kommerzielle HCB-Produktion bzw. deren Verwendung eingestellt, u.a. auch in Österreich, wo HCB als Stoff in Pflanzenschutzmitteln seit 1992 weder in den Handel gebracht, noch verwendet werden darf. In Ländern der 3. Welt wird HCB allerdings immer noch angewendet. Schätzungen zufolge gelangen 0,1 bis 1 % der Produktion bzw. 10 bis 100 t pro Jahr (Stand 1984) weltweit in die Umwelt (GESELLSCHAFT ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER 1992, FIEDLER et al. 1995c, RIPPEN 1997).

HCB ist ubiquitär in der Umwelt nachweisbar. Entsprechend den Beschränkungen bei Anwendung und Produktion sind die Gehalte in Umweltmedien in den letzten Jahren abneh-

mend. Untersuchungen von Torfsäulen in den USA zeigten einen langsamen Anstieg der HCB-Konzentrationen von 1915 bis 1945. Zwischen 1945 und 1967 stiegen die Konzentrationen stark an, und fielen danach bis in die Gegenwart ab (RAPAPORT & EISENREICH 1988). Eine Belastung terrestrischer Ökosysteme kann durch Anwendungen HCB-haltiger Präparate, über den Luftpfad durch Verfrachtung von belasteten Luftmassen aus oben dargestellten Quellen, durch die Ausbringung von Siedlungsabfällen und im Zuge von Überschwemmungen stattfinden. Aufgrund der rechtlichen Rahmenbedingungen in Österreich und der Lage eines Großteils der Waldgebiete stellt der Eintrag von HCB über den Luftpfad die vorrangige Ursache für Belastungen österreichischer Waldökosysteme dar. Im Unterschied zu anderen Schadstoffen der vorliegenden Untersuchung weisen Waldböden keine auffällig höheren HCB-Konzentrationen als landwirtschaftlich genutzte Böden auf (WEISS & RISS 1992, JONECK & PRINZ 1993).

3.4.1.2 Toxikologie, Verhalten in der Umwelt

HCB weist eine vergleichsweise geringe akute Toxizität auf. Durch den Verzehr HCB-behandelten Saatgutes kam es in der Osttürkei in den 50er-Jahren zur Vergiftung von 3000 bis 4000 Menschen mit folgender Hämoglobinsynthesestörung. Die Mortalität betrug ca. 10 %. Kinder, deren Mütter HCB auf diese Weise aufgenommen hatten, wurden über die Plazentapassage und Muttermilch mit HCB vergiftet und starben meist innerhalb von zwei Jahren. Die jährliche Mortalität bei vergifteten Kleinkindern betrug 95 %. Die chronische Toxizität von HCB äußert sich in Leber-, Hautschädigungen und neurotischen Symptomen. Dazu kommen Beeinträchtigungen des Immunsystems, teratogene, fetotoxische und kanzerogene Wirkungen, die bei Tierversuchen nachgewiesen werden konnten. Eine mutagene Wirkung wird bisher eher ausgeschlossen (BUA 1994, FIEDLER et al. 1995c).

Untersuchungen über die ökosystemaren Auswirkungen von HCB liegen nicht vor. HCB weist allerdings Eigenschaften auf, die auf Ökosystemniveau als problematisch einzustufen sind. Beispielsweise wurde durch HCB-Behandlung die CO₂-Produktion von Waldböden signifikant erniedrigt (AUSMUS et al. 1979, DOBSON & HOWE 1986, BRO-RASMUSSEN 1986). Dies deutet daraufhin, daß die Umsetzung organischer Substanz und die Nährstoffbereitstellung aufgrund der Beeinträchtigung des Bodenlebens negativ beeinflusst wird. Zahlreiche anderen Untersuchungen konnten allerdings keine Auswirkungen auf Bodenlebewesen feststellen. Nach DOMSCH (1992) ist HCB nicht eingehend genug auf mögliche Nebeneffekte auf das Bodenleben untersucht worden. HCB wird von Pflanzen sowohl aus der Luft als auch aus dem Boden aufgenommen. Bei Aufnahme aus dem Boden, weisen die Wurzeln den überwiegenden Anteil am HCB in der Pflanze auf. Dazu kommt, daß es sehr reaktionsträge und daher in biotischen und abiotischen Medien persistent ist. HCB ist sowohl chemisch sehr stabil als auch metabolisch praktisch nicht abbaubar. Die gute Fettlöslichkeit bewirkt eine Anreicherung in biologischen Ketten, v.a. in fetthaltigen Strukturen. Aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks (etwas geringer als Lindan) ist es mobil und wird ubiquitär verfrachtet. Der Boden stellt eine bedeutende Senke für HCB dar. Trotz der starken Bindung an organische Substanz und der schlechten Wasserlöslichkeit ist HCB im Boden unter Umständen in geringem Ausmaß mobil. Aufgrund des Dampfdrucks, der geringen Wasserlöslichkeit und der geringen biologischen Abbaubarkeit wird HCB im Boden in erster Linie über Dampfdiffusion verlagert (Zusammenstellungen in BUA 1994, FIEDLER et al. 1995c). Untersuchungen von AUSMUS et al. (1979) zeigten, daß die Verflüchtigung aus ungestörten Bodenproben eines Nadelwaldes vernachlässigbar gering ist, Leachingverluste aber auftreten. Die Halbwertszeit im Boden wird mit etwa zwei bis sechs Jahren angegeben (BUA 1994, RIPPEN 1997).

3.4.2 Gehalte in den Fichtennadeln

Mit Gehalten im 1. Nadeljahrgang zwischen 0,34 und 1,06 µg/kg (Median 0,58 µg/kg) ist die HCB-Belastung der Fichtennadeln deutlich geringer als beispielsweise die Lindan-Belastung (Tab. 3.4.1, vgl. Kap. 3.3.2). Bemerkenswert ist dennoch, daß trotz starker Anwendungseinschränkungen HCB in allen Fichtennadelproben der Hintergrundstandorte nachweisbar ist, was auf atmosphärische Belastungen mit dieser Substanz hinweist. Tetrachlorbenzol (TCB) war nur vereinzelt, Pentachlorbenzol (PeCB) in mehr als 50 % der Proben nachweisbar (Tab. 3.4.2).

In Fichtennadeln von Klonfichten auf Freiland-Standorten Baden-Württembergs wurden HCB-Gehalte zwischen 0,7 und 2,1 µg/kg, in Standortfichten industrieller Ballungsräume des gleichen Bundeslandes zwischen 1,4 und 3,5 µg HCB/kg gefunden (Tab. 3.4.1). Die HCB-Gehalte der österreichischen Hintergrundstandorte liegen dazu vergleichsweise niedriger, allerdings höher als jene von finnischen Hintergrund-Standorten (Tab. 3.4.1). Bemerkenswert ist weiters, daß bei den Nadeln die Konzentrationen in Ballungsräumen vergleichsweise höher sind, im Auflagehumus aber kein diesbezüglicher Unterschied festzustellen ist (vgl. Tab. 3.4.1 und Tab. 3.4.3). Daß in Europa von einer höheren HCB-Belastung ausgegangen werden muß, zeigt ein näherungsweise Vergleich zu HCB-Konzentrationen in Mango-Blättern am Ende der Vegetationsperiode aus verschiedenen Regionen Afrikas. Die HCB-Konzentrationen der untersuchten Standorte am Viktoria See, auf den Seychellen und in Mauritius lagen durchwegs unter der Nachweisgrenze von 0,01 µg/kg. Jene der in Sierra Leone untersuchten Standorte erreichten maximal 0,09 µg/kg. Auch auf zahlreichen anderen afrikanischen Standorten einer früheren Untersuchung lag die HCB-Konzentration in Mango-Blättern nahezu vollständig unter 0,1 µg/kg (TREMOLADA et al. 1993).

Tab. 3.4.1: HCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

HCB	Median (n=24)	Bereich (n=24)	Mittelwert (n=24)	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum (Literatur)
µg/kg	0,58	0,34-1,06	0,61	1,2 (0,7-2,1) ¹ 0,24 ⁴	2,2 (1,4-3,5) ² 3,2 ³

¹ Baden-Württemberg, Klonfichten auf Freiflächen, Median bzw. Bereich (n=30), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993c)

² Baden-Württemberg, Median bzw. Bereich (n=12), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993c)

³ Nürnberg (Probenahme Dezember, n=1), UMLAUF et al. (1990)

⁴ West-Finnland, Mittelwert (Probenahme Dezember, n=60), SINKKONEN et al. (1995)

Lagemäßige Unterschiede hinsichtlich der HCB-Gehalte von Fichtennadeln liegen vor (Abb. 3.4.2). Diese Unterschiede konnten auch statistisch abgesichert werden. Bei Zuteilung der Standorte zu Großlandschaften gemäß der Beschreibung in Kapitel 2.1 zeigt sich, daß zwischen den Gruppen Mühl- und Waldviertel, nördlicher Alpenbereich, Zentralalpen und Südostalpen signifikante Unterschiede hinsichtlich der Nadelgehalte bestehen. Diese erklären sich anhand des Zwei-Gruppen-Vergleichs durch signifikant höhere HCB-Nadelkonzentrationen des „Mühl- und Waldviertels“ als die Großlandschaften „nördlicher Alpenbereich“ und „Zentralalpen“ (Abb. 3.4.3). Signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen nördlicher und südlicher Standorte bestehen allerdings nicht. Die Gruppe östlicher Standorte weist signifikant höhere HCB-Gehalte in einjährigen Fichtennadeln als die Gruppe westlicher Standorte auf (Abb. 3.4.4). Ebenso weisen die Fichtennadeln der Standorte in tieferen Lagen (< 1000 m Seehöhe) signifikant höhere HCB-Konzentrationen auf als die Gruppe über 1000 m Seehöhe (Abb. 3.4.5). Dieser seehöhenmäßige Belastungsunterschied

läßt sich jedoch anhand eines Höhenprofils nicht nachvollziehen (Kap. 3.4.4.1). Da die untersuchten Fichtennadeln einen Indikator der HCB-Atmosphärenbelastung während der repräsentierten Vegetationsperiode darstellen, muß angenommen werden, daß speziell Standorte des Mühl- und Waldviertels und östliche Standorte während der repräsentierten Periode eine höhere HCB-Atmosphärenbelastung aufwiesen. Anhand einer europaweiten, flächenhaften Emissionsinventur ist nachvollziehbar, daß die nördlichen und östlichen Nachbarländer Tschechien, Slowakei und Ungarn 1990 höhere HCB-Emissionen hatten als Österreich (BERDOWSKI et al. 1997). Es kann daher vermutet werden, daß die höheren HCB-Nadelgehalte des Mühl- und Waldviertels sowie östlicher Standorte auch durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport beeinflusst sind.

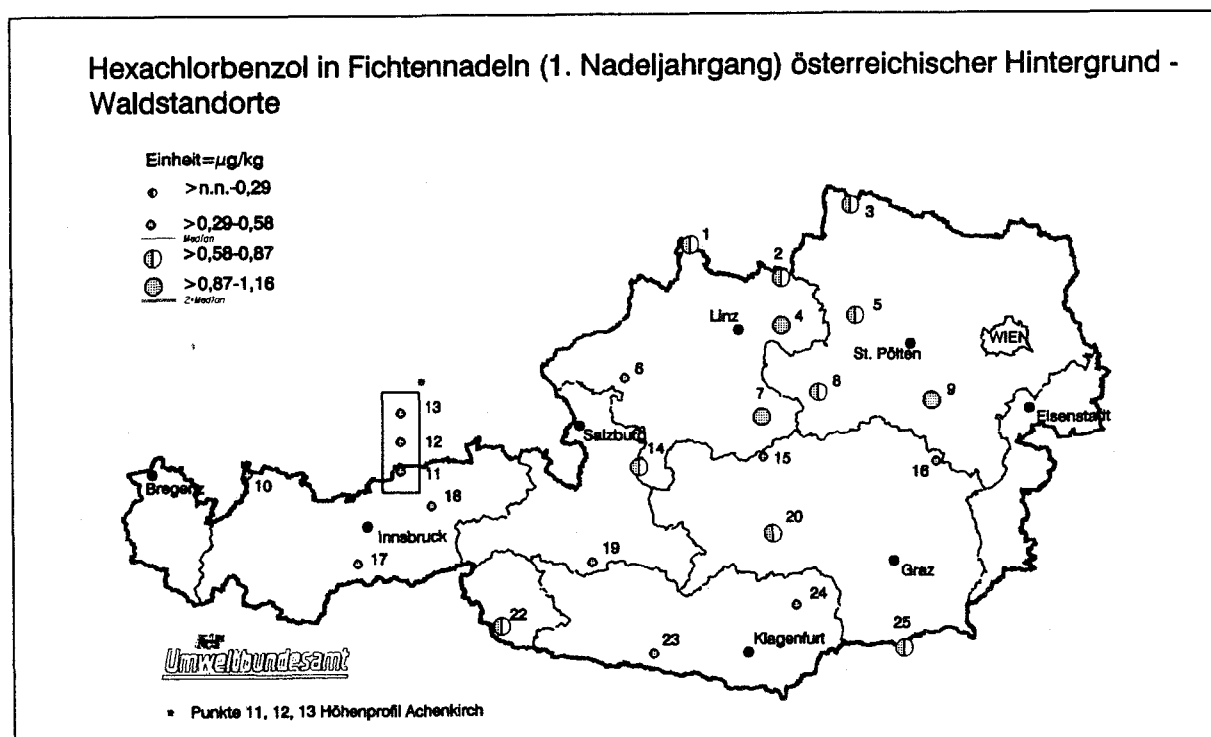


Abb. 3.4.2

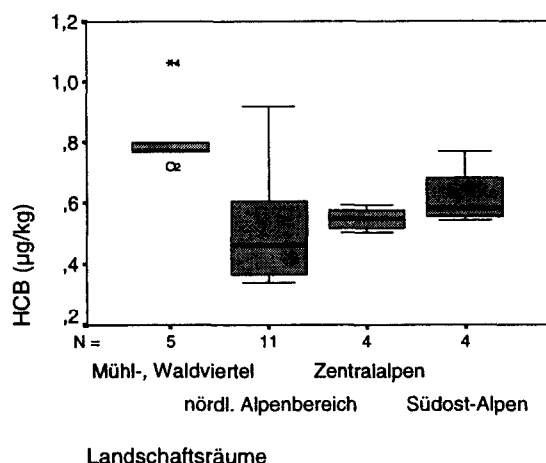


Abb. 3.4.3: Boxplots der HCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der einzelnen Landschaftsräume

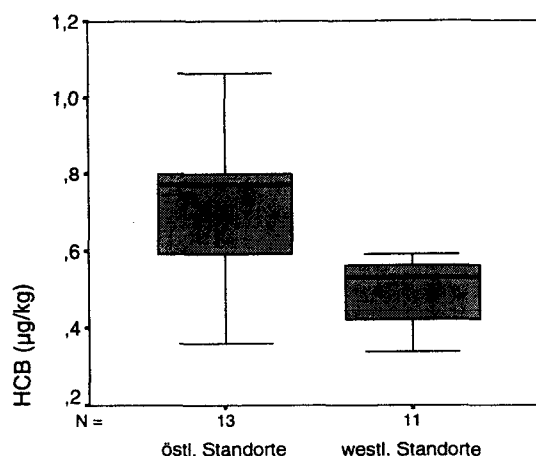


Abb. 3.4.4: Boxplots der HCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) östlicher und westlicher Standorte

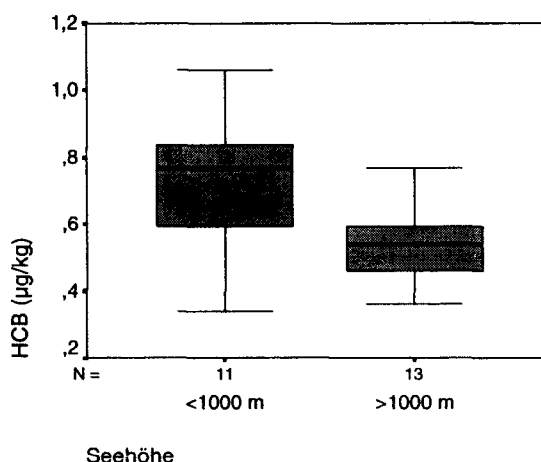
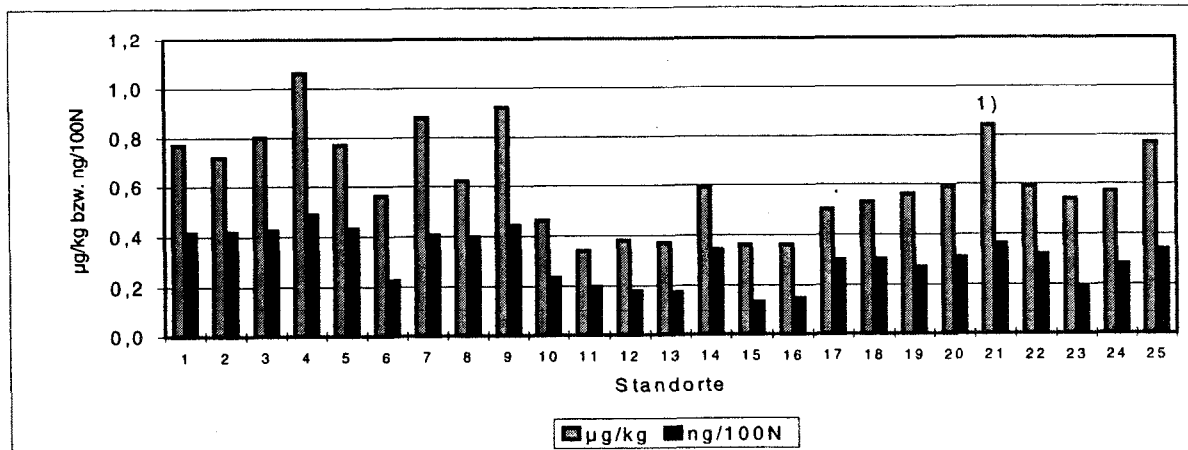


Abb. 3.4.5: Boxplots der HCB in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) von Standorten unter und über 1000 m Seehöhe

Der Hexachlorbenzolgehalt in µg/kg und ng/100 Nadeln vermittelt zumeist dieselben Belastungsunterschiede zwischen einzelnen Standorten (Abb. 3.4.6). Entsprechend den Angaben in Kapitel 2.5.1 ist bei paarweisem Vergleich zweier Standorte, wenn ein Standort nach diesen beiden Konzentrationsangaben einmal höher und einmal geringere Konzentrationen aufweist als der verglichene Standort, nicht abzuleiten, welcher der beiden Standorte höher belastet ist. Auffällig ist wie bei anderen Schadstoffen, daß der zwei Monate später beprobte, und aus diesem Grund nicht mit den anderen vergleichbare Standort 21 zu jenen mit höheren HCB-Gehalten zählt (Abb. 3.4.6).



¹⁾ Die Fichtennadeln des Standorts 21 wurden 2 Monate später als jene der anderen geworben. Die Ergebnisse dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen Standorte vergleichbar (vgl. Kap. 2.2)

Abb. 3.4.6: Hexachlorbenzol im 1. Nadeljahrgang

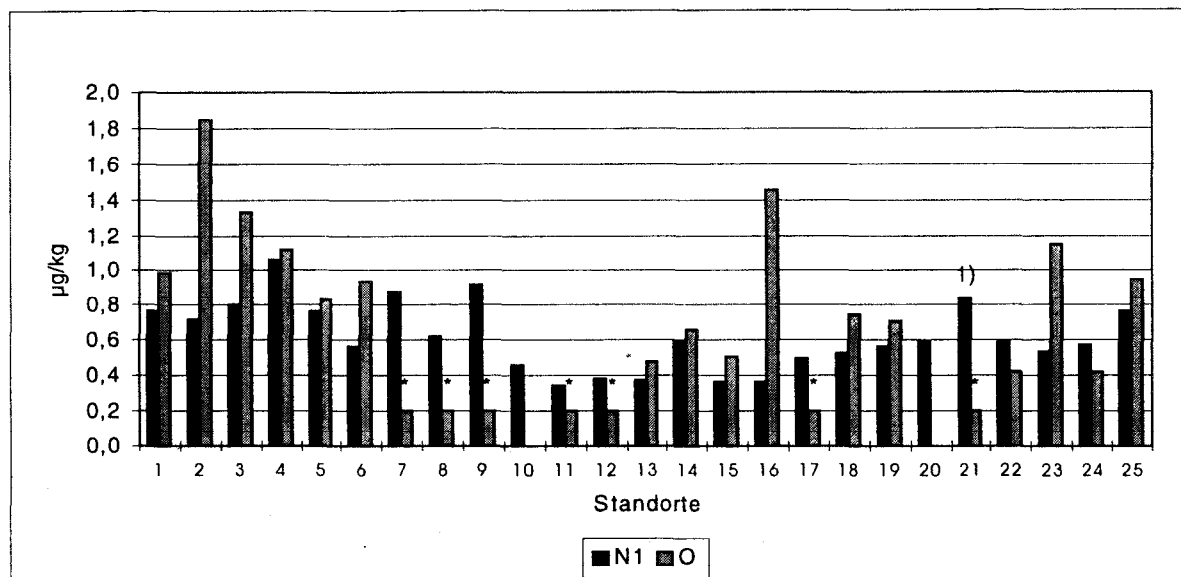
Tab. 3.4.2: Chlorbenzole in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg und pro 100 Nadeln (ng/100N) sowie 100 Nadelgewicht und Wachsgehalt der Fichtennadeln

Standort	1,2,3,5-TCB +1,2,4,5-TCB	1,2,3,4-TCB	PeCB	HCB	Σ CB	HCB	100-Nadel- gewicht	Wachsgehalt
	µg/kg					g/100N	g	g/kg
1	n.n.	n.n.	<0,23	0,77	0,87	0,42	0,54	18,2
2	n.n.	n.n.	n.n.	0,72	0,72	0,42	0,58	19,9
3	n.n.	n.n.	<0,23	0,80	0,90	0,42	0,53	20,9
4	n.n.	n.n.	n.n.	1,06	1,06	0,49	0,46	19,9
5	n.n.	n.n.	<0,23	0,77	0,87	0,43	0,56	23,4
6	n.n.	n.n.	n.n.	0,56	0,56	0,22	0,40	21,4
7	n.n.	n.n.	0,37	0,88	1,25	0,40	0,46	19,0
8	n.n.	n.n.	<0,23	0,62	0,72	0,40	0,64	21,9
9	n.n.	n.n.	<0,23	0,92	1,02	0,44	0,48	24,1
10	n.n.	n.n.	n.n.	0,46	0,46	0,23	0,51	24,9
11	n.n.	n.n.	0,23	0,34	0,57	0,20	0,58	19,0
12	n.n.	n.n.	<0,23	0,38	0,48	0,18	0,47	24,3
13	n.n.	n.n.	n.n.	0,37	0,37	0,17	0,47	25,9
14	n.n.	n.n.	n.n.	0,59	0,59	0,34	0,58	25,3
15	n.n.	n.n.	n.n.	0,36	0,36	0,13	0,37	26,5
16	n.n.	n.n.	<0,23	0,36	0,46	0,15	0,41	22,1
17	n.n.	n.n.	n.n.	0,50	0,50	0,30	0,60	18,9
18	n.n.	n.n.	<0,23	0,53	0,63	0,30	0,57	28,1
19	n.n.	n.n.	n.n.	0,56	0,56	0,27	0,48	23,1
20	n.n.	n.n.	0,43	0,59	1,02	0,31	0,52	29,7
(21) ¹⁾	n.n.	n.n.	n.n.	0,84	0,84	0,36	0,43	22,2
22	0,87	n.n.	<0,23	0,59	1,56	0,32	0,54	19,0
23	n.n.	n.n.	n.n.	0,54	0,54	0,19	0,35	32,9
24	0,79	n.n.	n.n.	0,57	1,36	0,28	0,49	22,8
25	n.n.	n.n.	<0,23	0,77	0,87	0,34	0,44	25,0
Median	n.n.	n.n.	<0,23	0,58	0,68	0,30		
Mittelwert				0,61	0,76	0,31		

¹⁾ Die Fichtennadeln dieses Standorts wurden 2 Monate später als jene der anderen geworben. Die Ergebnisse dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen Standorte vergleichbar und wurden aus diesem Grund auch bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt. (vgl. Kap. 2.2)

3.4.3 Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten

Ähnlich wie bei den HCH weisen die einjährigen Fichtennadeln einzelner Standorte höhere HCB-Konzentrationen auf als der zugehörige Auflagehumus (Abb. 3.4.7). Höhere Gehalte in Nadeln als im Auflagehumus stehen im Gegensatz zu Ergebnissen von REISCHL et al. (1990a). In Kapitel 3.3.3 wurden Überlegungen zu den Ursachen dafür angestellt, die aufgrund ähnlicher physiko-chemischer Eigenschaften zwischen diesen beiden Schadstoffen auf die HCB teilweise übertragbar sind.



¹⁾ Die Fichtennadeln des Standorts 21 wurden 2 Monate später als jene der anderen gewonnen. Die Fichtennadeln dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen vergleichbar (vgl. Kap. 2.2)

* kleiner Bestimmungsgrenze

Abb. 3.4.7: Hexachlorbenzol im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)

Der HCB-Gehaltsbereich im Auflagehumus der Hintergrundstandorte bewegt sich zwischen „nicht nachweisbar“ und 1,85 µg/kg (Median 0,51 µg/kg, Tab. 3.4.3). HCB-Werte aus vergleichbaren Untersuchungen liegen kaum vor. Die HCB-Gehalte im Auflagehumus von Waldstandorten im Nahbereich von Linz lagen bei 0,40 bzw. 0,38 µg/kg, also - im Unterschied zu den Nadelgehalten von Ballungsräumen - in einer ähnlichen Größenordnung wie jene der Hintergrundstandorte. Teilweise höhere Gehalte, die aufgrund der Vernachlässigung der Streuschicht mitbedingt sein können (vgl. Kap. 3.2.3), wurden im Auflagehumus bayerischer Standorte nachgewiesen (Tab. 3.4.3). Gehalte in ähnlicher Größenordnung wie jene im Auflagehumus der österreichischen Hintergrundstandorte wurden von Böden unterschiedlicher Nutzungen der Schweiz berichtet (0,15-0,50 µg/kg, n=8, MÜLLER 1982). Auf einem Fichtenstandort im Fichtelgebirge lagen die HCB-Gehalte der einzelnen Auflagehumushorizonte zwischen 6,5 und 11,6 µg/kg, also deutlich höher (REISCHL et al. 1990a). In 0-5 cm Grünland- bzw. 0-20 cm Ackerböden Oberösterreichs wurden HCB-Mediane von 0,75 bzw. 3,60 µg/kg TS festgestellt (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993). Der höhere Median in den Ackerböden wurde mit der historischen Anwendung HCB-behandelten Saatgutes in Zusammenhang gebracht.

Tetra- und Pentachlorbenzole konnten im Auflagehumus nicht nachgewiesen werden (Tab. 3.4.4).

Tab. 3.4.3: HCB im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

HCB	Median (n=25)	Bereich (n=25)	Mittelwert (n=25)	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum (Literatur)
µg/kg	0,51	n.n.-1,85	0,64	0,38 ¹ (1,0), (<1,0-36) ³	0,40 ² 1,9 ⁵ (<1,0), (<1,0-29) ⁴

¹ 10 km nördlich von Linz (n=1), WEISS & RISS (1992)

² Ballungsraum Linz (n=1), WEISS & RISS (1992)

³ Bayern, Median bzw. Bereich (n=34), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

⁴ Bayern, Median bzw. Bereich (n=43), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

⁵ Stenungsund (Schweden), Mittelwert (n=5), THOMAS et al. 1984

Jene Standorte, die überdurchschnittliche HCB-Gehalte im Auflagehumus aufweisen, waren nur teilweise mit jenen ident, die überdurchschnittliche Gehalte in den Nadeln aufweisen (Abb. 3.4.8, vgl. Abb. 3.4.2). Dementsprechend konnte keine Korrelation zwischen HCB-Nadel- und HCB-Auflagehumusgehalten nachgewiesen werden. Dies wurde auch bei anderen Schadstoffen beobachtet. Die möglichen Ursachen dafür sind weitgehend mit jenen ident, wie sie bei den PCDD/F in Kap. 3.1.3 beschrieben wurden, und dort nachzulesen.

Signifikante Unterschiede zwischen den Großlandschaften hinsichtlich deren HCB-Belastung im Auflagehumus konnten wie bei den Nadeln nachgewiesen werden. Auffällig ist wiederum die signifikant höhere Belastung des Mühl- und Waldviertels als jene der Gruppen nördlicher Alpenbereich und Zentralalpen (Abb. 3.4.8, 3.4.9). Damit erhärtet sich der Verdacht, daß das Mühl- und Waldviertel, sowohl bezüglich der Atmosphärenkonzentration der durch die Fichtennadeln repräsentierten Vegetationsperiode als auch bezüglich des langfristigen Eintrages, der durch den Auflagehumus repräsentiert wird, höheren HCB-Belastungen ausgesetzt war oder ist. Lagebedingt und aufgrund der meteorologischen Voraussetzungen ist anzunehmen, daß diese erhöhte Belastung durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport aus nördlichen Nachbarländern mitverursacht wird (vgl. auch Kap. 3.4.2). Zwischen den jeweils zwei Gruppen nördliche und südliche Standorte, östliche und westliche Standorte sowie Standorte über und unter 1000 m Seehöhe konnten keine signifikanten Gehaltsunterschiede bei HCB im Auflagehumus nachgewiesen werden, was sich teilweise von den Ergebnissen für die Nadeln unterscheidet.

Trotz der maßgeblichen Prägung der HCB-Masse je Hektar Auflagehumus durch den Vorrat an Auflagehumus je Hektar ergibt sich kein wesentlich unterschiedliches Belastungsbild zwischen den einzelnen Standorten anhand dieser beiden Angaben (Abb. 3.4.10, Tab. 3.4.4).

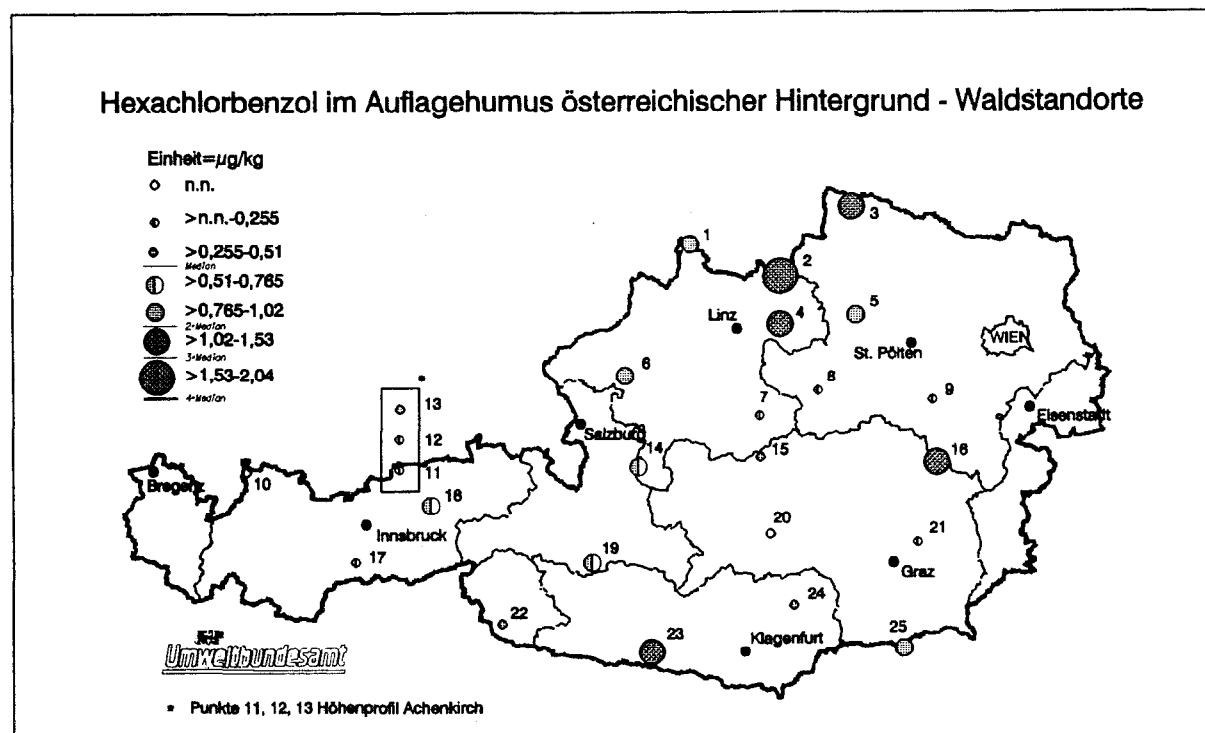


Abb. 3.4.8

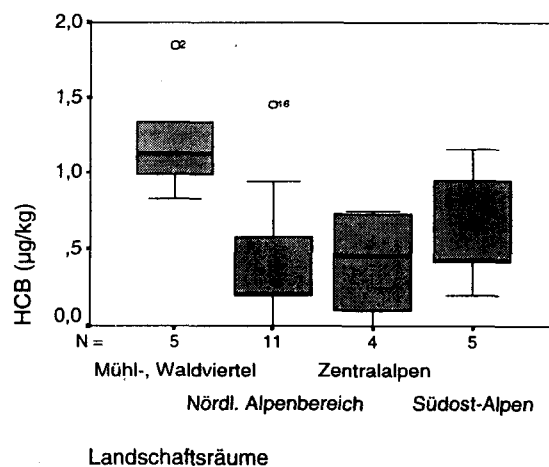


Abb. 3.4.9: Boxplots der HCB im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume

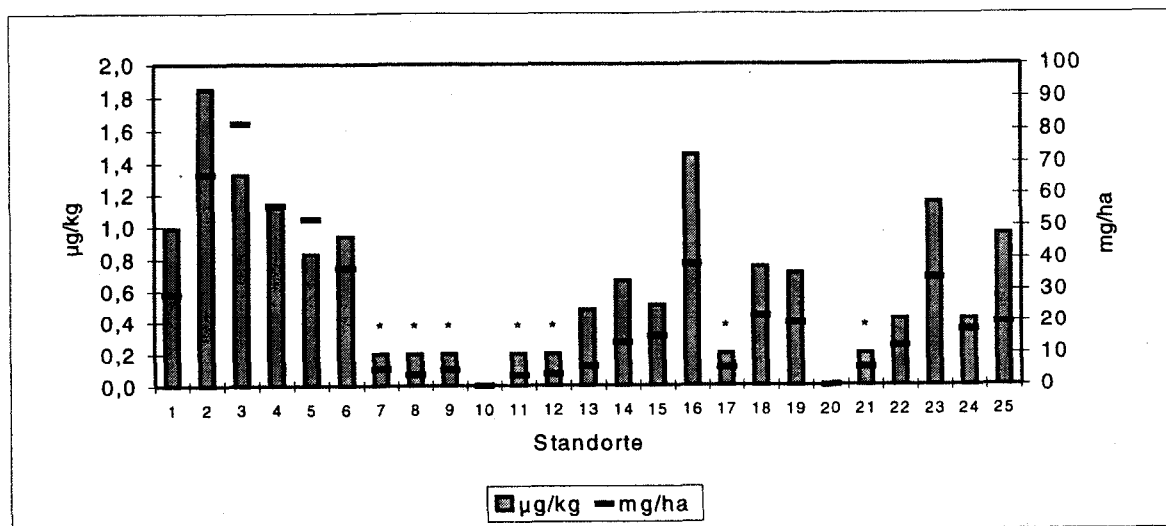


Abb. 3.4.10: Hexachlorbenzol im Auflagehumus (* kleiner Bestimmungsgrenze)

Tab. 3.4.4: Chlorbenzole im Auflagehumus in µg/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je Hektar

Standort	1,2,3,5-TCB +1,2,4,5-TCB	1,2,3,4-TCB	PeCB	HCB	HCB	Auflagehumus
	µg/kg				mg/ha	t/ha
1	n.n.	n.n.	n.n.	0,99	29,0	29,3
2	n.n.	n.n.	n.n.	1,85	66,6	36,0
3	n.n.	n.n.	n.n.	1,33	82,0	61,7
4	n.n.	n.n.	n.n.	1,12	56,6	50,6
5	n.n.	n.n.	n.n.	0,83	52,4	63,1
6	n.n.	n.n.	n.n.	0,94	37,2	39,6
7	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	5,2	26,0
8	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	3,6	17,8
9	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	5,0	25,1
10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0	30,9
11	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	3,2	16,1
12	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	3,6	18,1
13	n.n.	n.n.	n.n.	0,48	6,0	12,6
14	n.n.	n.n.	n.n.	0,66	13,5	20,5
15	n.n.	n.n.	n.n.	0,51	15,4	30,2
16	n.n.	n.n.	n.n.	1,45	38,3	26,4
17	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	5,7	28,3
18	n.n.	n.n.	n.n.	0,75	22,1	29,5
19	n.n.	n.n.	n.n.	0,71	19,7	27,7
20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0	26,3
21	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	5,5	27,7
22	n.n.	n.n.	n.n.	0,42	12,3	29,3
23	n.n.	n.n.	n.n.	1,15	34,0	29,5
24	n.n.	n.n.	n.n.	0,42	17,4	41,4
25	n.n.	n.n.	n.n.	0,95	19,8	20,8
Median	n.n.	n.n.	n.n.	0,51	15,4	
Mittelwert				0,64	22,2	

3.4.4 Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)

3.4.4.1 Fichtennadeln

Die HCB-Gehalte im 1. Nadeljahrgang der drei untersuchten Standorte 11, 12 und 13 des Höhenprofils sind ähnlich und liegen generell unter dem Median der 25 Standorte. Die Gegenläufigkeit der standörtlichen Gehaltsunterschiede anhand der beiden Konzentrationsangaben $\mu\text{g/kg}$ und ng/100N sowie das enge Skalenniveau wiesen darauf hin, daß offenbar zwischen den einzelnen Höhenstufen keine maßgeblichen Belastungsunterschiede während der repräsentierten Vegetationsperiode vorhanden gewesen sind (Abb. 3.4.11, vgl. Tab. 3.4.2). Dies stellt einen Unterschied zu den für das Gesamtkollektiv gefundenen seehöhenmäßig unterschiedlichen HCB-Belastungen dar, die sich aufgrund dieser Ergebnisse am Höhenprofil eines Standorts nicht verifizieren lassen. Das in Kapitel 3.4.2 dargestellte Ergebnis bezüglich seehöhenmäßiger Belastungsunterschiede dürfte somit vermutlich durch andere Lagekriterien maßgeblich mitgeprägt sein.

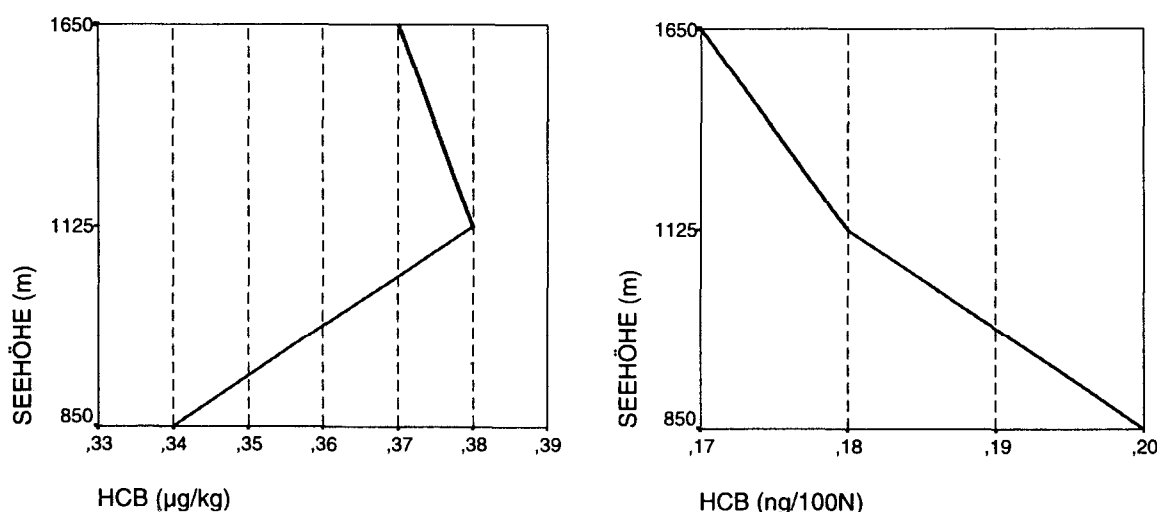


Abb. 3.4.11: HCB in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.4.4.2 Auflagehumus

Im Auflagehumus liegen die HCB-Gehalte an den beiden tiefer gelegenen Standorten 11 und 12 unter der Bestimmungsgrenze von $0,46 \mu\text{g/kg}$, weshalb der in Abbildung 3.4.12 dargestellte Wert der Nachweisgrenze entspricht („Mindestgehalte“, vgl. Kap. 2.4). Am höchstgelegenen Standort 13 ist die HCB-Konzentration knapp über der Bestimmungsgrenze, größenordnungsmäßig aber ähnlich dem Median österreichischer Hintergrundstandorte. Eine eindeutige Differenzierung eines höherbelasteten Standortes innerhalb des Höhenprofils ist weder anhand der Werte für die Nadeln noch für den Auflagehumus möglich.

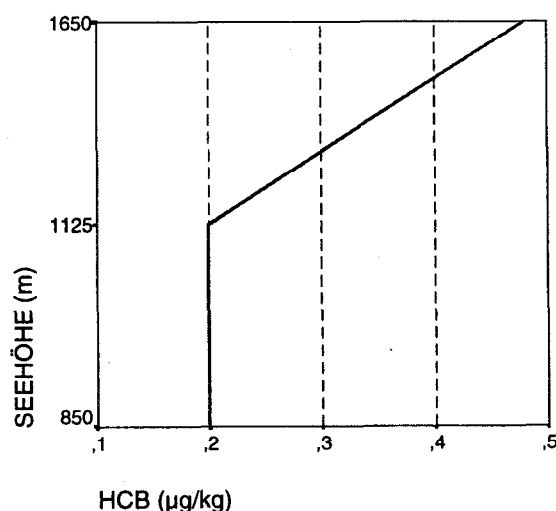


Abb. 3.4.12: HCB im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.4.5 HCB in einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

Die HCB-Gehalte der älteren Nadeljahrgänge sind zumeist höher als jene des ersten Nadeljahrganges. Auffällig sind der 2. und 3. Nadeljahrgang des Standorts 3 gegenüber dem ersten erhöht. Die Ursache dafür könnte eine höhere Immissionsbelastung während der Winterperiode darstellen, die durch den 1. Nadeljahrgang nicht repräsentiert wird. Höhere HCB-Belastungen während der dem 1. Nadeljahrgang vorangegangenen Jahre könnten eine weitere Ursache für dieses Ergebnis darstellen. Lediglich auf zwei der fünf Standorte war ein höherer Auflagehumusgehalt als in einzelnen Nadeljahrgängen nachweisbar. Auf die Besonderheit dieses Ergebnisses wurde bereits in Kapitel 3.4.3 hingewiesen. In den darunterliegenden Mineralbodentiefenstufen liegt HCB zumeist unter der Nachweisgrenze (Abb. 3.4.13).

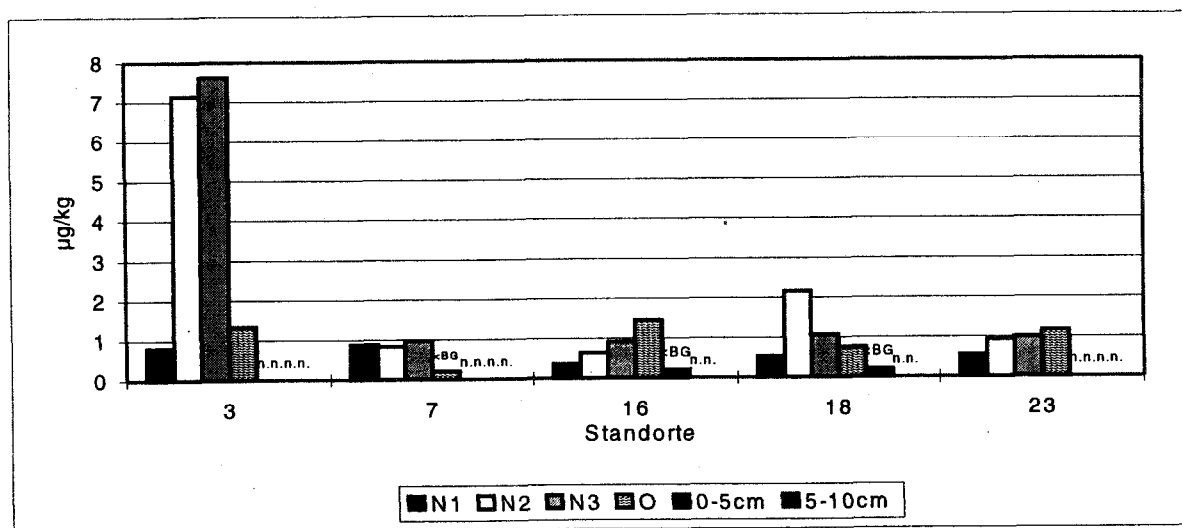


Abb. 3.4.13: Hexachlorobenzol in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

3.4.6 Abschätzung des in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen HCB

Im Waldboden Österreichs, der rd. 46 % des Bundesgebietes repräsentiert, sind größenordnungsmäßig in etwa 120 kg HCB enthalten. Zwischen rd. 20 und 30 kg HCB sind in der Blatt-/Nadelbiomasse des Kronendachs von Österreichs Wald gebunden. Der Blatt-/Nadelbiomassezuwachs während der Vegetationsperiode 1993 enthält zwischen rd. vier und neun kg HCB (Tab. 3.4.5). HCB darf seit 1992 in Österreich als Stoff in Pflanzenschutzmittel weder in den Handel gebracht noch verwendet werden. Die Ursachen für die festgestellten HCB-Belastungen in den beiden Kompartimenten des Waldes dürften somit auch mit den anderen Emissionsquellen, wie sie in Kapitel 3.4.1 dargestellt wurden, in Zusammenhang zu bringen sein. Historische Anwendungen von HCB, Re-Emission aus belasteten Böden sowie Ferntransport können zusätzliche Ursachen für die HCB-Menge im Boden und im Kronendach des österreichischen Waldes darstellen.

Im Waldboden Österreichs ist mehr als das Hundertfache der geschätzten jährlichen Emissionsmenge 1990 vorhanden (Tab. 3.4.5). Aufgrund der Persistenz der Verbindung und der Akkumulation im Boden alleine ist dieser Unterschied zwischen im Waldboden gespeicherter HCB-Menge und österreichischer Jahresemission nicht erklärbar. Die in früheren Jahrzehnten stärkere Anwendung von HCB, die sich im Boden nach wie vor wiederfindet, noch nicht identifizierte oder berücksichtigte Quellen sowie Beiträge aus grenzüberschreitendem Ferntransport sind - ähnlich wie bei den PCDD/F - als Ursache dafür in Betracht zu ziehen.

Bei weitem größere HCB-Massen als in Waldböden sind in landwirtschaftlich genutzten Böden Österreichs vorhanden. Bei Heranziehung von Daten zur durchschnittlichen HCB-Konzentration und zu mittleren Lagerungsdichten von Grünland- und Ackerböden, wie sie im Rahmen der landesweiten Bodenzustandsinventur Oberösterreichs vom AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG (1993) festgestellt wurden, und einer Berechnung der jeweiligen HCB-Masse je Hektar und Umlegung dieser Werte auf die gesamte Grünland- bzw. Ackerfläche Österreichs, sind in landwirtschaftlichen Böden Österreichs größenordnungsmäßig in etwa 15.000 kg HCB enthalten. Dies entspricht beispielsweise dem 15-fachen der in landwirtschaftlichen Böden gebundenen Menge an Lindan (vgl. Kap. 3.3.7). Diese enorme HCB-Masse in landwirtschaftlichen Böden ergibt sich aus der historischen Anwendung als Pflanzenschutzmittel und der besonderen Persistenz der Verbindung. Bemerkenswert ist weiters, daß im Unterschied zu den landwirtschaftlichen Böden in den Waldböden Österreichs mehr Lindan als HCB, nämlich rund doppelt soviel, vorliegt (vgl. Tab. 3.3.5 mit Tab. 3.4.5). Eine mögliche Erklärung dafür könnten anwendungsbedingte und physiko-chemische Unterschiede der beiden Verbindungen darstellen (stärkere Verflüchtigung von Lindan als HCB aus landwirtschaftlichen Flächen u.a. durch dessen frühere, über die Saatgutbeizung hinausgehende Verwendung als Pflanzenschutzmittel, die zu insgesamt vergleichsweise höheren Einträgen von Lindan als HCB in Flächen anderer Nutzungen führte). Historische Anwendungen von Lindan im Wald sind als eine weitere mögliche Ursache dafür in Betracht zu ziehen.

In der Blatt-/Nadelbiomasse des Kronendachs des österreichischen Waldes ist ebenfalls ein Vielfaches der jährlichen HCB-Emission enthalten. Alleine der Blatt-/Nadelbiomassezuwachs des österreichischen Waldes, der die Vegetationsperiode 1993 und somit ein halbes Jahr repräsentiert, enthält größenordnungsmäßig das Vier- bis Neunfache der Jahresemission 1990 aus österreichischen Quellen. Diese näherungsweise Gegenüberstellung eines Waldkompartiments, das noch dazu lediglich 46 % des Bundesgebietes repräsentiert, mit der Emission weist auf eine enorme Diskrepanz zwischen der geschätzten, derzeitigen Jahresemission und dem gegenwärtig jährlichen Eintrag in die gesamte österreichische Landschaft hin. Es ist daher offensichtlich, daß der gegenwärtige HCB-Eintrag in die öster-

reichische Landschaft zusätzlich zu den bekannten Quellen durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport (vgl. Kap. 3.4.3), noch nicht identifizierte oder in der Emissionsabschätzung berücksichtigte Eintragsquellen und/oder die Re-Emission aus belasteten Flächen entscheidend mitgeprägt wird.

Tab. 3.4.5: Schätzwerte des HCB in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zu Emissionsdaten

	HCB in kg
Waldboden Österreichs (3,878 Mio. ha)	120 (+/-40)
Blatt-/Nadel-Gesamtbiomasse des Kronendachs in Österreich (1993, 3,49 Mio. ha)	22 (+/-1) - 30 (+/-2)
Blatt-/Nadelbiomassezuwachs Vegetationsperiode 1993 (3,49 Mio. ha)	4,3 (+/-0,3) - 8,5 (+/-0,6)
österr. Jahresemission (Basis 1990) ¹	1

¹ BERDOWSKI et al. (1997)

3.4.7 Zusammenfassung Chlorbenzole

Mit Gehalten im 1. Nadeljahrgang zwischen 0,34 und 1,06 µg/kg (Median 0,58 µg/kg) ist die HCB-Belastung der Fichtennadeln deutlich geringer als beispielsweise die Lindan-Belastung. Das gleiche gilt für den Auflagehumus. Der HCB-Gehaltsbereich im Auflagehumus der Hintergrundstandorte bewegt sich zwischen „nicht nachweisbar“ und 1,85 µg/kg (Median 0,51 µg/kg, Tab. 3.4.3). Tetrachlorbenzole und Pentachlorbenzol waren nur vereinzelt in den Fichtennadeln nachweisbar. Insgesamt liegen die HCB-Gehalte in vergleichbarer Größenordnung zu anderen vorliegenden Untersuchungen und bestätigen, daß trotz Anwendungsverbots in Österreich HCB in Hintergrundgebieten nach wie vor in den anhand anderer Untersuchungen erwartbaren Konzentrationen nachweisbar ist. Die zahlreichen anderen Emissionsquellen neben der früheren landwirtschaftlichen Anwendung dürften für das Zustandekommen dieses Ergebnisses mitverantwortlich sein.

Überdurchschnittliche Konzentrationen konnten insbesondere im Mühl- und Waldviertel festgestellt werden. Dieser Landschaftsraum zählt - wie bei anderen Schadstoffen - zu den vergleichsweise höherbelasteten. Bei den Fichtennadeln zeigte sich zudem, daß die Standorte im östlichen Teil des Bundesgebietes signifikant höhere Konzentrationen als westlich gelegene aufweisen. Es gibt Hinweise, daß die höheren Gehalte dieser Landschaftsräume auch durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport mitbeeinflusst sind. Eine Abhängigkeit der Belastung aufgrund der Seehöhe der Standorte kann anhand der Ergebnisse für das untersuchte Höhenprofil eher ausgeschlossen werden.

Die Bilanzierung des im Waldboden und in der Blatt-/Nadelbiomasse des Kronendachs von Österreichs Wald enthaltenen HCB und eine Gegenüberstellung zur geschätzten jährlichen HCB-Emission zeigt, daß mehr als das Hundertfache der jährlichen Emission im Waldboden gebunden ist. Die alleine in der Blatt-/Nadelbiomasse des Österreichischen Waldes, der lediglich 46 % des Bundesgebietes repräsentiert, 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. Aus diesen Ergebnissen ist anzunehmen, daß der HCB-Eintrag in die öster-

reichische Landschaft zusätzlich zu den bekannten Quellen durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport, noch nicht identifizierte oder berücksichtigte Eintragsquellen und/oder die Re-Emission aus belasteten Flächen entscheidend mitgeprägt wird. Bemerkenswert ist ferner, daß im Unterschied zu den landwirtschaftlichen Böden Österreichs, in denen enorme Mengen an HCB gebunden vorliegen, in Waldböden mehr Lindan als HCB vorhanden ist. Dieser Unterschied ist vermutlich auf die anwendungs- und physikochemisch-bedingt stärkere Verflüchtigung von Lindan als HCB aus landwirtschaftlichen Flächen und somit auf einen stärkeren Eintrag von Lindan in Flächen anderer Nutzungen zurückzuführen.

Die Ergebnisse zeigen, daß das Verbot der landwirtschaftlichen Anwendung von HCB in Österreich noch zu keinem nennenswerten Rückgang der HCB-Konzentrationen in Fichtennadeln und Waldboden von Hintergrundgebieten geführt hat. Die Zeitspanne zwischen Verbot (1992) und dem durch die Untersuchung repräsentierten Zeitpunkt (Herbst 1993) ist allerdings zu kurz, um ein besseres Ergebnis erwarten zu können. HCB wird jedoch durch eine Reihe anderer Quellen emittiert. Emissionsmessungen von HCB aus diesen potentiellen Quellen liegen bisher kaum vor. Aufgrund der Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität der Verbindung sollten derartige Messungen durchgeführt werden und gegebenenfalls emissionsreduzierende Maßnahmen in Angriff genommen werden.

Es besteht der dringende Verdacht, daß der HCB-Eintrag in die österreichische Landschaft - ähnlich wie bei anderen Schadstoffen dieser Untersuchung - durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport maßgeblich mitgeprägt wird. Mittels internationaler Abkommen und Verträge (z.B. POP-Protokoll der UN-ECE) sollte von österreichischer Seite getrachtet werden, Maßnahmen zur internationalen Verringerung der HCB-Emission und des HCB-Eintrages durchzusetzen.

3.5 CHLORPHENOLE

3.5.1 Allgemeines

Chlorphenole stellen monocyclische chlorierte Kohlenwasserstoffe dar, dessen Wasserstoffatome durch Chlor substituiert sind. Von den in der vorliegenden Untersuchung analysierten Chlorphenolen stellt Pentachlorphenol (PCP) v.a. aufgrund dessen breiter Anwendung als Fungizid die bekannteste und am besten untersuchte Verbindung dar (Abb. 3.5.1). Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich daher auf diese Substanz.

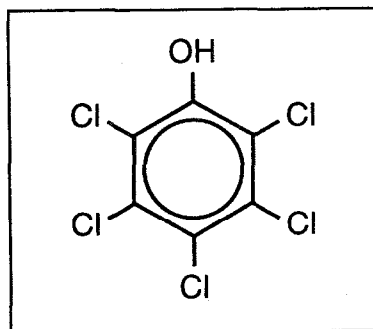


Abb. 3.5.1: Strukturformel von Pentachlorphenol

3.5.1.1 Quellen

PCP stellt ein Pestizid dar, das insbesondere im Holzschutz (fungizide Wirkung), aber auch als Verrottungsschutz für Textilien, bei der Lederverarbeitung, in der Papier- und Zellstoffindustrie, in der Mineralöl-, Klebstoff- und Farbenindustrie eingesetzt wurde und wird. Neben der fungiziden Wirkung werden auch die herbiziden, bakteriziden, insektiziden, algiziden und molluskiziden Eigenschaften von PCP in verschiedenen Anwendungen ausgenützt. Die Erzeugung, die Weiterverarbeitung, Anwendung und Entsorgung stellen die bedeutendste Quelle für Belastungen der Umwelt dar. PCP wird seit den 30er-Jahren dieses Jahrhunderts industriell hergestellt. Für 1988 berichtet die UNEP von einer weltweiten Gesamtproduktion von 30.000 t. Weiters wurde PCP als Metabolit von Lindan, HCB, PeCB und PCNB nachgewiesen. Natürliche Quellen sind bisher nicht erwiesen. Bedeutung erlangte der Einsatz von Pentachlorphenol auch durch dessen Verunreinigung mit anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen, u.a. PCDD/F. Seit Februar 1991 ist der Gebrauch von PCP in Österreich verboten. In Deutschland (seit 1989) und Schweden (seit 1978) bestehen ebenfalls PCP-Totalverbote. In zahlreichen anderen Ländern wird PCP jedoch nach wie vor - wenn auch teilweise eingeschränkt und mit Auflagen versehen - eingesetzt (GESELLSCHAFT ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER 1992, FIEDLER et al. 1996).

Ein Eintrag von Pentachlorphenol in die österreichischen Waldökosysteme ist lediglich über den Luftpfad aus der Verfrachtung aus oben dargestellten Quellen denkbar. Aufgrund des Verbots von PCP in Österreich seit 1991, sollte die Emission aus primären Quellen in Österreich derzeit null sein. D.h. österreichische Quellen für einen Eintrag stellen bestenfalls Re-Emissionen aus belasteten Flächen oder behandelten Materialien dar.

3.5.1.2 Toxikologie, Verhalten in der Umwelt

PCP ist sowohl akut als auch chronisch toxisch, wobei die Wirkungen teilweise mit den Begleitsubstanzen in technisch hergestelltem PCP in Zusammenhang zu bringen sind. PCP

stellt ein starkes Zellgift dar. Es wirkt als Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung und greift somit in den Prozeß der zellulären Energieversorgung ein. Ein rapider Anstieg der Stoffwechselaktivität ist die Folge. Diese Wirkungen sind auf PCP selbst und nicht auf die Verunreinigungen in PCP zurückzuführen. Vergiftungsfälle beim Menschen mit hoher Dosis führen zu einer raschen Verschlechterung des Zustandes nach dem Auftreten erster Symptome (u.a. Hyperthermie, Hyperventilation) bis zum Tod infolge von Herzversagen, Atemlähmung oder Lungenödem. Auswirkungen auf die Haut, die Schleimhäute, die Leber, die Nieren, das Blut und das Nervensystem werden als Symptome chronischer Vergiftungen berichtet, die teilweise weniger auf PCP als auf die Verunreinigungen in PCP zurückzuführen sind. Die Befunde zur Mutagenität und Kanzerogenität von PCP sind nicht eindeutig, embryo- und fetotoxische Wirkungen konnten im Tierversuch jedoch eindeutig nachgewiesen werden. Die immuntoxische Wirkung ist wiederum auf Verunreinigungen in technischem PCP (PCDD/F) zurückzuführen (BUA 1986, UMWELTBUNDESAMT 1987, WHO 1987, FIEDLER et al. 1996).

Auf Ökosystemniveau stellen die fungiziden, bakteriziden, insektiziden, herbiziden, algiziden und molluskiziden Eigenschaften von PCP neben der oben erwähnten Toxizität für Warmblüter ein Risiko dar. Zudem ist PCP für aquatische Organismen hoch toxisch. Auswirkungen auf Bodenorganismen sowie den Stoffumsatz im Boden (z.B. Stickstofffixierung) bei höheren Konzentrationen wurden nachgewiesen. Die toxischen Wirkungen auf Pflanzen beruhen auf der Hemmung der Photosynthese. PCP ist toxisch für Gefäßpflanzen, was dessen Verwendung als Herbizid und Kontaktentlaubungsmittel begründet. Schädigungen von Pflanzen (Nadelbäume, Obstbäume, Tomaten), die in Kontakt zu PCP-behandeltem Holz standen, wurden beobachtet (BUA 1986, UMWELTBUNDESAMT 1987, WHO 1987, DOMSCH 1992, FIEDLER et al. 1996). Im Vergleich zu anderen organischen Schadstoffen wie beispielsweise Chloressigsäuren, Chloracetate und andere phenolische Verbindungen weist PCP eine vielfach höhere Phytotoxizität auf (MEYBERG et al. 1988, RETHER et al. 1993).

PCP weist einen höheren Dampfdruck und einen geringeren Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten als die anderen chlorierten Kohlenwasserstoffe dieser Untersuchung auf. Es ist damit flüchtiger und besser wasserlöslich als die anderen Substanzen. Diese Eigenschaften sowie die biologisch schwere Abbaubarkeit sind allerdings auch für die Mobilität und die ubiquitäre Verbreitung von PCP verantwortlich. Die Bioakkumulation von PCP wurde insbesondere in aquatischen Ökosystemen nachgewiesen. PCP ist photolytisch abbaubar. Abhängig von den Bodeneigenschaften kann PCP im Boden sehr mobil sein und in das Grundwasser verlagert werden. Die Wasserlöslichkeit und Desorbierbarkeit von PCP nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Dementsprechend ist die Adsorption in sauren Böden höher als in weniger sauren. Die Flüchtigkeit ist im Humus geringer, die Adsorption höher als in mineralischen Bodenschichten. Trotz fungizider und bakterizider Wirksamkeit ist PCP im Boden biologisch abbaubar, die Abbauraten sind mit steigendem Anteil an organischer Substanz höher. Trotz der festgestellten Abbau-, Verlagerungs- und Verflüchtigungsmechanismen stellt der Boden jedoch die bedeutendste Senke für PCP dar. PCP wird von Pflanzen sowohl über die Wurzeln als auch über den Luftpfad aufgenommen und ist auch in diesen teilweise abbaubar (BUA 1986, WILD et al. 1992, FIEDLER et al. 1996, RIPPEN 1997).

3.5.2 Gehalte in den Fichtennadeln und im Auflagehumus

Sowohl in den Fichtennadeln als auch im Auflagehumus der untersuchten Hintergrund-Standorte waren PCP und die anderen analysierten Chlorphenole (siehe Kap. 2.3.3) nur vereinzelt nachweisbar ($>1 \mu\text{g/kg}$), jedoch fast ausschließlich unter der Bestimmungsgrenze

für eine eindeutige Quantifizierung ($<2 \mu\text{g/kg}$). Lediglich in den Fichtennadeln der Standorte 5, 15, 17 und 23 sowie im Auflagehumus der Standorte 1, 9 und 16 waren Chlorphenole (v.a. PCP) nachweisbar. Standort 16 stellt den einzigen Standort dar, der mit einem Gehalt von $2,1 \mu\text{g/kg}$ im Auflagehumus eine eindeutig quantifizierbare PCP-Konzentration über der Bestimmungsgrenze aufwies. Ein weiterer bestimmbarer Gehalt betrifft 2,3,5-Trichlorphenol mit $2,1 \mu\text{g/kg}$ in den Fichtennadeln des Standorts 17 (vgl. Lage in Abb. 2.1, Kap. 2.1).

PCP-Werte von Fichtennadeln (Beprobungsjahr 1990) aus dem Untersuchungsraum Baden-Württemberg lagen durchwegs deutlich über dieser Nachweisgrenze (Median von Klonfichten von 30 Hintergrund-Standorten $3,9 \mu\text{g/kg}$, Median von Standortfichten von 12 Standorten industrieller Ballungsräume $8,3 \mu\text{g/kg}$, LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993c). Gehalte in dieser Größenordnung wurden auch von Kiefernadeln schwedischer, dänischer und deutscher Standorte für das Beprobungsjahr 1988 berichtet (STRACHAN et al. 1994). Demgegenüber fanden THOMPSON & TREBLE (1995) in städtischen und ländlichen Bereichen Kanadas PCP-Gehalte in Kiefernadeln zwischen $0,42$ und $2,08 \mu\text{g/kg}$, wobei der Median bei $0,93 \mu\text{g/kg}$ lag. Gehalte in ähnlicher Größenordnung in Kiefernadeln wurden von JENSEN et al. (1992) für das Beprobungsjahr 1986 und verschiedene Regionen Europas berichtet. Möglicherweise wäre also bei einer Nachweisgrenze von $0,1 \mu\text{g/kg}$ PCP durchwegs in den Nadeln nachzuweisen gewesen, was Gehalte in einer ähnlichen Größenordnung wie für HCB bedeuten würde.

Vergleichswerte für den Auflagehumus liegen für das Bundesland Bayern vor. Die landesweite Inventur erbrachte für den Auflagehumus ohne Streuschicht Chlorphenolgehalte (Summe von Tri-, Tetra- und Pentachlorphenol) von $<1 \mu\text{g/kg}$ bis $127 \mu\text{g/kg}$ (Median $3 \mu\text{g/kg}$, $n=20$) im Hintergrund, von $<1 \mu\text{g/kg}$ bis $128 \mu\text{g/kg}$ (Median $<1 \mu\text{g/kg}$, $n=44$) in Ballungsräumen und von $<1 \mu\text{g/kg}$ bis $17 \mu\text{g/kg}$ (Median $<1 \mu\text{g/kg}$, $n=7$) auf Verdachtsstandorten (JONECK & PRINZ 1993). Im Vergleich zu den Werten für Österreich sind die Maximalwerte in Bayern markant höher, die Mediane weisen jedoch ebenfalls auf zahlreiche Gehalte unter derselben Nachweisgrenze wie in der vorliegenden Untersuchung hin. Die untersuchten Standorte Österreichs stellen somit insgesamt typische Hintergrundstandorte ohne auffällige PCP-Gehalte dar. Auch hier ist zu vermuten, daß eine um den Faktor 10 geringere Nachweisgrenze detektierbare PCP-Konzentrationen erbracht hätte.

3.5.3 Zusammenfassung Chlorphenole

PCP und die anderen analysierten Chlorphenole waren nur in den Fichtennadeln und im Auflagehumus einzelner Hintergrundstandorte über der Nachweisgrenze von $1 \mu\text{g/kg}$. Auch die nachgewiesenen Gehalte waren jedoch nahezu vollständig unter $2 \mu\text{g/kg}$. 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 und jedenfalls deutlich unter jenen von Lindan liegen. Dies steht beim Auflagehumus in Übereinstimmung zu anderen Untersuchungen, unterscheidet sich jedoch bei den Nadeln teilweise zu Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. Das Totalverbot von PCP in Österreich sowie die bessere Abbaubarkeit, Verflüchtigung und Verlagerung von PCP als von anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen dieser Untersuchung dürften für das Zustandekommen dieses Ergebnisses mitverantwortlich sein.

3.6 DDT und Metaboliten (DDX)

3.6.1 Allgemeines

Das gebräuchliche Synonym „DDT“ steht für einen als Insektizid bekannten chlorierten Kohlenwasserstoff, dessen Grundstruktur zwei Phenylringe darstellen (Dichlor-Diphenyl-Trichlorethan). Die genaue Bezeichnung der unter DDT verstandenen Substanz ist 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-ethan, bzw. dessen exaktere Abkürzung ist p,p'-DDT (Abb. 3.6.1). Lediglich eine dazu unterschiedliche Chlorposition weist das bei der Herstellung von p,p'-DDT zu ca. 20 % anfallende, nur mehr schwach Insektizid wirksame o,p'-DDT auf. Die Haupt-Metaboliten von DDT stellen p,p'-DDE (1,1-Dichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)-ethylen), o,p'-DDE sowie p,p'- und o,p'-DDD dar. Der strukturelle Unterschied von p,p'- bzw. o,p'-DDD zu p,p'- bzw. o,p'-DDT beschränkt sich auf eine Substitution durch Chlor weniger. p,p'-DDD ist ebenfalls insektizid wirksam und stellt zudem einen Bestandteil von technischem DDT dar (FALBE & REGITZ 1990, RIPPEN 1997). Sämtliche aufgezählten Verbindungen wurden in der vorliegenden Untersuchung analysiert, deren Summe wird als DDX angegeben.

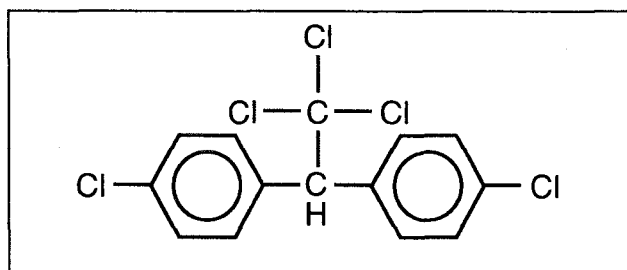


Abb. 3.6.1: Strukturformel von p,p'-DDT

3.6.1.1 Quellen

DDT, das sich als kommerzielles Produkt in erster Linie aus p,p'-DDT (70-80 %) und Anteilen der anderen, oben dargestellten Isomere zusammensetzt, wird ab den 40er-Jahren dieses Jahrhunderts nach der mit dem Nobelpreis bedachten Entdeckung der Wirkungen von p,p'-DDT als Insektizid als solches eingesetzt. Es war jahrelang das weltweit wichtigste Insektizid. Eines der Hauptanwendungsgebiete stellt die Bekämpfung der Malaria übertragenden Anopheles-Arten dar. Auch in der Land- und Forstwirtschaft wurde und wird DDT in großem Umfang angewandt. Die Anwendung als Insektizid stellt die einzige Quelle für den Eintrag von DDT und dessen Metaboliten in die Umwelt dar. Aufgrund der „offenen“ Anwendung gelangt nahezu die gesamte produzierte und eingesetzte Menge in die Umwelt. Natürliche Quellen sind keine bekannt. Aufgrund der besonderen Persistenz der Verbindung, der Anreicherung in Nahrungsketten, der negativen Auswirkungen auch auf „Nützlinge“ unter den Insekten und schwerwiegenden Intoxikationen bei zahlreichen anderen Arten, des Nachweises in weltweit faktisch allen Umweltkompartimenten und v.a. in der Muttermilch nahm die weltweite Produktion und Anwendung in der jüngsten Vergangenheit deutlich ab. 1963 wurden weltweit 100.000 t, 1976 noch 60.000 t p,p'-DDT produziert und angewendet (1976 in Österreich rd. 58 t). Diese Menge ging sukzessive auf weltweit 5.000 t im Jahr 1996 zurück. In den meisten westlichen Ländern besteht mittlerweile ein Anwendungsverbot dieser Verbindung. In Österreich wurden 1984 noch ca. 3,8 t zur Anwendung gebracht. Erst 1988 wurden DDT und seine Derivate in Österreich vom Hersteller zurückgezogen und faktisch in Österreich nicht mehr eingesetzt. 1992 schließlich wurde dessen Anwendung in Österreich gesetzlich verboten. In Entwicklungsländern beträgt der Anteil von DDT am gesamten Insektizideinsatz immer noch 40 bis 65 %. Die weltweit jährliche Produktionsmenge von p,p'-

DDD wird auf unter 1.000 t geschätzt (GESELLSCHAFT ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER 1992, RIPPEN 1997).

Die vorrangige Quelle für einen Neueintrag von DDX in terrestrische Ökosysteme stellt deren Anwendung als Insektizid dar. Da diese in Österreich verboten ist, sollte eine Emission aus primären Quellen nicht mehr stattfinden. DDT wurde allerdings in früheren Jahren auch in Waldökosystemen Österreichs in größerem Umfang zur Bekämpfung von Forstschädlingen eingesetzt (SCHWENKE 1974, MÜLLER et al. 1993). Eine Re-Emission aus belasteten land- und forstwirtschaftlichen Flächen und Verfrachtung in unbelastete Flächen könnte eine aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften jedoch eher als gering einzustufende Ursache für einen Eintrag darstellen. Daneben ist dem Eintrag durch grenzüberschreitende Verfrachtung von Luftmassen aus Ländern, wo DDT nach wie vor eingesetzt wird, ein höherer Stellenwert beizumessen.

3.6.1.2 Toxikologie, Verhalten in der Umwelt

U.a. die erfolgreiche Bekämpfung von Krankheiten wie Malaria, die durch Insekten übertragen werden, aufgrund der insektiziden Wirkung von p,p'-DDT führte zu einem jahrzehntelangen, unkritischen Einsatz dieser Substanz, der letztlich auch zahlreiche Anwendungen in der Land- und Forstwirtschaft umfaßte. DDT stellt wohl einen der Beispielsfälle für den sorglosen Umgang mit Chemikalien in unserem Jahrhundert dar. Die zahlreichen, problematischen Eigenschaften dieser Chemikalie wurden vor dessen breiter Anwendung nicht ausreichend geprüft und wurden erst offenbar, als DDT faktisch in allen Umweltkompartimenten weltweit, selbst in Regionen ohne Anwendung in bedenklich hohen Konzentrationen nachweisbar war.

Der Gefahr akuter toxischer Wirkungen von DDT und Isomeren bei Mensch und Säugetier ist anhand der vorliegenden Befunde ein geringerer Stellenwert beizumessen als den chronischen Effekten. Die letale Dosis von p,p'-DDT beim Menschen liegt bei 500 mg pro kg Körpergewicht. Als chronische Effekte von DDT und/oder Metaboliten wurden die Induzierung mikrosomaler Enzyme in der Leber und deren Schädigung, Auswirkungen auf Nieren und Milz, karzinogene, mutagene Wirkungen und negative Effekte auf das Immunsystem anhand von Tierversuchen nachgewiesen (WHO 1979, RIPPEN 1997). o,p'-DDT stellt eine Chemikalie mit östrogenen Aktivität, p,p'-DDE eine mit antiandrogenen Aktivität dar (SEIBERT 1996). Es besteht der Verdacht, daß die Belastung mit endokrin wirksamen Substanzen in Zusammenhang mit feststellbaren Fruchtbarkeitsstörungen, Fehlbildungen von Fortpflanzungsorganen und hormonabhängigen Krebserkrankungen stehen könnte. Dieser Verdacht wurde aus Untersuchungen im Tierreich abgeleitet. In Dicofol- und DDX-belasteten Gewässern Floridas wurden verkümmerte Fortpflanzungsorgane bei männlichen Alligatoren und eine erhöhte Embryonensterblichkeit nachgewiesen (GUILLETTE et al. 1994). Als Hauptkontaminante in den Alligatoreiern wurde p,p'-DDE identifiziert (HEINZ et al. 1991). Geschlechtsumwandlungen in Vogelpopulationen in Südkalifornien konnten auf eine DDX-induzierte Feminisierung von männlichen Embryonen während ihrer Entwicklung zurückgeführt werden (FRY & TOONE 1981). Eine weitere problematische Eigenschaft für Vogelarten stellt die nachgewiesene Verdünnung der Eischalen bei Belastungen mit DDX (v.a. DDE) dar (WHO 1989, JOHNSTONE et al. 1996). Dies und die Embryontoxizität von erhöhten DDX-Belastungen können Ursachen für verminderte Reproduktionsraten von Vogelpopulationen darstellen. DDX ist hochtoxisch für aquatische Organismen. Wirksame Konzentrationen beginnen - speziesabhängig - bereits im Bereich von wenigen Zehntel µg DDX pro Liter (WHO 1989). Aus der unspezifischen Wirksamkeit als Insektizid resultiert eine Gefahr, daß die Artzusammensetzung von Invertebraten und Mikroorganismen beeinflusst wird. Bedenkt man die vielfältigen ökologischen Funktionen dieser Organismen, sind maßgebliche Einflüsse auf den Stoffumsatz und -haushalt von Ökosystemen denkbar. Untersuchungen dazu liegen

faktisch kaum vor. Die WHO (1989) klassifiziert DDX diesbezüglich jedenfalls als einen „major environmental hazard“.

DDX sind hinsichtlich ihrer physiko-chemischen Eigenschaften den hexa- bis heptachlorierten PCB ähnlich. Dies bedeutet weitgehende Persistenz in der Umwelt, Anreicherung in Nahrungsketten, Speicherung in fetthaltigen Strukturen aufgrund der ausgeprägten Fettlöslichkeit, schlechte Wasserlöslichkeit und geringer Dampfdruck, starke Adsorption im Boden (v.a. an die organische Substanz), geringe Verlagerbarkeit und geringe Verflüchtigung aus dem Boden. Der biologische Abbau im Boden ist extrem langsam. Als Halbwertszeiten im Boden werden 3-10 Jahre (DDT), >10 Jahre (DDD) und >20 Jahre (DDE) angegeben (RIPPEN 1997). Dies führt zu einer relativen Zunahme des Anteils der Metaboliten in der wichtigsten Senke Boden gegenüber der DDX-Zusammensetzung des Ausgangsproduktes, die zudem noch durch die nachgewiesene biologische Metabolisierung von DDT in DDD und das außerordentlich persistente DDE verstärkt wird. Die Pflanzenaufnahme von DDX über die Wurzeln ist vernachlässigbar bis nicht vorhanden, jene über die Luft für die DDX-Konzentration in oberirdischen Pflanzenteilen maßgeblich (REISCHL et al. 1989c, RIPPEN 1997).

3.6.2 Gehalte in den Fichtennadeln

Die im ersten Nadeljahrgang der Fichtennadeln nachgewiesenen DDX-Gehalte bewegen sich zwischen nicht nachweisbar und 2,38 µg/kg (Median 0,20 µg/kg, Tab. 3.6.1). Obwohl DDX in Österreich und zahlreichen anderen Ländern seit Jahren nicht mehr eingesetzt wird bzw. deren Anwendung sogar gesetzlich verboten wurde, konnten in den Fichtennadeln von mehr als der Hälfte der Standorte DDX nachgewiesen werden. In erster Linie war p,p'-DDT nachweisbar, vereinzelt o,p'-DDT und p,p'-DDE (Tab. 3.6.2). Eine Aufnahme über die Wurzeln kann ausgeschlossen werden (REISCHL et al. 1989c). Die Nadeln nehmen persistente organische Schadstoffe v.a. aus der Gasphase der Luft auf (UMLAUF et al. 1994a, 1994c). Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung weisen daher daraufhin, daß aktuelle Luftbelastungen mit DDX in Österreich nach wie vor vorhanden sind.

Hinsichtlich des Probenahme- und Untersuchungsdesigns vergleichbare Untersuchungen zu DDX-Nadelgehalten liegen kaum vor. Eine Einordnung dieses Ergebnisses ist daher schwierig. Gehalte aus einer am ehesten vergleichbaren Untersuchung betreffen West-Finnland. Die in dieser Region gefundenen DDX-Gehalte liegen etwas höher als jene der österreichischen Hintergrundstandorte. Eine Untersuchung in der Stadt Nürnberg ergab einen Gehalt von 3,7 µg/kg als Summe von p,p'-DDE und p,p'-DDT. Die vergleichsweise höheren DDX-Werte dieser Untersuchungen lassen sich aufgrund der um zwei Monate längeren Expositionszeit der Nadeln alleine nicht erklären (Tab. 3.6.1).

Tab. 3.6.1: DDX in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

DDX	Median (n=24)	Bereich (n=24)	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum (Literatur)
µg/kg	0,20	n.n.-2,38	1,2 ¹	3,7 ²

¹ West-Finnland, Mittelwert (Probenahme Dezember, n=60), SINKKONEN et al. (1995)

² Nürnberg (nur als Summe von p,p'-DDE und p,p'-DDT, Probenahme Dezember, n=1), UMLAUF et al. (1990)

Bemerkenswert ist, daß fast ausschließlich die Standorte der östlichen Hälfte des Bundesgebietes DDX in den Nadeln aufweisen (Abb. 3.6.2, Abb. 3.6.3). Höhere DDX-Konzentrationen in den Nadeln sind offensichtlich mit der Nähe zu landwirtschaftlichen Gebieten und der Bundesgrenze verbunden. Da DDX in Österreich seit Jahren nicht mehr ein-

gesetzt wird, kommen als Erklärungsmöglichkeit für die festgestellten Nadelgehalte nur grenzüberschreitender Luftschadstofftransport oder Re-Emissionen aus belasteten Flächen in Betracht. Die Ergebnisse deuten jedenfalls daraufhin, daß Verfrachtungen aus östlich gelegenen Regionen ein wesentlicher aktueller Eintragspfad für DDX darstellen dürften. Dies lassen auch die Ergebnisse für den Auflagehumus vermuten (Kap. 3.6.2) sowie eine Gegenüberstellung von DDX-Gehalten in Ackerböden des östlich gelegenen Marchfelds und von Oberösterreich, die einen deutlich höheren Median und Mittelwert für jene des Marchfelds zeigt (KÖCHL 1987, AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993).

Aufgrund von Umwandlungsprozessen deutet ein höherer Anteil von p,p'-DDE und somit ein kleineres Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE auf eine weiter entfernte Herkunft der Belastung oder auf ältere Anwendungen hin (ATLAS & GIAM 1987, IWATA et al. 1993, TREMOLADA et al. 1993). Die in Tabelle 3.6.2 dargestellten Ergebnisse lassen vermuten, daß dieses Verhältnis in den Fichtennadeln der eher nördlich gelegenen Standorte geringer zu sein scheint als in jenen der südöstlichen gelegenen Standorte der östlichen Bundeshälfte, wo DDX nachgewiesen werden konnte. Da zahlreiche Gehalte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze liegen, kann dies allerdings nicht abgesichert werden.

Beachtenswert ist der aufgrund der zwei Monate späteren Beprobung außer Vergleich stehende DDX-Nadelgehalt des Standorts 21, der wie bei anderen Substanzen zu den höchsten der vorliegenden Untersuchung zählt (Tab. 3.6.2). DDX stellt keinen hausbrandtypischen Schadstoff dar und die verspätete Beprobung kann einen derartigen Gehaltsunterschied zum Durchschnitt nicht erklären. Aufgrund der Ergebnisse für HCH (Kap. 3.3.2) und DDX erhärtet sich damit der Verdacht, daß der Standort vergleichsweise überdurchschnittlichen Konzentrationen ausgesetzt war.

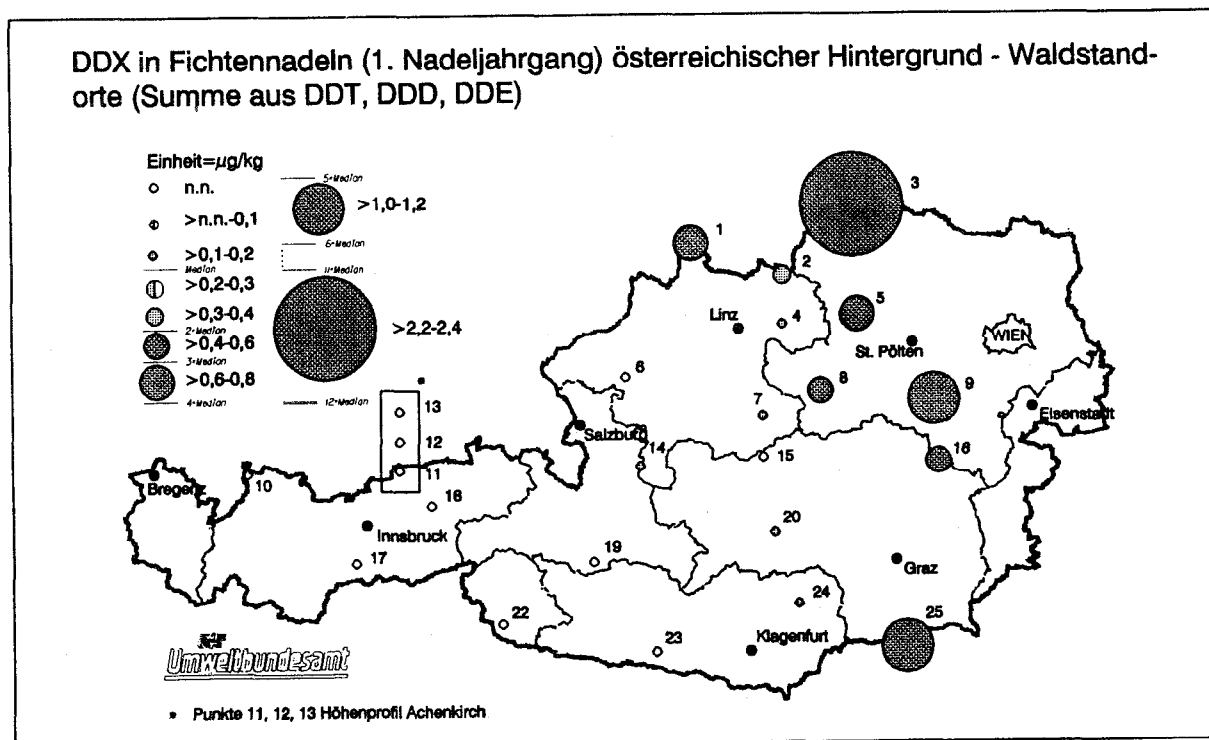


Abb. 3.6.2

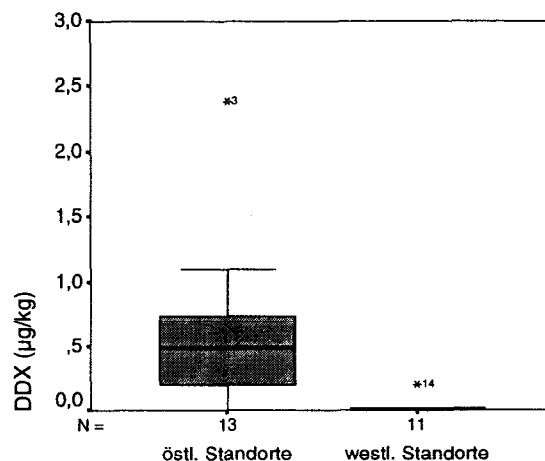


Abb. 3.6.3: Boxplots der DDX in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) östlicher und westlicher Standorte

Tab. 3.6.2: DDX in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in µg/kg

Standort	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	DDX
1	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	0,54	0,74
2	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	0,40
3	n.n.	1,15	n.n.	n.n.	<0,46	1,03	2,38
4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	0,20
5	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	n.n.	0,45	0,65
6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	n.n.	0,20
8	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	<0,46	<0,46	0,60
9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	0,90	1,10
10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
13	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
14	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	0,20
15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,48	0,48
17	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
18	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
19	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	0,20
(21) ¹	n.n.	<0,46	n.n.	n.n.	<0,46	0,81	1,21
22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	0,20
25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,46	0,63	1,09
Median	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,46	0,20

¹ Die Fichtennadeln dieses Standorts wurden 2 Monate später als jene der anderen gewonnen. Die Ergebnisse dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen Standorte vergleichbar und wurden aus diesem Grund auch bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt. (vgl. Kap. 2.2)

3.6.3 Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten

Im Auflagehumus wurden markant höhere DDX-Gehalte als in den Nadeln nachgewiesen (vgl. Tab. 3.6.2 mit Tab. 3.6.4). Dieses Ergebnis ist ein Hinweis auf die besondere Persistenz dieser Verbindungen im Boden, könnte aber auch durch die früher stärkere Anwendung dieser Verbindung mitverursacht worden sein, da die Gehalte des Auflagehumus einen Indikator für den mehrjährigen Gesamteintrag darstellen.

Die DDX-Konzentrationen im Auflagehumus der vorliegenden Untersuchung liegen zwischen nicht nachweisbar und 21,99 µg/kg (Median 7,79 µg/kg, Tab. 3.6.3). Die Gesamtgehalte setzten sich in erster Linie aus p,p'- und o,p'-DDT sowie p,p'-DDE zusammen (Tab. 3.6.4, Kap. 3.6.4). Im Auflagehumus von Waldstandorten Baden-Württembergs (n=150) lagen die DDX-Gehalte im Durchschnitt unter der Nachweisgrenze (Tab. 3.6.3). Eine Angabe der Nachweisgrenze fand sich in dieser Arbeit nicht, vermutlich lag sie aber deutlich unter den Gehalten der vorliegenden Untersuchung. Vergleichsweise deutlich höhere DDX-Gehalte wurden in Hintergrundgebieten von Bayern und New Hampshire (USA) gefunden (Tab. 3.6.3). Allerdings repräsentieren die Werte dieser Untersuchungen den Auflagehumus ohne Streu, was gegenüber dem gesamten Auflagehumus eine Aufkonzentration bedeutet (REISCHL et al. 1990a). In 0-5 cm Grünland- und 0-20 cm Ackerböden Oberösterreichs wurden im Durchschnitt 0,6 bzw. 1,0 µg DDX/kg TS festgestellt (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993).

Tab. 3.6.3: DDX im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

DDX	Median (n=25)	Bereich (n=25)	Mittelwert (n=25)	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum (Literatur)
µg/kg	7,79	n.n.-21,99	9,00	n.n. (22) ¹ (44), (<1-681) ² (35,8) ⁴ (88,2) ⁵	(<1), (<1-316) ³

¹ Baden-Württemberg, Median, 90er-Perzentil in Klammern (n=150), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993b)

² Bayern, Median bzw. Bereich (n=26), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

³ Bayern, Median bzw. Bereich (n=44), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ 1993

⁴ USA, Hubbard Brook, Mittelwert (n=5), Auflagehumus ohne Streuschicht, SMITH et al. (1993)

⁵ USA, Mount Moosilauke, Mittelwert (n=20), Auflagehumus ohne Streuschicht, SMITH et al. (1993)

Auffällig erhöht sind - wie bei anderen Schadstoffen - die Gehalte der Standorte im Mühl- und Waldviertel. Aber auch im südlichen Bundesgebiet wurden überdurchschnittliche DDX-Gehalte im Auflagehumus festgestellt (Abb. 3.6.4). Im Unterschied zu den Nadeln weisen nicht nur östlich gelegene Standorte überdurchschnittliche DDX-Konzentrationen auf (vgl. Abb. 3.6.2 mit Abb. 3.6.4). Der Mehrgruppenvergleich ergab signifikante Unterschiede zwischen den Großlandschaften hinsichtlich DDX-Konzentration im Auflagehumus. Die Standorte des Mühl- und Waldviertels sind signifikant höher belastet als jene des nördlichen Alpenbereichs und der Zentralalpen, jene der Gruppe Südost-Alpen signifikant höher als jene des nördlichen Alpenbereichs (Abb. 3.6.5). Zwischen nördlichen und südlichen, östlichen und westlichen Standorten sowie Standorten über und unter 1000 m Seehöhe konnten keine signifikanten Unterschiede im Hinblick auf die DDX-Konzentrationen im Auflagehumus identifiziert werden.

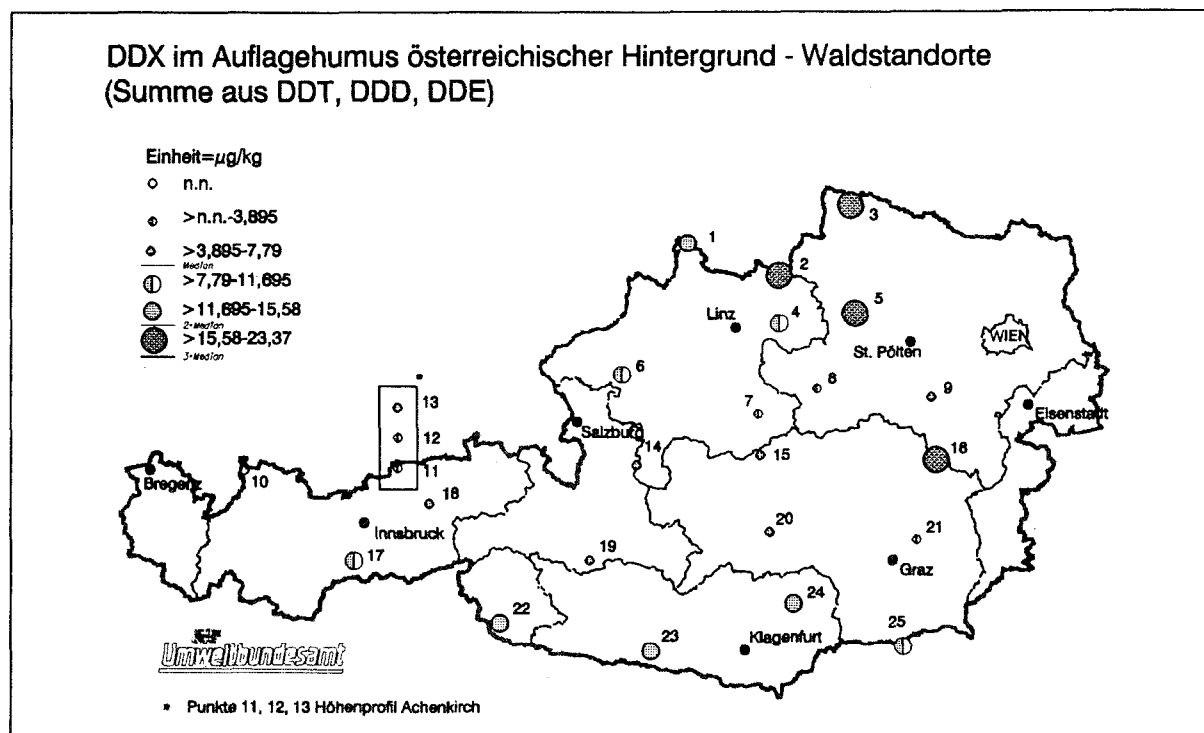


Abb. 3.6.4

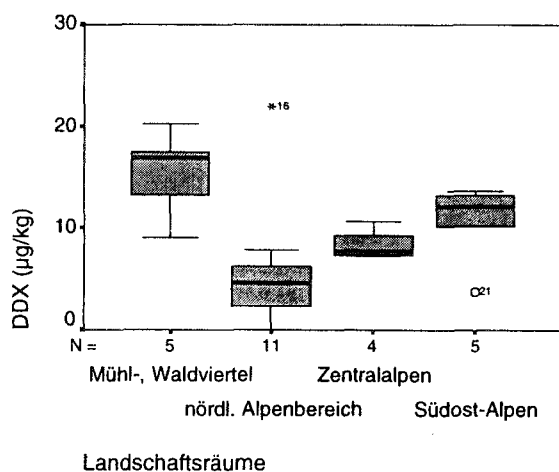


Abb. 3.6.5: Boxplots der DDX im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume

Aufgrund der Lage überdurchschnittlich belasteter Standorte wäre naheliegend, die Belastungsursachen mit der Grenznähe bzw. grenzüberschreitendem Luftschadstofftransport in Zusammenhang zu bringen. Es wird nachfolgend jedoch gezeigt, daß dies nicht als alleinige Ursache anzusehen ist. Bereits in Kapitel 3.6.2 wurde darauf hingewiesen, daß ein höherer Anteil von p,p'-DDE und somit ein kleineres Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE entweder auf eine weiter entfernte Herkunft der Belastung oder auf ältere Anwendungen hindeutet. Für den Auflagehumus wurden daher diese Verhältniszahlen gerechnet.

Es ist bemerkenswert, daß zwischen den einzelnen Großlandschaften signifikante Unterschiede in Bezug auf die Verhältniszahlen festgestellt werden konnten. Die Gruppe „Mühl- und Waldviertel“ mit überdurchschnittlichen DDX-Konzentrationen im Auflagehumus und die Gruppe „nördlicher Alpenbereich“ weisen ein signifikant geringeres p,p' -DDT/ p,p' -DDE Verhältnis als die Gruppe Zentralalpen auf (Abb. 3.6.6). Weiters weisen östlich gelegene Standorte signifikant kleinere p,p' -DDT/ p,p' -DDE Verhältnisse auf als westlich gelegene (Abb. 3.6.7). Somit dürfte die DDX-Belastung im Auflagehumus der Standorte des Mühl- und Waldviertels und des nördlichen Alpenbereichs entweder auf eine weiter entfernte Herkunft oder auf ältere Anwendungen zurückzuführen sein als jene der Zentralalpen. Das gleiche ist auch für die Standorte des Südost-Alpenbereichs zu vermuten, wenngleich dieser Unterschied knapp über der Signifikanzgrenze liegt (Abb. 3.6.8). Weiters scheint die DDX-Belastung des Auflagehumus östlicher Standorte auf eine weiter entfernte Herkunft oder auf ältere Anwendungen zurückzuführen sein als jene westlicher Standorte. Zwischen nördlich und südlich gelegenen Standorten konnten keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Verhältniszahlen nachgewiesen werden.

Standorte mit einem unterdurchschnittlichen Verhältnis p,p' -DDT/ p,p' -DDE im Auflagehumus weisen signifikant geringere Seehöhen auf als jene mit überdurchschnittlichem (Abb. 3.6.8). Die Belastung der tiefer gelegenen Hintergrundstandorte scheint damit entweder auf eine weiter entfernte Herkunft oder auf ältere Anwendungen zurückzuführen sein als jene höher gelegener, alpiner Standorte. Dies zeigt sich auch anhand der Ergebnisse für das untersuchte Höhenprofil (vgl. Kap. 3.6.5). Dieses Ergebnis dürfte somit tatsächlich auf höhenmäßige Unterschiede hinsichtlich der Ursachen der DDX-Belastungssituation von Standorten zurückzuführen sein. Da DDX bereits seit einigen Jahren in Österreich nicht mehr eingesetzt wird, dürfte das höhere Verhältnis im Auflagehumus hochgelegener Standorte eher auf vergleichsweise jüngere Ursachen der DDX-Konzentration hindeuten, die allerdings nicht aus nahegelegenen Anwendungen, sondern aus grenzüberschreitendem Luftschadstofftransport stammen. In europäischen Untersuchungen jüngerer Datums werden aktuelle DDX-Belastungen vielfach mit großangelegten DDT-Anwendungen in den 80er Jahren in vormaligen Ostblockstaaten (v.a. der DDR) in Zusammenhang gebracht (ERIKSSON et al. 1989, UMLAUF et al. 1990, JENSEN et al. 1992, STRACHAN et al. 1994, KYLIN 1996). Möglicherweise ist dies auch für das Zustandekommen der DDX-Gehalte in höherer Regionen verantwortlich. Im Gegensatz dazu scheint das geringere Verhältnis tiefer gelegener Standorte lagebedingt jedoch weniger auf noch größere Entfernungen der Belastungsursachen als jenes der hochgelegenen Standorte, sondern vielmehr durch zeitlich frühere Anwendungen im Land oder in grenznahen Regionen beeinflusst zu sein. Die regionalen Unterschiede der Konzentrationen und Verhältnisse, Bilanzierungsüberlegungen und Auswertungen in den Kapiteln 3.6.6 und 3.6.7 sowie die Ergebnisse für das Höhenprofil (Kap. 3.6.5) sprechen für diese Interpretation.

Die höhenmäßigen Konzentrationsunterschiede in Abhängigkeit vom p,p' -DDT/ p,p' -DDE Verhältnis, wie sie für das Höhenprofil identifiziert werden konnten, zeigen sich für das Gesamtkollektiv der Standorte nicht: Zwischen den Gruppen mit über- und unterdurchschnittlichen Verhältnissen im Auflagehumus besteht trotz signifikanter Unterschiede bei der Seehöhe kein konzentrationsmäßiger Unterschied. Kriterien der geographischen Lage und die damit verbundene unterschiedliche Eintragungssituation sind für den fehlenden verhältnisabhängigen Konzentrationsunterschied beim Gesamtkollektiv in Betracht zu ziehen.

Eine Gegenüberstellung der DDX-Konzentrationen und DDX-Massen je Hektar Auflagehumus, bei denen neben der Konzentration auch der Vorrat an Auflagehumus als maßgebliche Größe eingeht, zeigt keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Belastungssituation (Abb. 3.6.9).

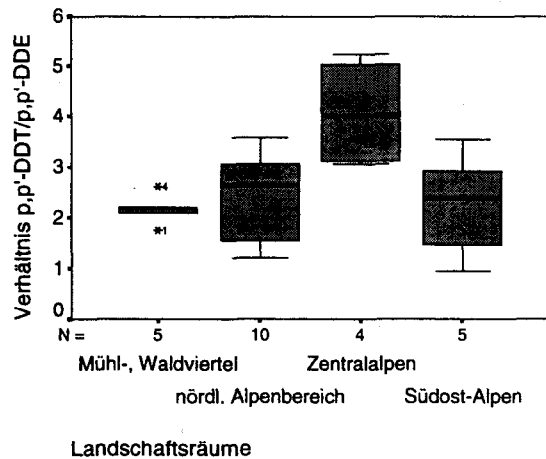


Abb. 3.6.6: Boxplots der Verhältnisse p,p' -DDT/ p,p' -DDE im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume

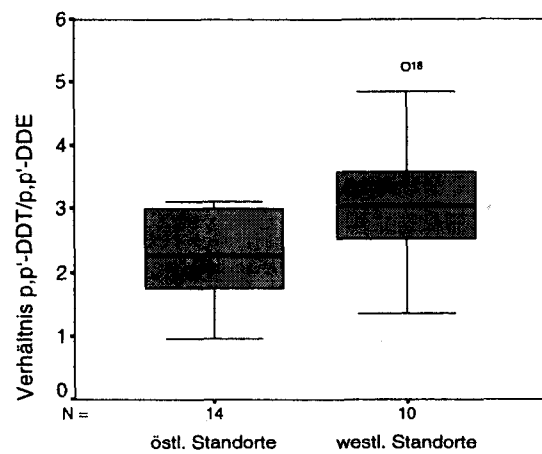


Abb. 3.6.7: Boxplots der Verhältnisse p,p' -DDT/ p,p' -DDE im Auflagehumus östlicher und westlicher Standorte

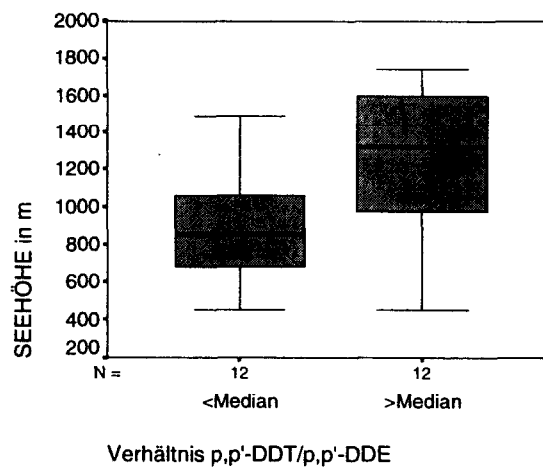


Abb. 3.6.8: Boxplots der Seehöhe der Standorte getrennt nach den Gruppen mit einem unter- und überdurchschnittlichem Verhältnis p,p' -DDT/ p,p' -DDE im Auflagehumus

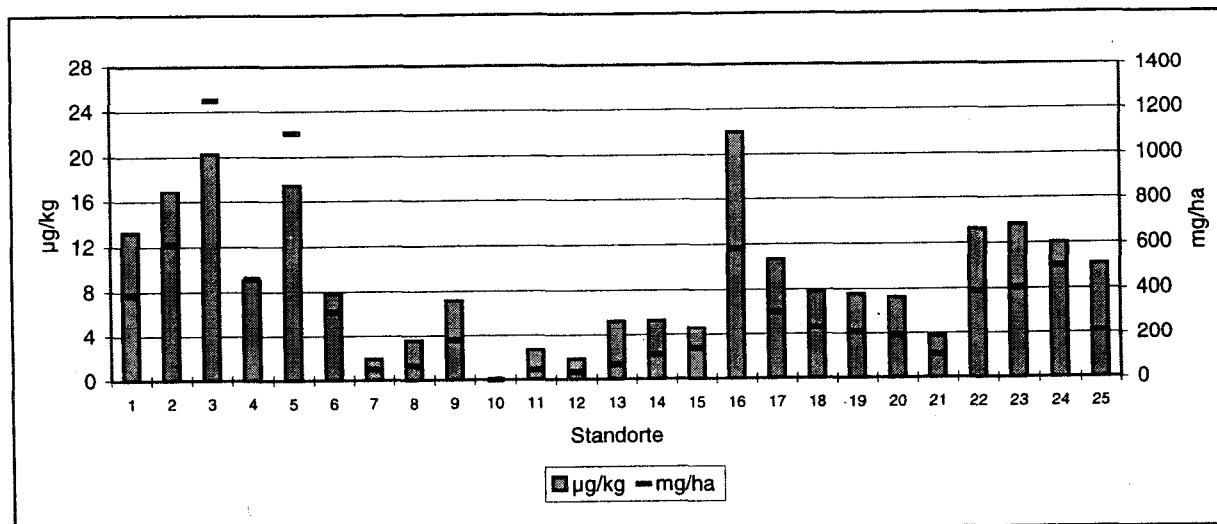


Abb. 3.6.9: DDX im Auflagehumus

Tab. 3.6.4: DDX im Auflagehumus in µg/kg und mg/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je Hektar

Standort	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	DDX	DDX	Auflagehumus
	µg/kg							mg/ha	t/ha
1	n.n.	3,69	0,70	n.n.	2,35	6,48	13,22	387	29
2	n.n.	4,16	0,61	n.n.	3,12	9,02	16,91	608	36
3	n.n.	4,50	1,13	n.n.	5,22	9,42	20,27	1250	62
4	n.n.	2,03	n.n.	n.n.	1,73	5,29	9,05	458	51
5	n.n.	4,14	<0,46	n.n.	4,14	9,00	17,48	1103	63
6	n.n.	1,80	n.n.	<0,46	1,27	4,56	7,83	310	40
7	n.n.	0,77	n.n.	n.n.	<0,46	0,93	1,90	49	26
8	n.n.	0,87	n.n.	n.n.	0,57	2,11	3,55	63	18
9	n.n.	1,33	<0,46	n.n.	1,64	4,00	7,17	180	25
10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0	n.n.	31
11	n.n.	0,65	0,47	n.n.	0,52	1,01	2,65	43	16
12	n.n.	0,43	<0,46	n.n.	0,62	0,58	1,83	33	18
13	n.n.	0,99	n.n.	n.n.	0,73	3,54	5,26	66	13
14	n.n.	1,12	n.n.	<0,46	0,93	3,06	5,31	109	20
15	n.n.	0,90	n.n.	<0,46	0,70	2,80	4,60	139	30
16	n.n.	3,87	0,75	0,63	4,92	11,82	21,99	581	26
17	n.n.	1,42	n.n.	<0,46	2,13	6,88	10,63	301	28
18	<0,46	0,98	n.n.	n.n.	1,49	5,12	7,79	230	29
19	n.n.	1,36	n.n.	<0,46	1,68	4,30	7,54	209	28
20	<0,46	1,31	n.n.	n.n.	1,71	4,02	7,24	191	26
21	n.n.	1,31	n.n.	n.n.	0,54	1,92	3,77	105	28
22	n.n.	2,09	<0,46	n.n.	3,55	7,40	13,24	388	29
23	n.n.	2,82	<0,46	<0,46	2,19	8,24	13,65	403	30
24	n.n.	2,85	<0,46	n.n.	2,22	6,76	12,03	498	41
25	n.n.	4,69	n.n.	n.n.	0,95	4,49	10,13	211	21
Median	n.n.	1,36	n.n.	n.n.	1,64	4,49	7,79	211	
Mittelwert		2,00			1,80	4,91	9,00	317	

3.6.4 Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche für den Auflagehumus

Da die Gehalte für die Fichtennadeln häufig unter der Nachweisgrenze lagen, wurden statistische Analysen nur für die Gehalte im Auflagehumus durchgeführt.

Zwischen jenen Isomeren, die überwiegend nachgewiesen wurden, konnten durchwegs straffe positive Korrelationen mit Korrelationskoeffizienten über 0,8 (p,p'-DDE mit o,p'-DDT bzw. p,p'-DDT) und über 0,9 (o,p'-DDT mit p,p'-DDT) festgestellt werden. Die anderen Isomere lagen häufig unter der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze. Aus diesen Ergebnissen war zu erwarten, daß Unterschiede hinsichtlich des Musters kaum vorhanden sind. Clusteranalysen zur Identifizierung von Musterunterschieden wurden zwar durchgeführt, die Ergebnisse bestätigen aber die geringen Musterunterschiede. Die Ergebnisse werden aus diesem Grund nicht weiter ausgeführt.

Etwa zwei Drittel der Standorte weisen ein DDX-Muster auf, das eine hohe Ähnlichkeit zu dem in Abbildung 3.6.10 dargestellten mittleren Muster aller Standorte aufweist. Dieses weist mit rund 50 % p,p'-DDT und jeweils rund 20 % o,p'-DDT und p,p'-DDE gegenüber kommerziellen Produkten gleiche Anteile an o,p'-DDT, geringere Anteile an p,p'-DDT und dafür erwartungsgemäß höhere Anteile des Umwandlungsproduktes p,p'-DDE auf (vgl. Kap. 3.6.1 und 3.6.1.1). Das mittlere Verhältnis von p,p'-DDT zu p,p'-DDE ist zu jenem aus anderen Untersuchungen von Auflagehumus ähnlich (REISCHL et al. 1990a, SMITH et al. 1993). Auffällige Abweichungen vom mittleren Muster weisen die Standorte 7, 21 und 25 mit markant höheren Anteilen an p,p'-DDE und geringeren Anteilen an o,p'-DDT sowie die Standorte 11 und 12 des Höhenprofils mit - trotz geringeren Konzentrationen - markant höheren Anteilen an o,p'-DDD und o,p'-DDT auf.

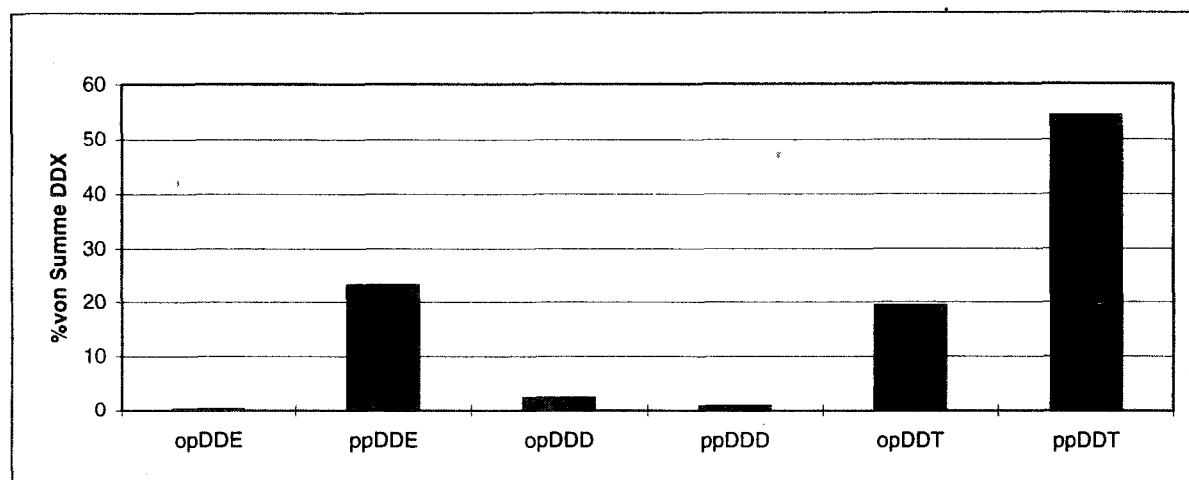


Abb. 3.6.10: Mittleres relatives DDX-Muster im Auflagehumus

3.6.5 Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)

DDX konnten in den Nadeln der Standorte 11, 12 und 13 des Höhenprofils nicht nachgewiesen werden.

Im Auflagehumus der drei Untersuchungsstandorte lagen gut nachweisbare Gehalte vor. Sowohl die Konzentration als auch der Schadstoffvorrat je ha lagen am mittleren Standort 12 am niedrigsten, am höchstgelegenen Standort 13 am höchsten (Abb. 3.6.11), generell jedoch unter dem Median österreichischer Hintergrundstandorte. Ein synchroner Werteverlauf

dazu zeigt sich für das Verhältnis p,p' -DDT/ p,p' -DDE, das in Kapitel 3.6.3 ausführlich diskutiert wurde (Abb. 3.6.12). An den Standorten des Höhenprofils nehmen somit die DDX-Konzentrationen mit Anstieg der Verhältnisse p,p' -DDT/ p,p' -DDE zu, was den Vorstellungen über die Indikation dieses Verhältnisses entspricht.

Insgesamt zeigen somit auch die DDX-Konzentrationen entlang des Höhenprofils - wie bei anderen Schadstoffen - die ungünstigen Voraussetzungen hochgelegener alpiner Standorte in Österreich für die Belastung mit persistenten organischen Xenobiotika. Das markant unterschiedliche p,p' -DDT/ p,p' -DDE Verhältnis und DDX-Muster des höchstgelegenen Standortes im Vergleich zu den darunterliegenden weist auf die unterschiedliche Belastungsherkunft hin. Der markant höhere Anteil an p,p' -DDT des höchstgelegenen Standortes läßt auf Verfrachtungen bzw. Einträge aus Anwendungen jüngerer Datums als Belastungsursache im Vergleich zu den darunterliegenden Standorten schließen. Da DDX bereits seit vielen Jahren in Österreich und der benachbarten BRD nicht mehr eingesetzt wird, dürfte dieser Eintrag, der zu insgesamt höheren Konzentrationen im Auflagehumus geführt hat, aus anderen Ländern stammen. Wie bereits in Kapitel 3.6.3 erwähnt, wurden in den früheren Ostblockstaaten noch in den 80er-Jahren großangelegte DDT-Anwendungen durchgeführt.

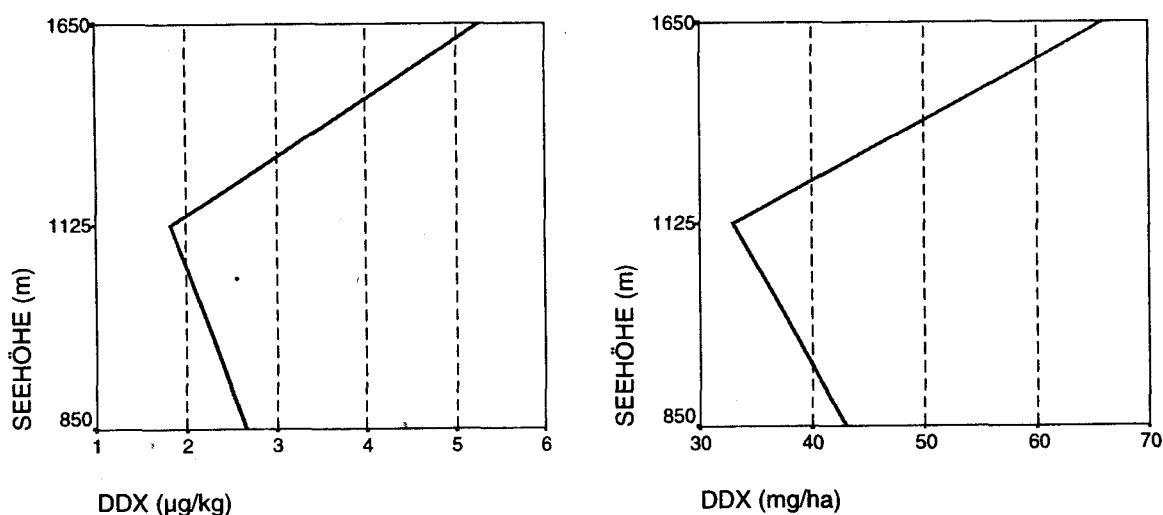


Abb. 3.6.11: DDX im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch

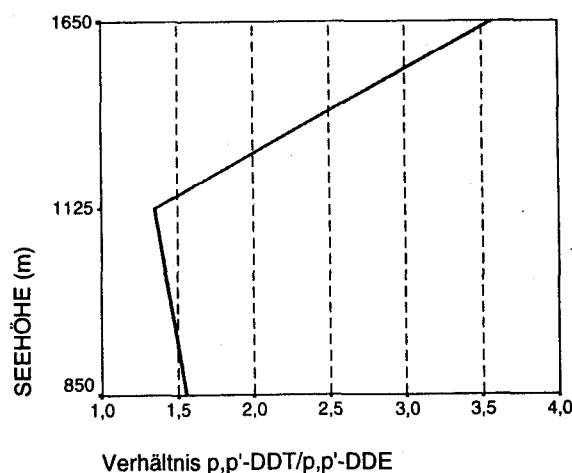


Abb. 3.6.12: Verhältnis p,p' -DDT/ p,p' -DDE im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.6.6 DDX in einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

Die Ergebnisse der fünf eingehender untersuchten Standorten zeigen, daß die DDX-Gehalte der älteren Nadeljahrgänge tendenziell eher höher liegen als jene des ersten Nadeljahrganges. Im Auflagehumus und in der Mineralbodentiefenstufe 0-5 cm liegen die Gehalte deutlich höher als in den drei Nadeljahrgängen, mit zunehmender Mineralbodentiefe weisen die DDX-Gehalte wiederum abnehmende Tendenz auf (Abb. 3.6.13). Die besondere Anreicherung von DDX in den obersten Bodenschichten - vergleichbar mit jener von anderen schwerflüchtigen Verbindungen wie beispielsweise PCDD/F (Kap. 3.1.6) - wird damit offensichtlich.

Mit Werten zwischen rund 0,5 und 5 g/ha vermitteln die DDX-Massen je Hektar im Boden, daß diese Gruppe von Schadstoffen mengenmäßig zu den bedeutendsten organischen Verbindungen dieser Untersuchung in Bezug auf Bodenbelastungen zu zählen sind (Abb. 3.6.14). Dies ist besonders deshalb erwähnenswert, weil DDT nunmehr seit einigen Jahren in Österreich nicht mehr eingesetzt wird. Aufgrund der höheren Gehalte in der Mineralbodentiefenstufe 0-5 cm im Vergleich zum Auflagehumus von v.a. Standort 16, der dies bei anderen untersuchten organischen Schadstoffen nicht zeigte, sowie aufgrund der vergleichsweise zu den Ergebnissen von anderen Verbindungen geringeren DDX-Konzentrationsabnahmen vom Auflagehumus zur obersten Mineralbodentiefenstufe kann mit einiger Sicherheit gesagt werden, daß der DDX-Eintrag abnehmende Tendenz aufweist bzw. in früheren Jahren, die sich in den Mineralbodengehalten widerspiegeln, deutlich höher war (Abb. 3.6.13).

Zweifellos spielt die umfassende frühere Verwendung dieser Verbindung sowie deren Persistenz eine wichtige Rolle am Zustandekommen dieses Ergebnisses. Zusammen mit den Ergebnissen im nachfolgenden Kapitel 3.6.7 weisen folgende Umstände auf die teilweise hausgemachte DDX-Belastung hin. Wie bereits in den Kapiteln 3.6.2 und 3.6.3 dargelegt, stellt ein geringeres Verhältnis p,p' -DDT/ p,p' -DDE einen Hinweis auf weiter entfernte Belastungsursachen oder ältere Anwendungen hin, da p,p' -DDE ein Umwandlungsprodukt des p,p' -DDT darstellt. Unter Annahme gleicher Belastungsherkünfte sollte mit zunehmender Bodentiefe dieses Verhältnis jedenfalls abnehmen, da mit zunehmender Bodentiefe eine stärkere Umwandlung stattgefunden haben müßte. Anhand Abbildung 3.6.15 ist ersichtlich, daß dies für Standort 23 und mit Einschränkung auch für Standort 7 zutrifft. Die Standorte 3, 16 und 18 weisen jedoch in der Tiefenstufe 0-5 cm ein höheres Verhältnis p,p' -DDT/ p,p' -DDE auf als im darüberliegenden Auflagehumus. Es kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß die DDX-Konzentration im Mineralboden dieser Standorte näher gelegenen Ursachen zuzuschreiben ist als jene im Auflagehumus. Die Standorte 3 und 16 weisen auch vergleichsweise hohe DDX-Massen im Boden auf (Abb. 3.6.14). Als um so wichtigeren Schritt erweist sich daher im Nachhinein das Verbot der Verwendung von DDT in Österreich.

Die mittleren relativen DDX-Muster der einzelnen Nadeljahrgänge und Bodentiefenstufen der näher untersuchten Standorte sind erwartungsgemäß dominiert durch p,p' -DDT und p,p' -DDE (Abb. 3.6.16). Der 1. Nadeljahrgang wurde nicht berücksichtigt, da DDX in diesem an zwei Standorten nicht nachweisbar waren.

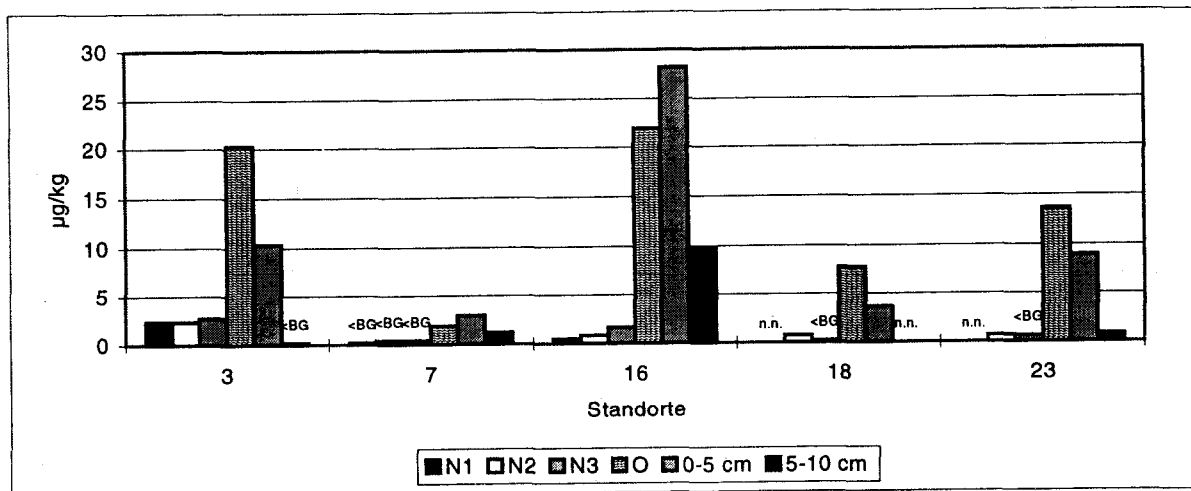


Abb. 3.6.13: DDX in den einzelnen Nadeljährgängen und im Bodenprofil ausgewählter Standort

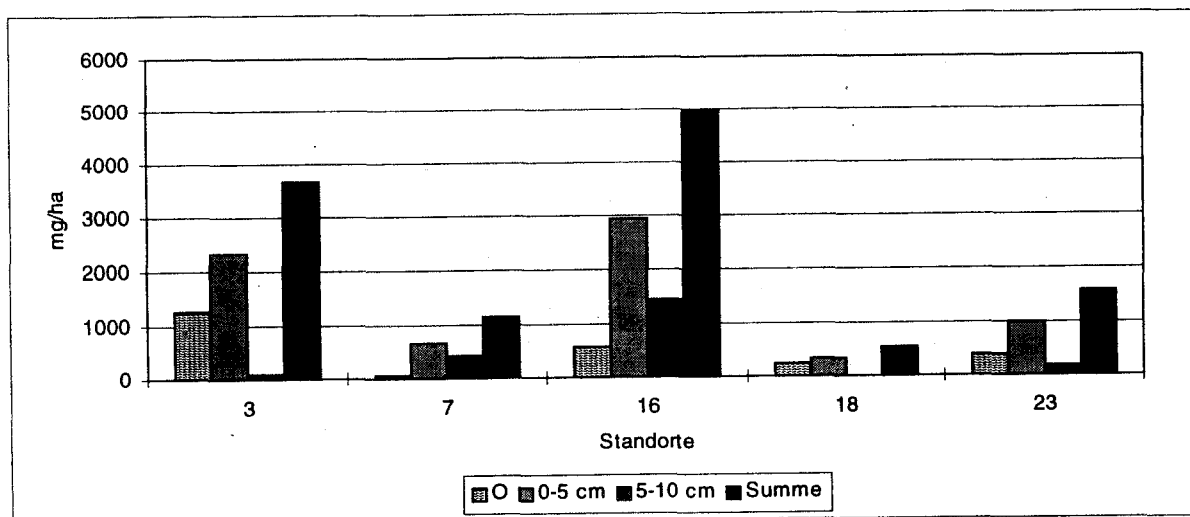


Abb. 3.6.14: DDX je Hektar Bodentieftiefe ausgewählter Standorte

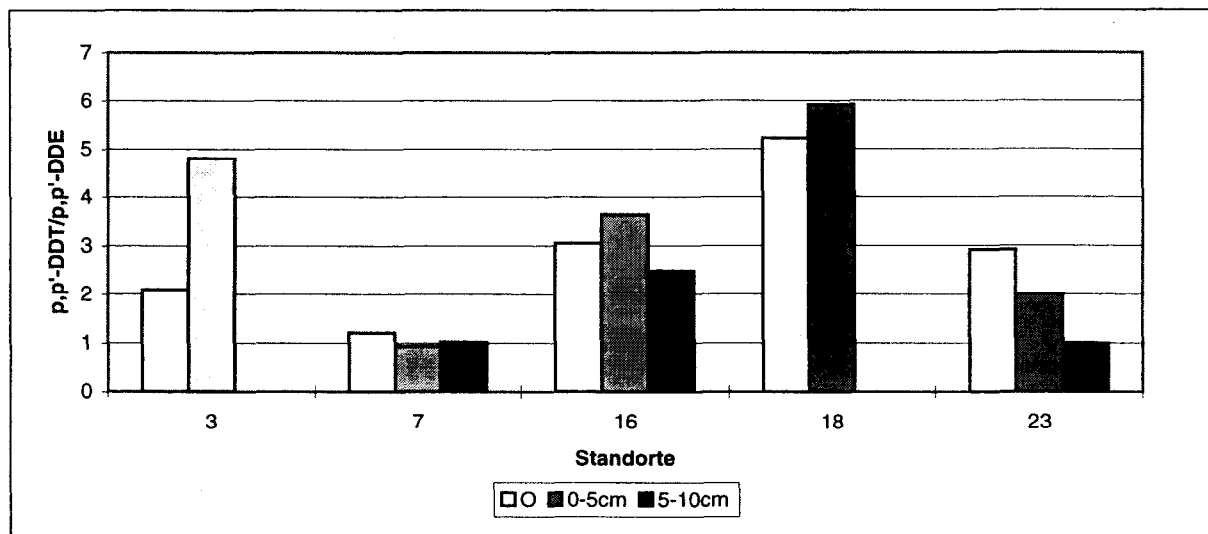


Abb. 3.6.15: Verhältnis p,p'-DDT/p,p'-DDE in den Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

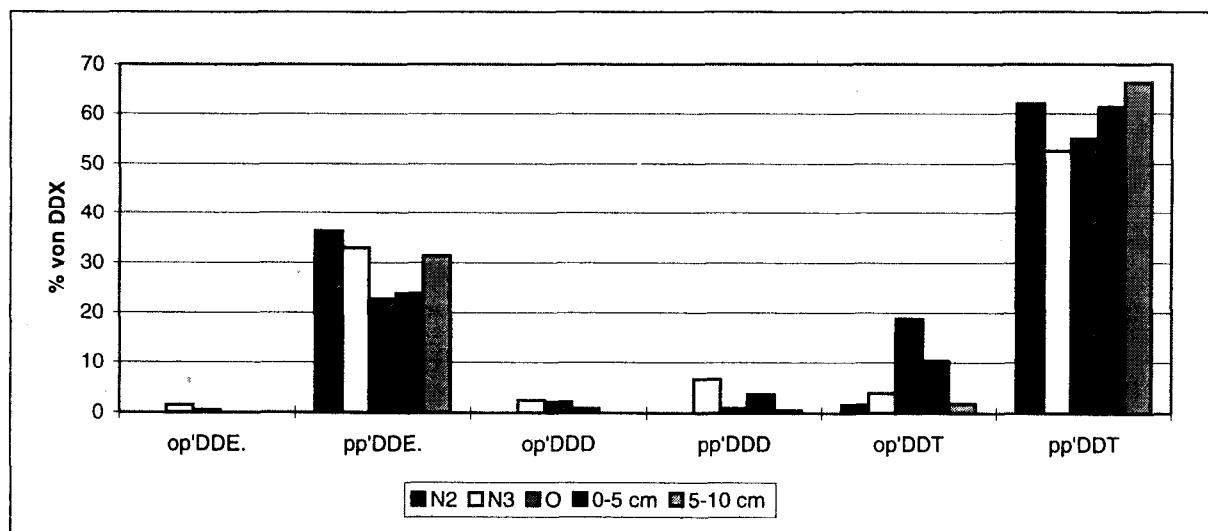


Abb. 3.6.16: Mittleres relatives DDX-Muster in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

3.6.7 Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen 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 fehlender Anwendung in Österreich seit mittlerweile einigen Jahren nach wie vor zu den mengenmäßig bedeutendsten organischen Schadstoffen im Waldboden, die im Rahmen dieser Untersuchung erhoben wurden. Unter Berücksichtigung von Medianen zu DDX-Konzentrationen landwirtschaftlicher Böden vom AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG (1993) läßt sich abschätzen, daß in den Acker- und Grünlandböden Österreichs in etwa 4600 kg DDX gespeichert sind. Es ist bemerkenswert, daß im Vergleich zu den anderen in

dieser Untersuchung analysierten Pestiziden, DDX die einzige Verbindung darstellt, die im Waldboden Österreichs in höheren Mengen vorliegt als im landwirtschaftlichen Boden Österreichs (vgl. Kap. 3.3.7, 3.4.6). Selbst Verbindungen wie PCB, die im Gegensatz zu Pestiziden in die Landschaft ausschließlich ungewollt eingetragen werden, sind im Unterschied zum DDX im landwirtschaftlichen Boden Österreichs in höheren Mengen gespeichert wie im Waldboden Österreichs (vgl. Kap. 3.2.7). Es ist bekannt, daß DDT in früheren Jahren auch im österreichischen Wald eingesetzt wurde (MÜLLER et al. 1993). Aufgrund dieses Ergebnisses sowie jenem in Kapitel 3.6.6 ist daher zu vermuten, daß die vergleichsweise höheren DDX-Mengen im Waldboden auf Anwendungen dieses Pestizids im Wald zurückzuführen sind.

In der grünen Kronenbiomasse des österreichischen Waldes sind mit einem Wert zwischen 13 und 17 kg DDX deutlich geringere Mengen dieses Pestizids gespeichert als im Waldboden. Die Ursache dafür ist in der besonderen Persistenz und Akkumulation dieser Verbindungen im Waldboden und zusätzlich in verringerten Einträgen während der letzten Jahre aufgrund des DDT-Verbots in Österreich zu sehen. Dieses Verbot scheint sich jedenfalls in deutlich verringerten Einträgen während der letzten Jahre zu äußern. Langfristig werden damit auch die Bodengehalte sinken.

Einer jährlichen österreichischen DDX-Emission die um 0 liegen müßte, stehen zwischen 2,5 und 5 kg DDX im Blatt-/Nadelbiomassezuwachs des Kronendachs im österreichischen Wald während der Vegetationsperiode 1993 gegenüber. Die Herkunft dieser DDX-Menge dürfte auf grenzüberschreitenden Schadstofftransport oder Re-Emissionen aus belasteten Flächen zurückzuführen sein.

Tab. 3.6.5: Schätzwerte der DDX in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden des österreichischen Waldes

	DDX in kg
Waldboden Österreichs (3,878 Mio. ha)	8500 (+/-3200)
Blatt-/Nadel-Gesamtbiomasse des Kronendachs in Österreich (1993, 3,49 Mio. ha)	13 (+/-4) - 17 (+/-6)
Blatt-/Nadelbiomassezuwachs Vegetationsperiode 1993 (3,49 Mio. ha)	2,5 (+/-0,8) - 4,9 (+/-1,6)
jährliche Emission in Österreich 1993	≈0

3.6.8 Zusammenfassung DDX

Trotz des Verbots von DDT in Österreich konnten DDX in den einjährigen Fichtennadeln bei mehr als der Hälfte der Standorte nachgewiesen werden, was auf aktuelle Luftbelastungen hindeutet. Die Gehalte in den Fichtennadeln liegen zwischen „nicht nachweisbar“ und 2,38 µg/kg (Median: 0,20 µg/kg). Im Auflagehumus liegen die Gehalte jedoch mit Werten zwischen „nicht nachweisbar“ und 21,99 µg/kg (Median: 7,79) deutlich höher. Die DDX-Gehalte in diesen beiden Untersuchungsmedien setzten sich v.a. aus p,p'-DDT, p,p'-DDE und o,p'-DDT zusammen.

Lagemäßige Belastungsunterschiede wurden identifiziert. Nahezu alle Standorte, in deren Fichtennadeln DDX nachweisbar waren, liegen in der östlichen Hälfte des Bundesgebietes. Im Auflagehumus wiesen v.a. die Standorte des Mühl- und Waldviertels, aber auch jene der Standortgruppe Südostalpen signifikant höhere Gehalte auf als jene der anderen Landschaftsräume.

Aufgrund kleinerer Verhältniszahlen p,p' -DDT/ p,p' -DDE dürften die überdurchschnittliche DDX-Belastung im Auflagehumus des Mühl- und Waldviertels sowie die DDX-Konzentrationen der Standortgruppen „Nördlicher Alpenbereich“ und „Südostalpen“ auf eine weiter entfernte Herkunft oder auf ältere Anwendungen zurückzuführen sein als jene der Standortgruppe „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. Dies zeigt sich auch anhand der Ergebnisse für ein Höhenprofil. Der höchstgelegene Standort dieses Höhenprofils wies zudem auch deutlich höhere DDX-Gehalte im Auflagehumus auf als die darunterliegenden Standorte, was - wie bei anderen Schadstoffen - auf die ungünstigen Voraussetzungen hochgelegener Regionen für Schadstoffeinträge hinweist.

Es wurde gezeigt, daß die höheren p,p' -DDT/ p,p' -DDE Verhältnisse entweder auf eine näher gelegene Herkunft oder auf Anwendungen jüngerer Datums als Ursache für die DDX-Belastung im Auflagehumus zentralalpiner Standorte, hochgelegener Standorte und westlicher Standorte im Vergleich zu den jeweils anderen Standortgruppen hindeuten. Aufgrund des mehrjährigen Anwendungsverbotes kommt eine Anwendung in Österreich als Belastungsursache für den Auflagehumus nicht in Betracht, wenn die Auflagehumuskonzentration auf Anwendungen vergleichsweise jüngerer Datums zurückzuführen ist. Anhand dieses Aspekts dürfte die DDX-Belastung im Auflagehumus dieser Standortgruppen aus grenzüberschreitendem Schadstofftransport stammen. Aufgrund der Lage der Standorte erscheint es jedoch unwahrscheinlich, daß das geringere p,p' -DDT/ p,p' -DDE Verhältnis der jeweils anderen Standortgruppen ausschließlich auf eine noch größere Distanz der DDX-Belastungsherkunft zurückzuführen ist als jene der zentralalpiner Standorte, hochgelegenen Standorte und westlichen Standorte. Es ist anzunehmen, daß für deren geringeres p,p' -DDT/ p,p' -DDE Verhältnis und somit für deren DDX-Belastung im Auflagehumus auch DDT-Anwendungen, die länger zurückliegen, in Betracht zu ziehen sind. Derartige Anwendungen könnten bedingt durch die mehrjährige Umsetzungsdauer des Auflagehumus und durch den Zeitpunkt des Ausstiegs der DDT-Anwendung in Österreich im Jahre 1988 auch auf Anwendungen in Österreich zurückzuführen sein.

Anhand der Auswertungen zu fünf eingehender untersuchten Standorten sowie Massenbilanzierungen zeigt sich, daß die Masse an DDX, die im gesamten österreichischen Waldboden gespeichert ist, auch auf Anwendungen im Wald selbst zurückzuführen sein dürfte. 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.

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, die im Rahmen dieser Untersuchung erhoben wurden. In der grünen Kronenbiomasse des österreichischen 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 bzw. in den letzten Jahren deutlich abgenommen hat. 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 österreichischen Waldes während

der Vegetationsperiode 1993 enthalten war, dürfte daher in erster Linie auf grenzüberschreitenden Ferntransport zurückzuführen sein.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse die Notwendigkeit aber auch den Erfolg des DDT-Verbotes in Österreich.

3.7 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

3.7.1 Allgemeines

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) sind aus zwei oder mehreren kondensierten sechs-, teilweise auch fünfgliedrigen aromatischen Ringen aufgebaut und enthalten ausschließlich Kohlen- und Wasserstoffatome im Molekül (Abb. 3.7.1). Aus der hohen Anzahl an in Umweltproben nachweisbaren PAH wird zumeist nur eine Auswahl von Substanzen analysiert. In der vorliegenden Untersuchung wurden 18 PAH analysiert. Diese umfassen die von der US-Environmental Protection Agency (EPA) als „priority pollutants“ kategorisierten 16 PAH mit Ausnahme von Naphthalin (in Abb. 3.7.1 mit „EPA“ gekennzeichnet) sowie drei weitere PAH. Im vorliegenden Bericht werden die Summe der 15 analysierten EPA-PAH als „ Σ EPA-PAH“ und die Gesamtsumme aller analysierten PAH als „ Σ PAH“ angegeben.

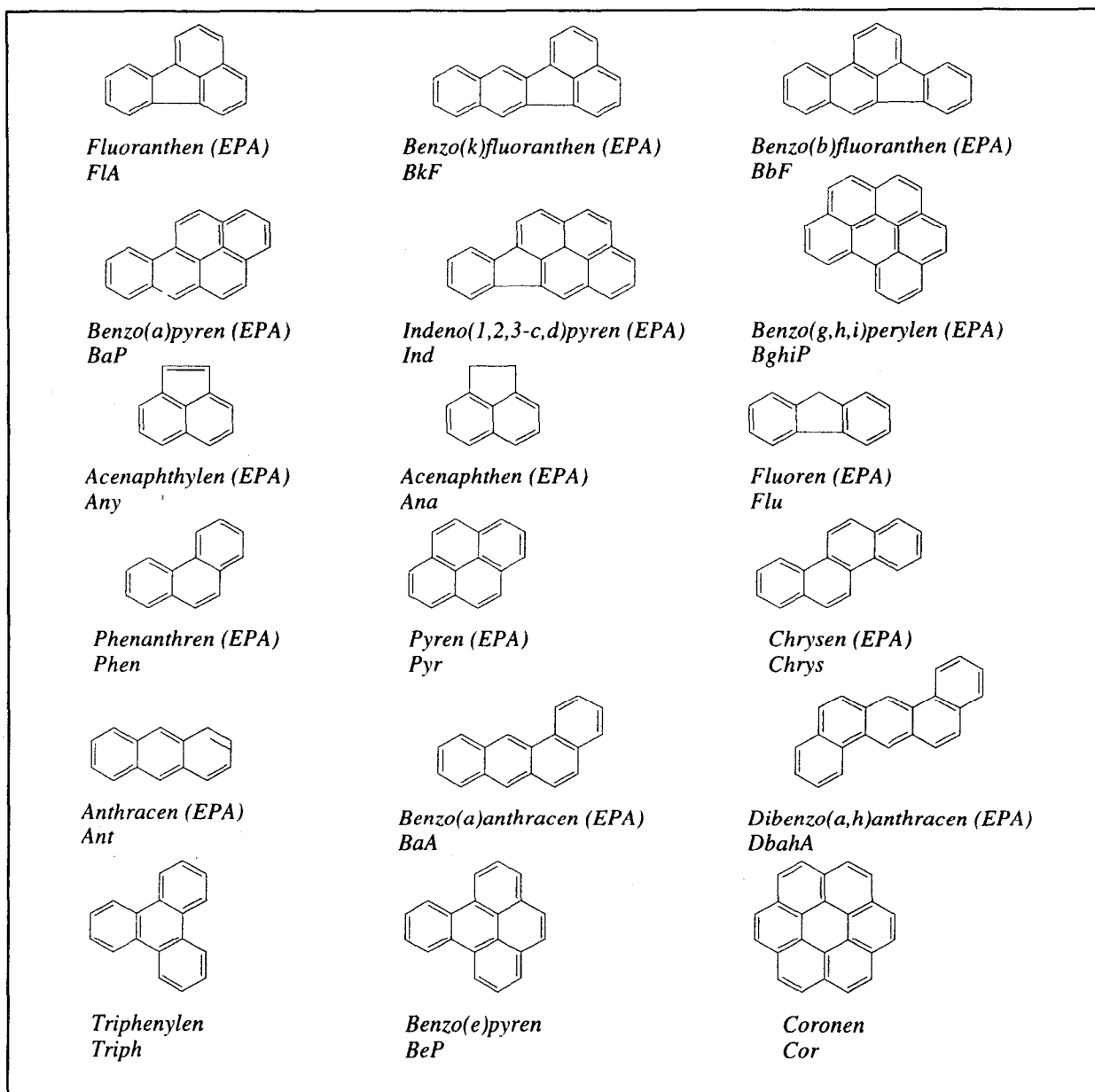


Abb. 3.7.1: Strukturformeln, Bezeichnungen und verwendete Abkürzungen der untersuchten PAH

3.7.1.1 Quellen

PAH werden überwiegend als unerwünschte Nebenprodukte bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material und bei Pyrolyseprozessen emittiert. Nach einer Abschätzung wurden 1990 in Europa 15800 t PAH als Summe der Einzelverbindungen FIA, BkF, BbF, BaP, Ind und BghiP emittiert (BERDOWSKI et al. 1997). 1994 wurden in Österreich 458 t PAH emittiert, wobei der überwiegende Anteil dieser Emissionen auf den Hausbrand zurückzuführen ist und somit vorrangig auf die Wintermonate beschränkt ist (KÖNIG et al. 1997). Neben dem Hausbrand stellen noch Heizkraftwerke, verschiedene Industriebetriebe (z.B. Gaswerke, Kokereien, Raffinerien) und der Kfz-Verkehr PAH-Emissionsquellen dar. Die PAH-Emissionen des Kfz-Verkehrs offenbaren sich an der Zunahme der PAH-Bodengehalte mit der Nähe zu Straßen (BUTLER et al. 1984, KASPEROWSKI & FRANK 1989, BENFENATI et al. 1992, MÜNCH 1992, UNGER & PRINZ 1997). Weitere Quellen, die je nach Ursache anthropogen oder natürlich sein können, stellen Vulkanaktivitäten, Waldbrände, offene Feuer, z.B. auf landwirtschaftlich genutzten Flächen, und biogene Synthesen (nur für Perylen wahrscheinlich) dar. Die Emissionen durch diese Quellen sind jedoch anhand der Emissionsbilanz in Österreich vernachlässigbar (KÖNIG et al. 1997).

Wie die anderen Substanzen dieser Untersuchung sind PAH ubiquitär - selbst in den entlegensten Regionen der Erde - nachweisbar (PACINA & OEHME 1988, JAFFREZO et al. 1994). Untersuchungen von Sedimentbohrkernen und archivierten Bodenproben auf PAH weisen daraufhin, daß die Anstiege der PAH-Konzentrationen während dieses Jahrhunderts mit der gleichzeitigen Erhöhung des Kohle- und Ölverbrauchs bzw. mit der Zunahme der Industrialisierung korrespondieren (MÜLLER et al. 1977, JONES et al. 1989a). Es gibt allerdings Hinweise, daß die PAH-Konzentrationen in der Atmosphäre in vielen Gebieten Europas in den letzten Jahren abnehmend sind, was mit geänderten Heizgewohnheiten in Zusammenhang gebracht wird (POTT 1985, JACOB et al. 1991). Ein Eintrag von PAH in terrestrische Ökosysteme findet vorrangig über den Luftpfad statt. Dieser stellt die häufigste Ursache für die in Pflanzen und Böden nachweisbaren PAH-Gehalte dar. Dazu kommt der mögliche PAH-Eintrag durch die Ausbringung von Siedlungsabfällen. Weiters sind auch in Überschwemmungsgebieten erhöhte PAH-Bodengehalte feststellbar, sodaß diesem möglichen Belastungspfad ebenfalls Bedeutung beizumessen ist (TEBAAY et al. 1993, KÖNIG et al. 1994). Dennoch stellen PAH ballungsraum-typische Schadstoffe dar, die im städtischen Bereich in höheren Konzentrationen in Umweltkompartimenten nachweisbar sind als in entlegenen Gebieten. In der Atmosphäre sind die PAH entweder an Aerosolteilchen gebunden oder sie liegen in der Gasphase vor. Der gasförmig vorliegende Anteil steigt mit der Temperatur und ist außerdem bei PAH mit wenigen Ringen und höherem Dampfdruck größer als bei schwereren PAH. Ein Eintrag von PAH in die Umwelt kann somit über partikuläre, gasförmige und nasse Deposition stattfinden. Entsprechend den höheren Emissionen stellt der Winter die Jahreszeit mit den höchsten PAH-Konzentrationen in der Atmosphäre dar (FUNCKE et al. 1982, EDWARDS 1983, LAHMANN et al. 1984, POTT 1985, HARRISON et al. 1996). Dies gilt jedoch nicht uneingeschränkt für alle PAH, da bedingt durch spezifische Quellen, physiko-chemische Eigenschaften und höhere Temperaturen die Atmosphärenkonzentrationen einzelner, flüchtiger PAH mit höherem Dampfdruck teilweise im Sommer höher sein können als im Winter (GARDNER et al. 1995, NAKAJIMA et al. 1995). Auch die PAH-Deposition ist im Winter vergleichsweise höher, wobei - wie auch bei anderen Verbindungen - der PAH-Eintrag in Waldökosysteme jenen in benachbarte Freiflächen übertrifft und jener unter Nadelwald höher als jener unter Laubwald ist (ULRICH & MATZNER 1983, MATZNER 1984, BLESSING 1996). Dieser Umstand ist u.a. für vielfach höhere PAH-Gehalte in Waldböden wie in benachbarten Freilandböden verantwortlich (WEISS & RISS 1992). LEUENBERGER et al. (1988) fanden, daß die PAH-Konzentration in der Reihenfolge Nebel>Schnee>Winterregen>Frühlingsregen>Sommerregen in diesen Medien abnimmt.

3.7.1.2 Toxikologie, Verhalten in der Umwelt

Toxikologische Bedeutung erlangten die PAH, als in Tierversuchen nachgewiesen werden konnte, daß einzelne Vertreter dieser Schadstoffgruppe karzinogen bzw. mutagen sind. Von den in der vorliegenden Untersuchung analysierten Verbindungen sind BaP, BbF, BkF, BaA, DbahA und Ind gesichert krebserzeugend (VALENTIN & KENTNER 1988). Es erscheint in diesem Zusammenhang auch erwähnenswert, daß aufgrund atmosphärischer Reaktionen eine Umwandlung bzw. ein Abbau von PAH erfolgen kann, wobei auch teilweise die Reaktionsprodukte mutagene Aktivität zeigen (PITTS et al. 1978, 1980, EDWARDS 1983, PITTS 1987, KAGAN et al. 1990, SASAKI et al. 1995). Es gibt bisher nahezu keine Anhaltspunkte, inwiefern erhöhte PAH-Gehalte ökosystemare Gefüge beeinflussen können. Mittlerweile konnte eindrucksvoll belegt werden, daß PAH auch in den Pflanzen biochemische Reaktionen hervorrufen können, die zu Veränderungen im molekularen Bereich der Pflanzen führen. So konnten abnorme, hypermodifizierte Nucleotide („Addukte“) in der DNA von verschiedenen Pflanzen sowie Veränderungen der Pflanzenentwicklung bei BaP-Belastung nachgewiesen werden (RETHNER et al. 1990, WEBER-LOTFI et al. 1992, DIETRICH et al. 1993, ARNOLD et al. 1998). Derartige molekulare Veränderungen gelten als charakteristisch für die Karzinogenese oder Mutagenese in tierischen Zellen, wurden aber beispielsweise auch in erhöhtem Ausmaß in geschädigten Fichten nachgewiesen (DIETRICH et al. 1993). Ein weiterer beobachteter Effekt erhöhter Belastung mit PAH ist die Verringerung der Keimung von Samen verschiedener Pflanzen (KUMMEROVA et al. 1996). Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, daß PAH bei erhöhten Konzentrationen in verschiedene Stadien der Pflanzenentwicklung eingreifen können. Diesem Umstand wurde in der bisherigen Forschung zu den Wirkungen von PAH viel zu wenig Stellenwert eingeräumt. Dazu kommen die oben dargestellten Effekte auf tierische Organismen, sodaß vorstellbar ist, daß PAH-Belastungen auch auf vielfältige Art und Weise in die Entwicklung und den Aufbau von Ökosystemen eingreifen können. Diesbezüglich besteht allerdings ebenfalls noch erhöhter Forschungsbedarf.

Die physiko-chemischen Eigenschaften der PAH schwanken abhängig von Molekulargewicht und -struktur der einzelnen Substanzen in einem weiten Bereich. Hochmolekulare oder fettlöslichere PAH weisen in der Umwelt eine stärkere Tendenz zur Akkumulation auf als niedermolekulare oder wasserlöslichere PAH, die flüchtiger, leichter auswaschbar und besser mikrobiell abbaubar sind. Generell sind PAH jedoch ausgeprägt fettlöslich und hydrophob. Daraus resultiert eine Anreicherung in fetthaltigen Strukturen, eine starke Bindung durch die organische Substanz im Boden, somit eine bevorzugte Anreicherung in den obersten Bodenhorizonten und eine geringe Verlagerbarkeit. Auch diese Eigenschaften sind bei hochmolekularen oder geringer wasserlöslichen PAH vergleichsweise ausgeprägter, sodaß sich diese im Boden bevorzugter anreichern (JONES et al. 1989b, HARTMANN 1995, PICHLER et al. 1996). Aus dem Dargestellten ergibt sich, daß der Boden eine bedeutende Senke für PAH darstellt (WILD & JONES 1995, BLESSING 1996). Vom L- zum H-Horizont des Auflagehumus nehmen die PAH-Konzentrationen zumeist zu und mit zunehmender Mineralbodentiefe wiederum ab (MATZNER et al. 1981, HEMBROCK-HEGER & KÖNIG 1990, WEISS & RISS 1992, TEBAAY et al. 1993, HARTMANN 1995, VAN BRUMMELEN et al. 1996). Im Boden selbst können - abhängig und eingeschränkt von substanzbedingten, physiko-chemischen Eigenschaften und Bodeneigenschaften - eine Verlagerung über das Sickerwasser und die darin gelöste organische Substanz sowie ein mikrobieller Abbau erfolgen und für eine Abnahme der PAH-Gehalte mit der Zeit verantwortlich sein (SIMS & OVERCASH 1983, RABER & KÖGEL-KNABNER 1995, SCHULZ 1995, THIELE & BRÜMMER 1995; PICHLER et al. 1996).

Eine Pflanzenaufnahme von PAH aus dem Boden konnte - bei erhöhten Gehalten - vereinzelt nachgewiesen werden (EDWARDS 1983, FRITZ 1983). Die überwiegenden Befunde deuten jedoch daraufhin, daß dieser Aufnahmepfad eher vernachlässigbar ist und somit der Aufnahmepfad Luft-Pflanze die Hauptursache für die in Pflanzen nachweisbaren PAH-Gehalte darstellt (TIEFENBACHER et al. 1983, WITTE et al. 1989, HEMBROCK-HEGER &

KÖNIG 1990). Für die PAH-Pflanzenaufnahme aus der Atmosphäre kann - in Abhängigkeit von substanz- und temperaturbedingten Unterschieden der Gasphasen/Partikel-Verteilung - die Gasphasenkonzentration oder die Partikelkonzentration verantwortlich sein. Tendenziell ist v.a. der PAH-Aufnahmepfad aus der Gasphase gegenüber jenem aus der Partikelphase dominierend. Dies gilt um so mehr, je flüchtiger die Substanz ist (SIMONICH & HITES 1994, NAKAJIMA et al. 1995).

3.7.2 Gehalte in den Fichtennadeln

Die Gehalte der 15 analysierten EPA-PAH im 1. Nadeljahrgang liegen zwischen 27,7 und 412,0 µg/kg (Median 48,0 µg/kg, Tab. 3.7.1). Die Summen aller 18 untersuchten PAH in den Fichtennadeln unterscheiden sich nur unwesentlich dazu (Tab. 3.7.2). Aufgrund des Mangels an vergleichbaren Untersuchungen war es kaum möglich Literaturdaten zu finden, um eine Einordnung der in der vorliegenden Untersuchung nachgewiesenen Nadelgehalte zu ermöglichen. Ergebnisse aus Baden-Württemberg umfassen die Summe von neun PAH im 1. Nadeljahrgang von Fichten. Zu Vergleichszwecken wurde daher für die österreichischen Hintergrundstandorte ebenfalls die Summe dieser neun PAH berechnet. Die Mediane der Gehalte im 1. Nadeljahrgang von Hintergrundgebieten Österreichs und Baden-Württembergs sind nahezu gleich. Die Maximalwerte der österreichischen Hintergrundstandorte erreichen allerdings bereits Größenordnungen, wie sie von Ballungsräumen Baden-Württembergs berichtet werden. Größenordnungsmäßig ähnliche Gehalte bzw. höhere Gehalte werden von einem Hintergrundstandort bzw. straßennahen Standort in Schleswig-Holstein berichtet. Diese Gehalte sind allerdings aufgrund der Probenahme im Jänner durch die winterliche Heizperiode beeinflusst und repräsentieren zudem die Summe aller 16 EPA-PAH (Tab. 3.7.1). In einer Industrieregion Schwedens liegen die Gehalte für einzelne PAH, die allerdings im 1. Nadeljahrgang von Kiefern bestimmt wurden, ebenfalls in ähnlicher Höhe wie jene der österreichischen Hintergrundstandorte (THOMAS et al. 1984). Insgesamt weisen diese Vergleiche darauf hin, daß - ähnlich wie bei den PCDD/F - auch in emittententfernen Gebieten Österreichs ballungsraum-typische PAH-Gehalte nachzuweisen sind, was die Bedeutung des Ferntransports für die Belastung mit PAH unterstreicht.

Tab. 3.7.1: PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

	Median n=23	Bereich n=23	Mittelwert n=23	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum, emittentennah (Literatur)
Σ EPA-PAH ¹ (µg/kg)	48,0	27,7-412,0	85,8	315 ⁶	772 ⁵
Σ von 9 PAH ² (µg/kg)	27,3	15,3-261,0	50,4	24 (18-77) ³	239 (146-621) ⁴

¹ Summe der 16 „priority pollutant“-PAH der EPA ohne Naphthalin

² Summe von BaA, BbF, BkF, BghiP, BaP, Chrys, DbahA, FIA, Ind

³ Baden-Württemberg, Klonfichten auf Freiflächen, Median bzw. Bereich (n=30), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993c)

⁴ Baden-Württemberg, Median bzw. Bereich (n=12), LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993c)

⁵ 14 m neben Bundesstraße (Schleswig-Holstein), Probenahme Jänner, Summe aller 16 EPA-PAH, n=1, PREUSS & KLÄSCHEN. (1994)

⁶ 300 m Abstand zur nächsten Straße (Schleswig-Holstein), Probenahme Jänner, Summe aller 16 EPA-PAH, n=1, PREUSS & KLÄSCHEN (1994)

Anhand der regionalen Belastungsverteilung in Abbildung 3.7.2 ist erkennbar, daß auffällig erhöhte Gehalte in den Nadeln in erster Linie bei Standorten im Mühl- und Waldviertel, aber auch bei Standort 8 im Alpenvorland auftreten, der auch bei den PCDD/F deutlich erhöhte Gehalte aufwies (vgl. Kap. 3.1.2). Der statistische Mehrgruppenvergleich zeigt jedoch, daß

zwischen den Nadelgehalten der Großlandschaftsräume „Mühl- und Waldviertel“, „nördlicher Alpenbereich“, „Zentralalpen“ und „Südostalpen“ keine signifikant unterschiedliche Belastungssituation absicherbar ist. Der Zwei-Gruppen-Vergleich zeigt, daß die Nadelgehalte der Region „Mühl- und Waldviertel“ jeweils signifikant höher sind als jene der Regionen „Zentralalpen“ und „Südostalpen“ (Abb. 3.7.3). Zwischen den Gruppen östliches Bundesgebiet und westliches Bundesgebiet sowie zwischen den Gruppen der Standorte nördlich der Zentralalpen und südliches Bundesgebiet konnten keine statistisch absicherbaren Unterschiede hinsichtlich der PAH-Gehalte in den Fichtennadeln identifiziert werden. Die Gruppe von Standorten unter 1000 m Seehöhe wies signifikant höhere PAH-Gehalte in den Fichtennadeln auf als die Gruppe von Standorten über 1000 m Seehöhe (Abb. 3.7.4). Da auch der tiefstgelegene Standort des Höhenprofils die vergleichsweise höheren PAH-Gehalte aufweist, scheinen tatsächlich seehöhenbedingte Unterschiede der PAH-Gehalte in den Fichtennadeln vorzuliegen (vgl. Kap. 3.7.5.1).

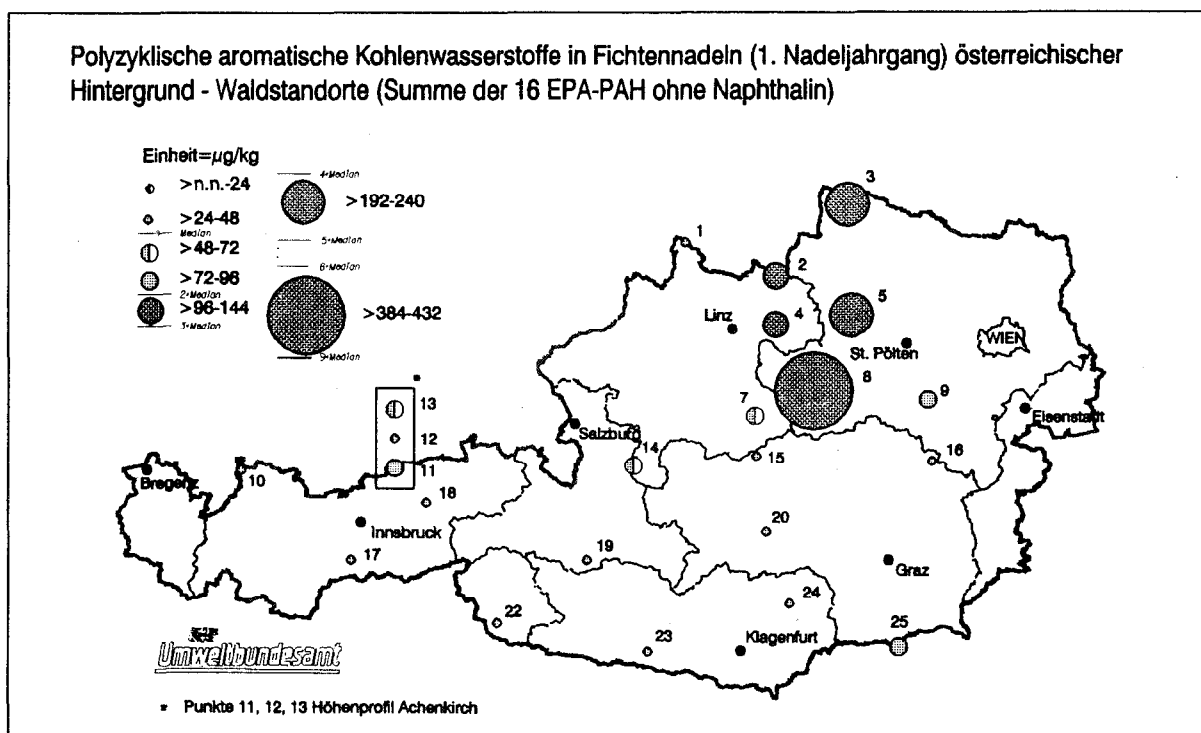


Abb. 3.7.2

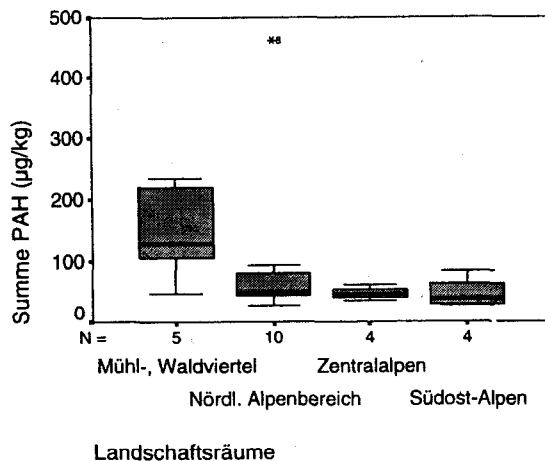


Abb. 3.7.3: Boxplots der Summe PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der einzelnen Landschaftsräume

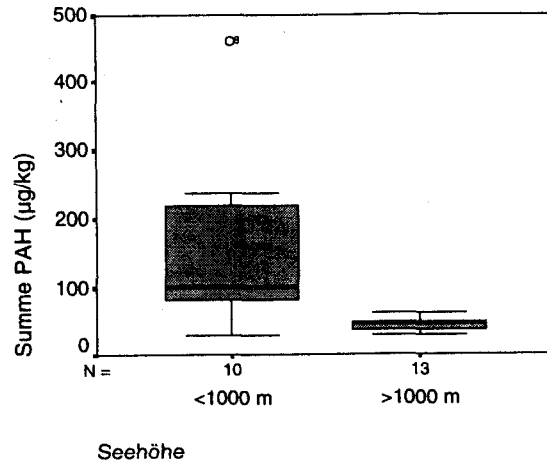
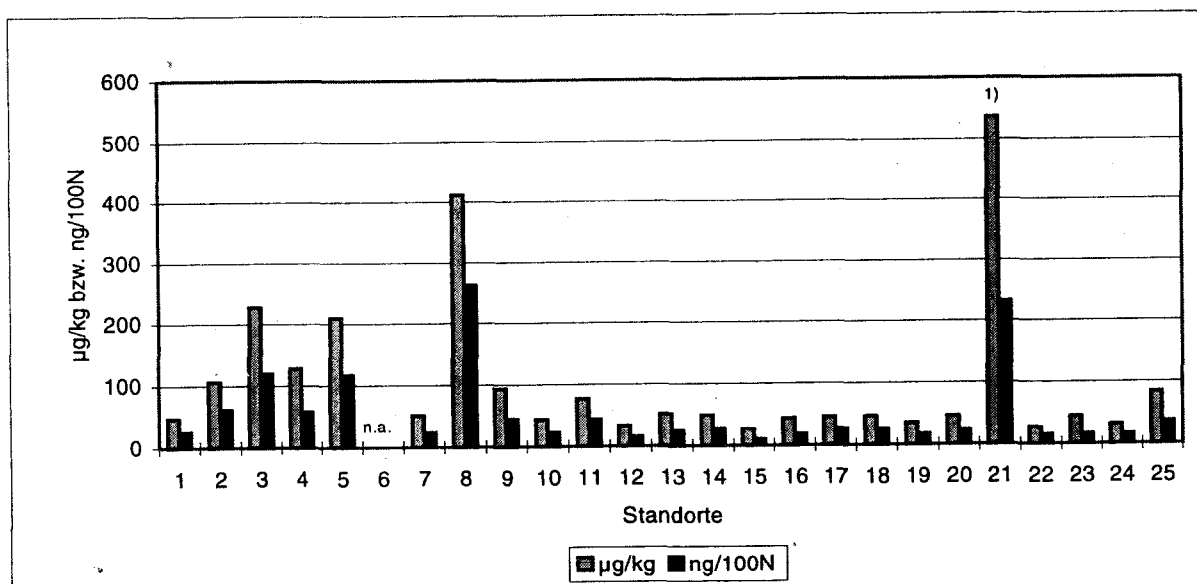


Abb. 3.7.4: Boxplots der Summe PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) von Standorten unter und über 1000 m Seehöhe

Die PAH-Konzentrationen angegeben in $\mu\text{g/kg}$ und $\text{ng}/100\text{N}$ zeigen die nahezu vollständig gleichen Belastungsunterschiede zwischen den einzelnen Standorten (Abb. 3.7.5, vgl. Kap. 2.5.1). Bemerkenswert ist - wie bei anderen Schadstoffen - der auffallend erhöhte PAH-Gehalt in den Fichtennadeln des Standorts 21, die zwei Monate später als jene der anderen Standorte beprobt wurden und somit nicht mit den anderen Standorten vergleichbar sind (Abb. 3.7.5, Tab. 3.7.2). Zumal die Auflagehumusgehalte dieses Standorts nicht auffällig sind und PAH hausbrandtypische Schadstoffe darstellen, dürfte der Einfluß der winterlichen Heizperiode für das Zustandekommen dieses Ergebnisses mitverantwortlich sein.



¹⁾ Die Fichtennadeln des Standorts 21 wurden 2 Monate später als jene der anderen geworben. Die Fichtennadeln dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen vergleichbar. (vgl. Kap. 2.2)

Abb. 3.7.5: Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) im 1. Nadeljahrgang

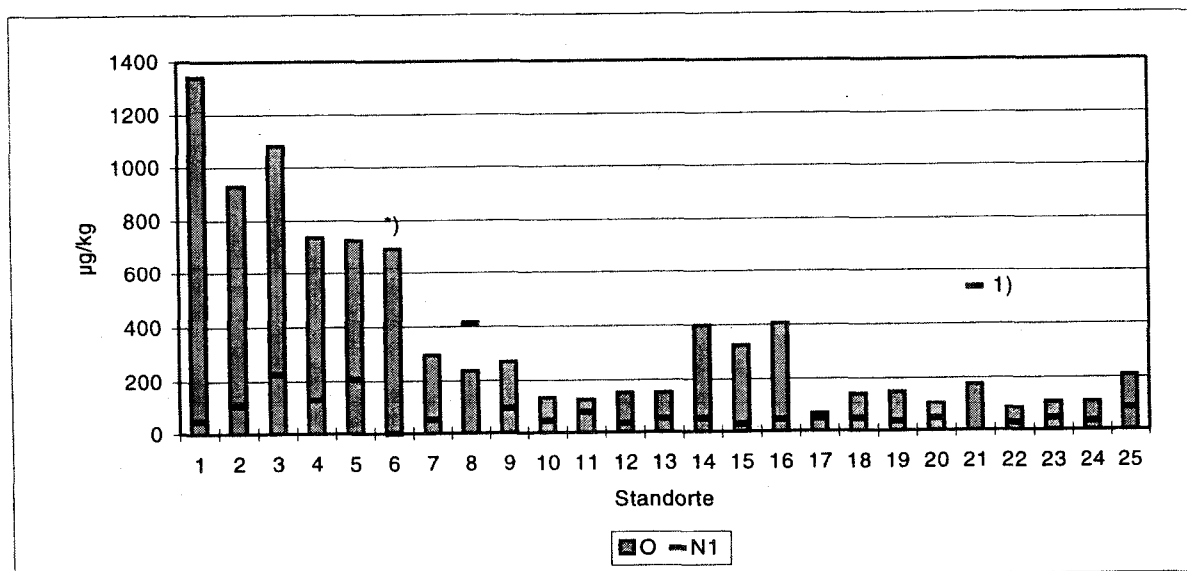
Tab. 3.7.2: PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in $\mu\text{g/kg}$ und pro 100 Nadeln ($\text{ng}/100\text{N}$) sowie 100-Nadelgewicht und Wachstumsgehalt der Fichtennadeln

Standort	Any	Ana	Flu	Phen	Ant	FIA	Pyr	Triph	BaA	Chrys	BeP	BbF	BkF	BaP	DbahA	BghiP	Ind	Cor	Summe PAH	Summe EPA-PAH	Summe PAH	100-Nadelgewicht	Wachstumsgehalt
																						g	g/kg
1	n.n.	n.n.	10,5	n.n.	1,9	15,9	8,3	n.n.	n.n.	5,3	n.n.	2,5	<1,8	<1,9	n.n.	n.n.	<4,1	n.n.	48	48	26	0,54	18,2
2	n.n.	n.n.	11,6	44,6	2,1	22,5	11,4	n.n.	n.n.	7,8	n.n.	3,1	<1,8	<1,9	n.n.	n.n.	<4,1	n.n.	107	107	62	0,58	19,9
3	n.n.	n.n.	21,4	n.n.	4,3	62,2	42,2	n.n.	7,7	25,9	<19,4	17,8	7,7	10,0	n.n.	9,0	18,2	n.n.	235	226	125	0,53	20,9
4	n.n.	n.n.	23,5	n.n.	4,3	48,8	28,6	n.n.	<5,4	10,9	n.n.	4,2	1,9	2,2	n.n.	n.n.	<4,1	n.n.	129	129	59	0,46	19,9
5	n.n.	n.n.	17,0	n.n.	3,7	57,3	39,1	n.n.	9,2	26,1	<19,4	16,3	7,0	8,0	<3,5	8,3	15,2	n.n.	218	209	122	0,56	23,4
6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,40	21,4
7	n.n.	n.n.	<6,7	24,4	1,7	11,8	7,5	n.n.	n.n.	2,3	n.n.	<2,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	52	52	24	0,46	19,0
8	n.n.	n.n.	21,6	73,4	5,3	71,2	50,7	12,6	11,0	45,0	37,3	39,4	18,0	20,6	<3,5	13,8	40,4	n.n.	462	412	296	0,64	21,9
9	n.n.	n.n.	15,4	n.n.	2,7	29,9	15,7	n.n.	<5,4	8,3	n.n.	5,2	1,8	2,7	n.n.	6,2	3,9	n.n.	94	94	45	0,48	24,1
10	n.n.	n.n.	9,0	n.n.	2,2	17,5	10,0	n.n.	n.n.	6,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	45	45	23	0,51	24,9
11	n.n.	n.n.	7,7	39,4	2,2	12,1	9,1	4,5	n.n.	5,6	n.n.	n.n.	n.n.	<1,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	82	77	47	0,58	19,0
12	n.n.	n.n.	9,0	n.n.	1,8	12,1	7,0	n.n.	n.n.	3,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	34	34	16	0,47	24,3
13	n.n.	n.n.	11,2	n.n.	2,6	17,5	9,8	8,5	n.n.	7,3	n.n.	3,2	n.n.	<1,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	61	52	29	0,47	25,9
14	n.n.	n.n.	10,0	n.n.	2,4	18,3	9,8	n.n.	n.n.	5,8	n.n.	<2,6	n.n.	<1,9	n.n.	n.n.	<4,1	n.n.	50	50	29	0,58	25,3
15	n.n.	n.n.	<6,7	n.n.	1,8	12,2	6,5	n.n.	n.n.	4,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	28	28	10	0,37	26,5
16	n.n.	n.n.	9,3	n.n.	1,8	16,3	8,4	n.n.	n.n.	6,7	n.n.	<2,6	n.n.	<1,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	45	45	18	0,41	22,1
17	n.n.	n.n.	8,7	n.n.	2,2	14,1	7,5	15,8	<5,4	9,7	n.n.	<2,6	n.n.	<1,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	62	47	37	0,60	18,9
18	n.n.	n.n.	8,6	n.n.	2,3	19,3	8,4	n.n.	n.n.	6,0	n.n.	n.n.	n.n.	<1,9	n.n.	n.n.	<4,1	n.n.	47	47	27	0,57	28,1
19	n.n.	n.n.	7,6	n.n.	2,6	13,5	8,2	n.n.	n.n.	3,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	36	36	17	0,48	23,1
20	n.n.	n.n.	8,9	n.n.	1,1	15,8	10,0	n.n.	n.n.	3,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5,8	<4,1	n.n.	47	47	24	0,52	29,7
(21) ¹	n.n.	n.n.	34,1	161,0	9,7	153,0	107,0	n.n.	<5,4	38,4	n.n.	8,9	4,2	4,4	n.n.	6,9	7,0	<7,3	540	537	232	0,43	22,2
22	n.n.	n.n.	<6,7	n.n.	0,8	10,4	<6,5	n.n.	n.n.	2,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6,6	<4,1	n.n.	28	28	15	0,54	19,0
23	n.n.	n.n.	7,1	n.n.	1,4	17,1	10,1	n.n.	n.n.	3,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5,8	n.n.	n.n.	45	45	16	0,35	32,9
24	n.n.	n.n.	6,4	n.n.	1,4	11,7	<6,5	n.n.	n.n.	2,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5,6	<4,1	n.n.	32	32	16	0,49	22,8
25	n.n.	n.n.	13,2	n.n.	1,9	25,5	16,8	n.n.	n.n.	9,5	n.n.	3,3	<1,8	<1,9	n.n.	6,5	5,9	n.n.	84	84	37	0,44	25,0
Median	n.n.	n.n.	9,0	n.n.	2,2	17,1	9,8	n.n.	n.n.	6,0	n.n.	<2,6	n.n.	<1,9	n.n.	n.n.	<4,1	n.n.	50	48	27		
Mittelw.																			90	86	49		

¹ Die Fichtennadeln dieses Standorts wurden 2 Monate später als jene der anderen gewonnen. Die Ergebnisse dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen Standorte vergleichbar und wurden aus diesem Grund auch bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt. (vgl. Kap. 2.2)

3.7.3 Gehalte im Auflagehumus, Gegenüberstellung zu den Nadelgehalten

Mit Ausnahme der Standorte 21 und 8, auf deren Besonderheiten hinsichtlich der PAH-Nadelgehalte bereits in Kapitel 3.7.2 hingewiesen wurde, liegen die Gehalte im Auflagehumus generell deutlich höher als im 1. Nadeljahrgang (Abb. 3.7.6). Aufgrund der Persistenz der Verbindungen sowie der Indikationsunterschiede der beiden Untersuchungsmedien entspricht dieses Ergebnis durchaus den Erwartungen. Im nachfolgenden Kapitel 3.7.4 wird zudem gezeigt, daß zwischen den beiden Untersuchungsmedien auch deutliche Unterschiede bezüglich der substanzmäßigen Zusammensetzung der PAH-Konzentrationen bestehen.



¹⁾ Die Fichtennadeln dieses Standortes wurden 2 Monate später als jene der anderen geworben. Die Fichtennadeln dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen vergleichbar (vgl. Kap. 2.2)

²⁾ Die Fichtennadeln dieses Standorts wurden nicht analysiert

Abb. 3.7.6: Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)

Die Auflagehumusgehalte für die Summe der 15 analysierten EPA-PAH liegen zwischen 68 und 1342 µg/kg (Median 210 µg/kg, Tab. 3.7.3). Geringfügig höher sind die Summengehalte aller 18 analysierten PAH (Tab. 3.7.4). Auch für den Auflagehumus war es schwierig, PAH-Ergebnisse aus vergleichbaren Untersuchungen zu finden. Die Analyse unterschiedlicher PAHs und daraus resultierende andere PAH-Summen, abweichende Nachweisgrenzen für die Einzelsubstanzen und unterschiedliche analytische Verfahren können besonders bei den PAH zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, weshalb ein Vergleich mit Literaturdaten problematisch sein kann. Eine gesichert vergleichbare Untersuchung aus dem Raum Linz ergab erwartungsgemäß höhere Gehalte im Vergleich zu den österreichischen Hintergrundstandorten. Auch Ergebnisse aus Bayern zu den Auflagehumusgehalten von BaP, das häufig als PAH-Leitsubstanz angesehen wird, erbrachten besonders hinsichtlich der Maximalwerte höhere Gehalte als jene der österreichischen Hintergrundstandorte (Tab. 3.7.3). Es gilt hier allerdings zu berücksichtigen, daß die Werte aus Bayern den Auflagehumus ohne Streuschicht repräsentieren. Da sich v.a. höhermolekulare PAH mit zunehmender Auflagehumushorizonttiefe anreichern, bedeutet eine Analyse des Auflagehumus ohne Streu eine Aufkonzentration gegenüber der Analyse des gesamten Auflagehumus (MATZNER et al. 1981, TEBAAY et al. 1993, PREUSS & KLÄSCHEN 1994, HARTMANN 1995, VAN BRUMMELEN et al. 1996, WILCKE et al. 1996). Anhand eines groben Vergleichs mit PAH-Gehalten im Auflagehumus, wie sie von den zuletzt genannten Autoren für die einzelnen Auflagehumushorizonte von einigen emittentennahen und -fernen Waldgebieten vorliegen, dürften die österreichischen Hintergrund-Standorte vergleichsweise geringer belastet sein. In landwirt-

schaftlichen Böden Oberösterreichs wurde als Median 15 µg/kg (Bereich: n.n.-2349 µg/kg) von der Leitsubstanz BaP, in landwirtschaftlichen Böden der Steiermark anhand bisheriger Erhebungen im Mittel 11,7 µg/kg (Bereich: n.n.-382 µg/kg) von der Leitsubstanz BaP nachgewiesen (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993, AMT DER STEIERMÄRKISCHEN LANDESREGIERUNG 1996). Größenordnungsmäßig stimmen diese Gehalte daher gut mit den in der vorliegenden Untersuchung im Auflagehumus der Hintergrundstandorte nachgewiesenen Gehalten überein (Tab. 3.7.3).

Tab. 3.7.3: PAH im Auflagehumus österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

	Median n=25	Bereich n=25	Mittelwert n=25	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum, emittentennah (Literatur)
Σ EPA-PAH ⁷ (µg/kg)	210	68-1342	367	1400 ¹	2800 ²
BaP (µg/kg)	14,1	4,7-96,5	27,4	(58), (<5-533) ³	(11), (<5-690) ⁴ (11), (<5-6100) ⁵ 514 ⁶

¹ 10 km nördlich des industriellen Ballungsraumes Linz (n=1), WEISS & RISS (1992)

² Ballungsraum Linz-Steyregg, Prallhang zur Großindustrie (n=1), WEISS & RISS (1992)

³ Bayern, Median bzw. Bereich (n=12), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ (1993)

⁴ Bayern, Ballungsräume, Median bzw. Bereich (n=30), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ (1993)

⁵ Bayern, Verdachtsstandorte, Median bzw. Bereich (n=7), Auflagehumus ohne Streuschicht, JONECK & PRINZ (1993)

⁶ Stenungsund (Schweden), Mittelwert (n=5), THOMAS et al. 1984

⁷ Summe der 16 „priority pollutant“-PAH der EPA ohne Naphthalin

Die regionale Belastungsverteilung beim Auflagehumus weist eine gewisse Ähnlichkeit zu jener für die PAH-Nadelgehalte auf (vgl. Abb. 3.7.7 mit Abb. 3.7.2). Dieser Eindruck konnte auch durch Korrelationsanalysen abgesichert werden. Demnach stellen PAH die einzige Substanzgruppe der vorliegenden Untersuchung dar, wo schwach ausgeprägte, signifikant positive Beziehungen zwischen den Nadel- und Auflagehumusgehalten nachgewiesen werden konnten (vgl. Kap. 3.7.4.1). Die regionale Belastungsverteilung der PAH im Auflagehumus weist zudem eine große Ähnlichkeit zu den diesbezüglichen Ergebnissen für die PCDD/F auf (vgl. Kap. 3.1.3). Diese Ähnlichkeit wird in Kapitel 3.9 anhand statistischer Methoden näher beleuchtet.

Die lagemäßige Verteilung der PAH-Gehalte im Auflagehumus zeigt wiederum einen Schwerpunkt von höheren Gehalten im Mühl- und Waldviertel bzw. auch im nördlichen Alpenbereich (Abb. 3.7.7). Aufgrund vorherrschender Windrichtungen, der Siedlungs- und Betriebsdichte im Mühl- und Waldviertel, sowie der Konzentrationsverteilung zwischen den dort liegenden Standorten 1 bis 5 muß angenommen werden, daß ein Gutteil von deren PAH-Gehalten im Auflagehumus auf grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport zurückzuführen ist. Entsprechend dazu konnten signifikante Unterschiede zwischen den PAH-Auflagehumusgehalten der einzelnen Großregionen anhand des Mehrgruppenvergleichs identifiziert werden. So weist der Landschaftsraum „Mühl- und Waldviertel“ signifikant höhere PAH-Auflagehumusgehalte auf als die Regionen „Nördlicher Alpenbereich“, „Zentralalpen“ und „Südost-Alpen“. Weiters weist der „Nördliche Alpenbereich“ signifikant höhere Konzentrationen auf als die „Zentralalpen“ und „Südostalpen“ (Abb. 3.7.8). Daraus ergibt sich erwartungsgemäß, daß bei gröberer Zuordnung die Gruppe der Standorte nördlich der Zentralalpen signifikant höhere Gehalte aufweist als die Gruppe der südlicher gelegenen Standorte (Abb. 3.7.9). Alle überdurchschnittlichen Auflagehumusgehalte liegen nördlich der Zentralalpen. Bezüglich des mehrjährigen PAH-Eintrages scheinen somit die Alpen eine Barriere darzustellen, die eine weitere Verfrachtung der in Oberösterreich, Niederösterreich und benachbarten Staaten emittierten PAH unterbinden. Es zeigt sich weiters, daß die Standorte

der östlichen Bundeshälfte signifikant höhere PAH-Gehalte im Auflagehumus aufweisen als jene der westlichen Bundeshälfte (Abb. 3.7.10). Der mehrjährige PAH-Eintrag dürfte somit im Osten höher sein als im Westen des Bundesgebietes. Die PAH-Konzentrationen der Gruppe von Standorten unter 1000 m Seehöhe sind signifikant höher als die der Gruppe von Standorten über 1000 m Seehöhe (Abb. 3.7.11). Dieses Ergebnis zeigt sich anhand des untersuchten Höhenprofils nicht (vgl. Kap. 3.7.5.2). Es ist daher anzunehmen, daß der beim Gesamtkollektiv auftretende höhenbedingte PAH-Konzentrationsunterschied im Auflagehumus auf regionale Unterschiede zurückzuführen ist. Tiefer gelegene Standorte liegen aufgrund der Topographie Österreichs eher im Norden und Osten des Bundesgebietes, wo höhere Belastungen auftreten.

Die PAH-Belastungsunterschiede zwischen den einzelnen Standorten ausgedrückt in $\mu\text{g/kg}$ und g/ha unterscheiden sich, obwohl der Vorrat an Auflagehumus je Hektar als weitere Eingangsgröße dazukommt, nur unwesentlich voneinander (Abb. 3.7.12).

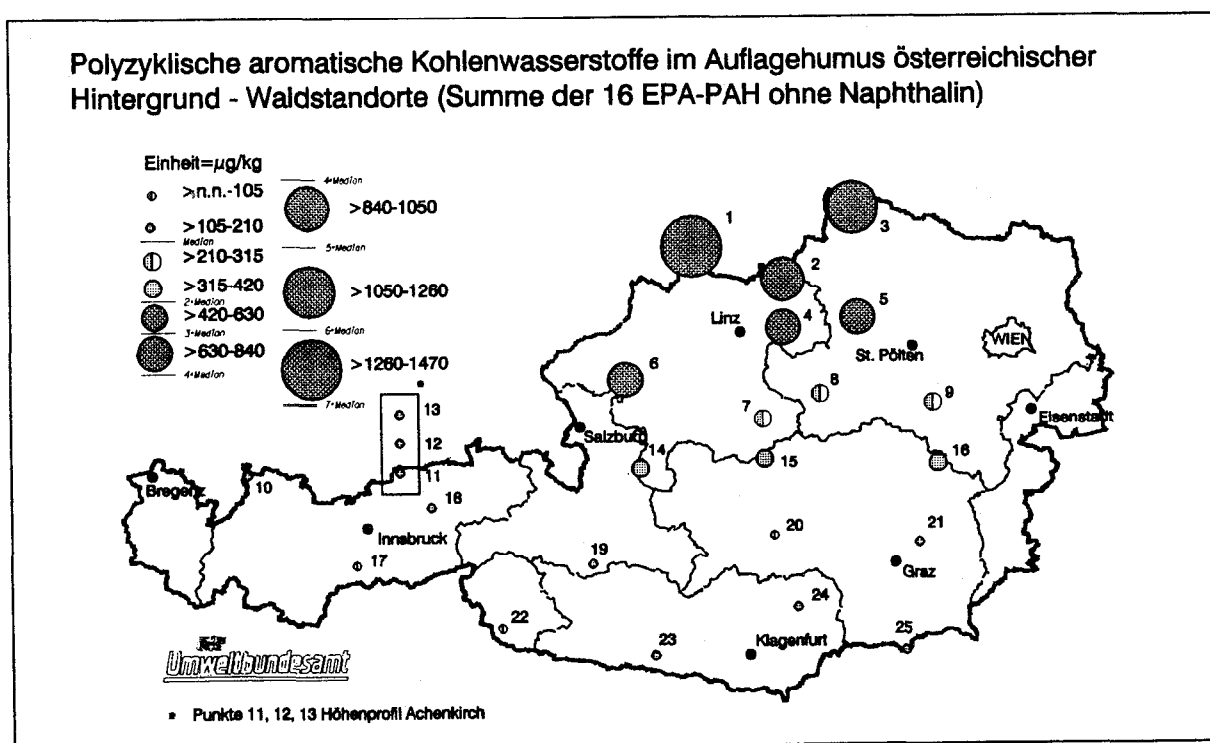


Abb. 3.7.7

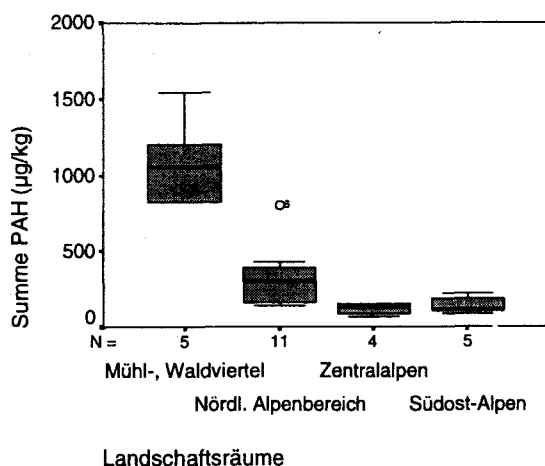


Abb. 3.7.8: Boxplots der Summe PAH im Auflagehumus der einzelnen Landschaftsräume

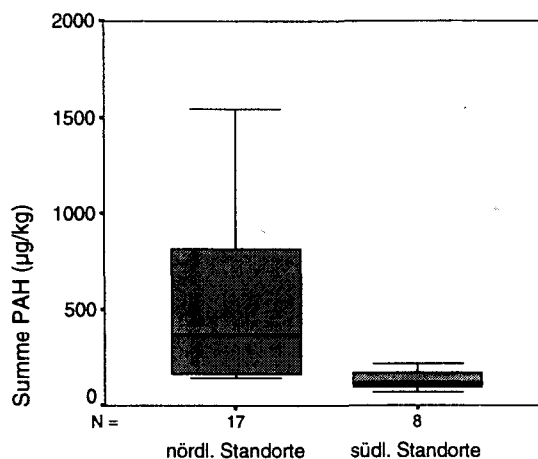


Abb. 3.7.9: Boxplots der Summe PAH im Auflagehumus nördlicher und südlicher Standorte

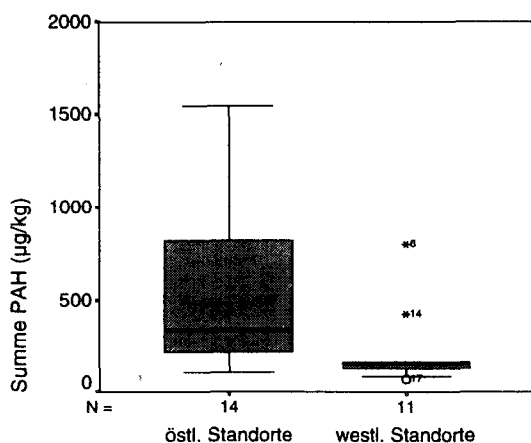


Abb. 3.7.10: Boxplots der Summe PAH im Auflagehumus östlicher und westlicher Standorte

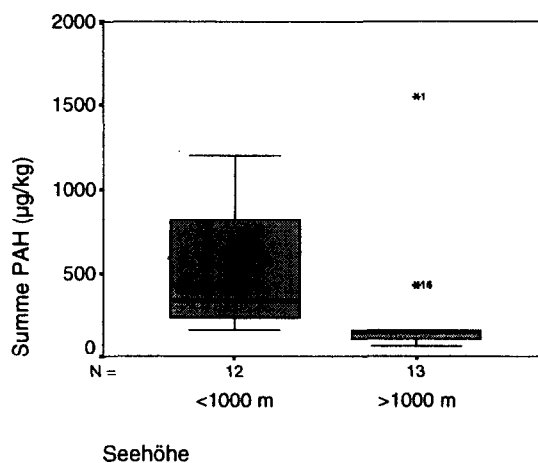


Abb. 3.7.11: Boxplots der Summe PAH im Auflagehumus von Standorten unter und über 1000 m Seehöhe

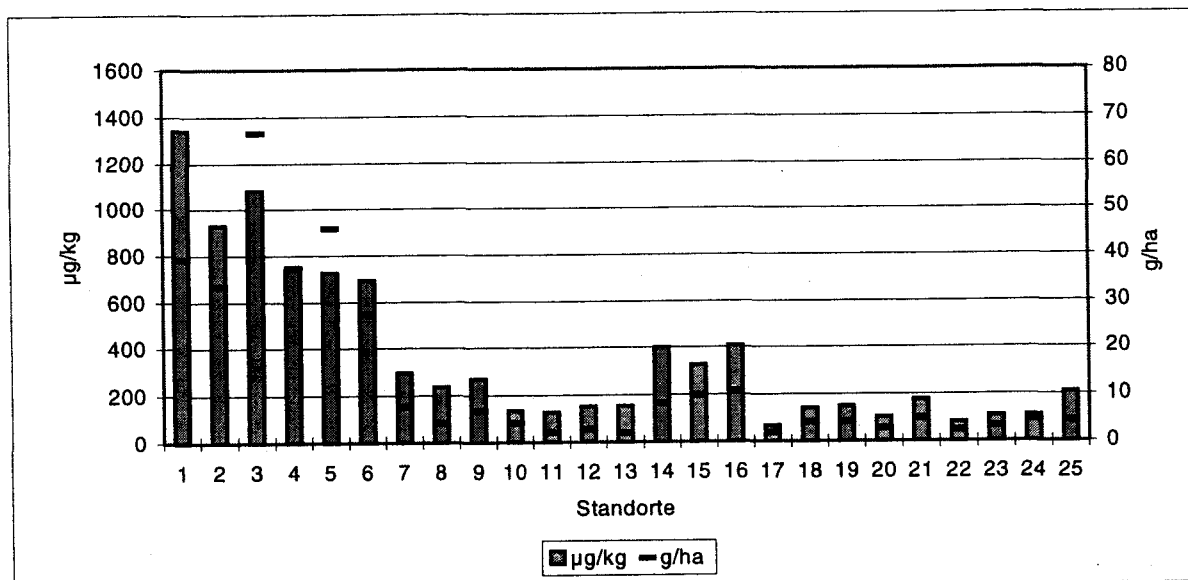


Abb. 3.7.12: Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) im Auflagehumus

Tab. 3.7.4: PAH im Auflagehumus in µg/kg und g/ha sowie Vorrat an Auflagehumus je ha

Standort	Any	Ana	Flu	Phen	Ant	FIA	Pyr	Triph	Baa	Chrys	BeP	BbF	BkF	BaP	DbahA	BghiP	Ind	Cor	Summe PAH	Summe EPA-PAH	Summe PAH	Auflagehumus
																						t/ha
																						g/ha
1	n.n.	n.n.	n.n.	78,0	6,5	204,0	125,0	15,4	140,0	121,0	135,0	201,0	75,1	96,5	16,5	85,2	193,0	53,1	1545	1342	45,2	29
2	n.n.	n.n.	<12,4	82,7	4,3	186,0	120,0	20,8	44,6	98,9	76,5	120,0	45,4	66,7	10,6	47,0	98,2	26,8	1054	930	37,9	36
3	n.n.	n.n.	<12,4	90,1	6,9	225,0	157,0	16,8	59,9	92,8	80,6	122,0	52,1	89,8	11,3	53,8	113,0	25,8	1202	1079	74,2	62
4	n.n.	n.n.	n.n.	55,5	2,7	130,0	83,2	n.n.	37,8	75,9	60,4	117,0	40,3	58,9	12,3	38,5	86,2	20,0	819	738	41,4	51
5	n.n.	n.n.	n.n.	58,3	4,1	134,0	92,8	15,7	38,0	66,0	54,9	102,0	37,5	58,7	11,0	38,4	85,6	24,6	822	726	51,9	63
6	n.n.	n.n.	n.n.	52,6	3,6	106,0	79,1	15,7	32,4	68,9	65,5	118,0	38,2	53,4	9,0	39,1	92,6	25,0	799	693	31,7	40
7	n.n.	n.n.	n.n.	26,1	1,3	42,9	26,8	n.n.	13,6	21,5	n.n.	77,5	12,2	18,7	<6,8	17,6	34,7	17,5	313	296	8,2	26
8	n.n.	n.n.	n.n.	27,3	n.n.	38,8	28,9	n.n.	11,2	19,7	n.n.	42,9	10,8	15,7	n.n.	15,6	27,2	<16,2	245	238	4,4	18
9	n.n.	n.n.	n.n.	26,5	1,1	45,0	31,5	n.n.	11,2	20,3	<40,5	50,4	12,4	18,9	<6,8	16,9	32,5	16,3	304	270	7,6	25
10	n.n.	n.n.	n.n.	17,3	<1,1	22,5	15,3	n.n.	<11,7	8,5	n.n.	30,7	5,0	8,6	n.n.	8,3	13,6	<16,2	142	135	4,4	31
11	n.n.	n.n.	n.n.	19,4	<1,1	22,5	15,0	24,8	<11,7	9,1	n.n.	18,2	5,4	8,3	n.n.	9,6	14,8	<16,2	160	128	2,6	16
12	n.n.	n.n.	n.n.	21,3	<1,1	26,1	17,2	n.n.	<11,7	11,1	n.n.	24,4	6,8	12,4	n.n.	10,3	17,7	<16,2	160	153	2,9	18
13	n.n.	n.n.	n.n.	18,9	<1,1	25,9	17,0	n.n.	13,8	10,0	n.n.	19,8	6,3	11,0	n.n.	11,8	18,5	<16,2	161	153	2,0	13
14	n.n.	n.n.	n.n.	34,8	2,4	73,3	50,1	n.n.	18,8	33,6	<40,5	64,9	19,3	32,7	<6,8	21,0	45,7	<16,2	424	400	8,7	20
15	n.n.	n.n.	n.n.	24,9	1,2	46,5	26,9	n.n.	12,4	29,2	<40,5	73,3	16,5	25,5	<6,8	18,6	48,0	19,2	363	326	11,0	30
16	n.n.	n.n.	n.n.	41,4	3,6	73,6	51,3	n.n.	23,2	34,4	<40,5	54,4	19,2	29,9	<6,8	22,4	50,2	<16,2	431	407	11,4	26
17	n.n.	n.n.	n.n.	13,4	<1,1	<20,1	<13,0	n.n.	n.n.	5,3	n.n.	16,6	<3,6	5,3	n.n.	<6,2	8,2	n.n.	68	68	1,9	28
18	n.n.	n.n.	n.n.	22,5	<1,1	28,9	19,6	n.n.	n.n.	11,0	n.n.	22,3	6,0	10,6	n.n.	7,4	13,4	<16,2	149	142	4,4	29
19	n.n.	n.n.	n.n.	23,0	<1,1	27,7	21,1	n.n.	n.n.	12,5	n.n.	22,1	6,8	11,9	n.n.	8,6	15,9	n.n.	150	150	4,2	28
20	n.n.	n.n.	n.n.	14,3	n.n.	19,1		n.n.	n.n.	7,6	n.n.	28,2	4,4	7,5	n.n.	6,6	11,0	n.n.	104	104	2,8	26
21	n.n.	n.n.	n.n.	25,9	<1,1	40,9	24,1	n.n.	<11,7	16,1	n.n.	21,9	7,5	10,1	n.n.	8,6	16,8	<16,2	185	177	5,1	28
22	n.n.	n.n.	n.n.	18,7	n.n.	19,5		n.n.	n.n.	7,0	n.n.	15,8	<3,6	4,7	n.n.	<6,2	7,6	n.n.	83	83	2,4	29
23	n.n.	n.n.	n.n.	18,8	n.n.	20,9	14,8	n.n.	n.n.	8,2	n.n.	17,2	4,4	7,3	n.n.	6,5	11,5	n.n.	110	110	3,2	30
24	n.n.	n.n.	n.n.	14,9	<1,1	22,9	13,7	n.n.	n.n.	8,4	n.n.	18,1	4,8	8,0	n.n.	6,9	12,3	n.n.	110	110	4,6	41
25	n.n.	n.n.	n.n.	28,1	<1,1	34,8	23,4	n.n.	<11,7	19,1	n.n.	42,9	9,1	14,1	n.n.	11,0	22,1	<16,2	217	210	4,5	21
Median	n.n.	n.n.	n.n.	25,9	<1,1	38,8	24,1	n.n.	11,2	19,1	n.n.	42,9	9,1	14,1	n.n.	11,8	22,1	<16,2	217	210	4,6	
Mittelw.																			405	367	15,1	

3.7.4 Ergebnisse statistischer Auswertungen und Mustervergleiche

3.7.4.1 Korrelationen

PAH stellt die einzige Schadstoffgruppe dar, wo schwach ausgeprägte, signifikant positive Korrelationen zwischen den Gehalten in den Nadeln und im Auflagehumus nachgewiesen werden konnten. Dieses Ergebnis ist auch insofern bemerkenswert als sich die PAH-Muster in diesen beiden Untersuchungsmedien deutlich unterscheiden (vgl. Kap. 3.7.4.2). Weiters ist bemerkenswert, daß zwischen den identen PAH im Auflagehumus und in den Nadeln durchwegs schwächere Korrelationen auftreten als zwischen unterschiedlichen PAH in den beiden Untersuchungsmedien. Die vergleichsweise ausgeprägteren Korrelationen zwischen den Untersuchungsmedien mit nahezu durchwegs Korrelationskoeffizienten über 0,5 wies Fluoren sowie Fluoranthren in den Nadeln mit den PAH im Auflagehumus und Pyren im Auflagehumus mit den PAH in den Nadeln auf. Berücksichtigt wurden dabei je Untersuchungsmedium nur jene PAH, die überwiegend nachweisbar waren. Zwischen den PAH-Summen in beiden Untersuchungsmedien konnten ebenfalls positive Zusammenhänge abgesichert werden, die allerdings schwächer ausgeprägt sind als jene zwischen einzelnen PAH.

3.7.4.1.1 Fichtennadeln

Zwischen den einzelnen überwiegend nachweisbaren PAH in den Fichtennadeln konnten signifikant positive Korrelationen identifiziert werden, die jedoch generell schwächer ausgeprägt sind als beim Auflagehumus. Die stärksten Korrelationen zur Summe der PAH in den Nadeln zeigen Pyren gefolgt von Chrysen und Fluoren. Diese Substanzen vermögen somit die Höhe der Gesamt-PAH-Belastung in den Nadeln am besten zu erklären.

3.7.4.1.2 Auflagehumus

Zwischen den PAH im Auflagehumus konnten durchwegs starke positive Korrelationen mit Korrelationskoeffizienten um 0,9 und darüber abgesichert werden. Besonders ausgeprägte Korrelationen zur PAH-Summe im Auflagehumus zeigen mit Koeffizienten knapp unter 1 Indenopyren, vor Benzo-k-fluoranthren, Benzo-g,h,i-perylen und Chrysen. Die Höhe der Gesamt-PAH-Belastung im Auflagehumus wird durch diese Substanzen somit am besten wiedergegeben und somit auch geringfügig besser als durch das häufig als Leitsubstanz herangezogene Benzo-a-pyren.

Aufgrund der Ergebnisse der Korrelationsanalysen ist zu erwarten, daß sich die relativen PAH-Muster im Auflagehumus kaum unterscheiden. Eine Clusteranalyse zur Identifizierung von Unterschieden bzw. Ähnlichkeiten von PAH-Mustern ist unter diesen Voraussetzungen zwecklos und wurde daher für den Auflagehumus nicht durchgeführt. Die große Ähnlichkeit zwischen PAH-Mustern im Boden steht in Einklang zu anderen Untersuchungen (vgl. WEISS et al. 1994, PICHLER et al. 1996) und bestätigt Ergebnisse, wonach emittentenspezifische PAH-Muster im Laufe des atmosphärischen Transports weitgehend auf ein „Einheitsmuster“ nivelliert werden (vgl. POTT 1985).

3.7.4.2 Clusteranalysen und Mustervergleiche

Das mittlere PAH-Muster im Auflagehumus weist generell eine Ähnlichkeit zu jenen auf, wie sie anhand der Literatur für verschiedene Böden anderer Untersuchungsgebiete nachgewiesen wurden (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993, TEEBAY et al. 1993, WEISS et al. 1994, AAMOT et al. 1995, HARTMANN 1995, PICHLER et al. 1996). Zwischen den mittleren relativen PAH-Mustern in den Fichtennadeln und im Auflagehumus treten markante Unterschiede auf. Im wesentlichen bestehen diese Unterschiede darin, daß mit Ausnahme von Phenanthren und Benzo-a-anthracen alle PAH mit vier und

weniger aromatischen Ringen zu höheren Anteilen in den Nadeln und alle PAH mit fünf und mehr Ringen zu höheren Anteilen im Auflagehumus enthalten sind (Abb. 3.7.13). Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen über die Indikationsunterschiede zwischen den beiden Untersuchungsmedien sowie den Unterschieden der einzelnen PAH aufgrund von deren physiko-chemischen Eigenschaften. Fichtennadeln akkumulieren PAH - wie auch andere schwerflüchtige organische Verbindungen - bevorzugt aus der Gasphase der Atmosphäre (SIMONICH & HITES 1994). PAH mit geringer Molekülmasse treten nahezu ausschließlich in der Gasphase auf, während hochmolekulare PAH besonders in der Partikelphase der Atmosphäre gebunden vorliegen (LEUENBERGER et al. 1988, GARDNER et al. 1995, NAKAJIMA et al. 1995, HARRISON et al. 1996, POSTER & BAKER 1996). Aus diesem Grund werden bevorzugter PAH mit weniger Ringen von den Nadeln aufgenommen während der Auflagehumusgehalt als Indikator für den Gesamteintrag besonders auch durch die partikuläre Deposition und die darin gebundene hochmolekulare PAH beeinflusst ist. Ein weiterer Grund für diesen mustermäßigen Unterschied stellt die mikrobielle Abbaubarkeit, die Verlagerbarkeit im und die Verflüchtigung aus dem Boden dar. Hochmolekulare PAH sind tendenziell schwerer biologisch abbaubar und verlagern bzw. verflüchtigen sich aufgrund der schlechteren Wasserlöslichkeit und des geringeren Dampfdruckes im Boden weniger. Dies führt dazu, daß sich bevorzugt hochmolekulare PAH im Boden anreichern (JONES et al. 1989b, MALISZEWSKA-KORDYBACH 1993, HARTMANN 1995, SCHULZ 1995, THIELE & BRÜMMER 1995, PICHLER et al. 1996).

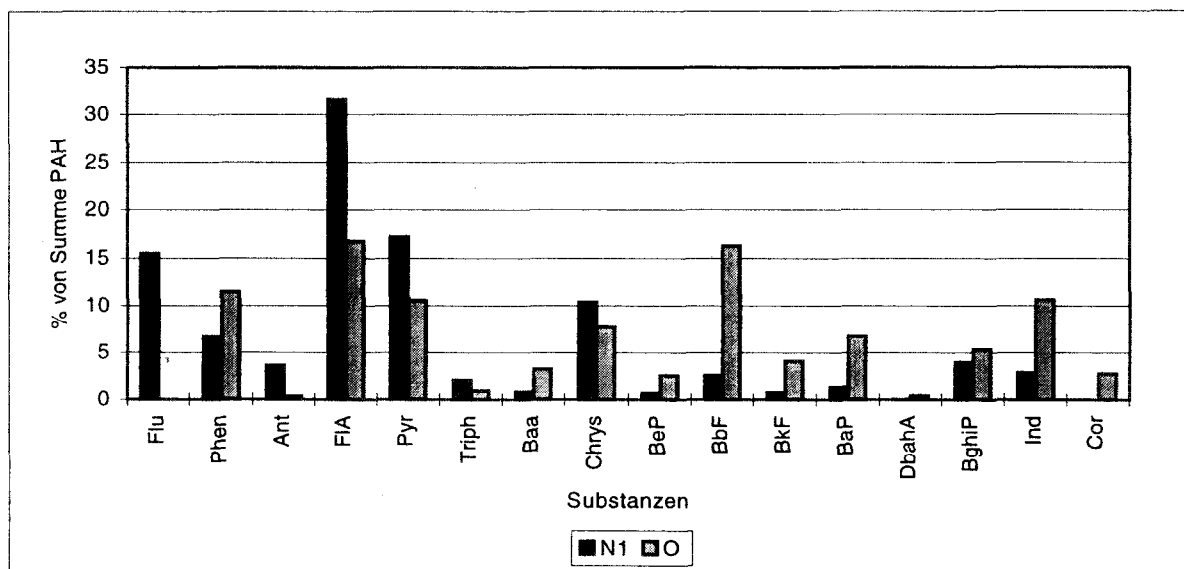


Abb. 3.7.13: Mittleres relatives PAH-Muster im 1. Nadeljahrgang (N1) und im Auflagehumus (O)

Der Zusammenhang zwischen Unterschieden im PAH-Muster von Nadeln und Auflagehumus und physikalisch-chemischen Parametern von PAH aus einer Zusammenstellung in HARTMANN (1995) ließ sich anhand von Korrelationsanalysen bestätigen. Zwischen den logarithmisch umgewandelten Verhältniszahlen zwischen mittleren Anteilen der PAH an der Gesamtkonzentration in den Nadeln über alle Standorte und den korrespondierenden mittleren Anteilen der PAH an der Gesamtkonzentration im Auflagehumus über alle Standorte und jeweils den Parametern Dampfdruck ($\log p$), n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log K_{ow}$), Verteilungskoeffizient gelöster/sorbierter Anteil ($\log K_{oc}$) und Molgewicht der einzelnen PAH wurden signifikante Korrelationen mit Korrelationskoeffizienten von durchwegs über 0,75 nachgewiesen. Dabei sind die Korrelationen dieses Verhältnisses positiv mit dem Parameter $\log p$ und negativ mit den Parametern $\log K_{ow}$, $\log K_{oc}$ und Molgewicht. Weiters

zeigte sich, daß auch zwischen den logarithmisch umgewandelten Verhältniszahlen zwischen den mittleren Konzentrationen der PAH in den Nadeln über alle Standorte und den korrespondierenden mittleren Konzentrationen der PAH im Auflagehumus über alle Standorte und den erwähnten physikalisch-chemischen Parametern signifikante Beziehungen mit Korrelationskoeffizienten um 0,8 auftreten. Daraus konnte erwartet werden, daß sich die Konzentrationsverteilung zwischen Nadeln und Auflagehumus mittels Regressionen anhand dieser physikalisch-chemischen Kenndaten für die einzelnen PAH gut beschreiben läßt.

Die Berechnung der Regressionen wurde mit dem gleichen Datensatz wie für die Korrelationsanalysen und zusätzlich mit einem modifizierten Datensatz durchgeführt. Die Ergebnisse beider Berechnungen waren weitestgehend gleich. Beim modifizierten Datensatz wurden die mittleren Verhältniszahlen der Absolutkonzentrationen nur anhand jener Fälle berechnet, wo die einzelnen PAH am jeweiligen Standort sowohl in den Nadeln als auch im Auflagehumus über den Nachweisgrenzen lagen. Da dieser Datensatz somit präzisere Ausgangsdaten beinhaltet, werden dessen Ergebnisse nachfolgend dargestellt. Wie auch bei den Korrelationsanalysen wurden die Substanzen Any, Ana und Cor nicht berücksichtigt, da sie zumindest in einem Untersuchungsmedium durchwegs unter der Nachweisgrenze lagen. Dazu kamen je Regression einzelne PAH, für die keine Kenndaten vorlagen, und BghiP, dessen Herausnahme aus dem Datensatz weiter unten diskutiert wird.

Anhand Abbildung 3.7.14 sind die Verteilungen der einzelnen PAH entlang der zugehörigen Regressionsgeraden dargestellt. Es ist ersichtlich, daß sich die Konzentrationsverteilung der einzelnen PAH zwischen 1. Nadeljahrgang und Auflagehumus mit einem hohen Maß an Bestimmtheit (siehe R_{sq}) durch die ausgewählten physiko-chemischen Parameter beschreiben läßt. Die zugehörigen Regressionsgleichungen (1) bis (4) gelten nur im Rahmen des in der vorliegenden Untersuchung gewählten Untersuchungsdesigns, u.a. daher für Hintergrundstandorte, reine Fichtenbestände und Fichtennadeln des 1. Nadeljahrganges, die im Oktober beprobt wurden (siehe Kap. 2.1 und 2.2). Weiters ist zu berücksichtigen, daß die Regressionen anhand von mittleren Konzentrationsverteilungen berechnet wurden und somit die Standorte selbst leicht abweichende Ergebnisse dazu liefern. Allerdings konnten bei allen Standorten, für die ausreichende Datensätze zur Verfügung standen, Zusammenhänge zwischen diesen Parametern in der dargestellten Form nachgewiesen werden. Von einer Darstellung der Ergebnisse einer multiplen Regression in Abhängigkeit von allen vier physiko-chemischen Parametern wurde Abstand genommen, da diese untereinander hoch korreliert sind und somit Kollinearität gegeben ist.

In ähnlicher Weise konnten HARTMANN (1995) sowie PICHLER et al. (1995) die stärkere Anreicherung fettlöslicherer PAH im Vergleich zu PAH mit geringerer Lipophilie im H-Horizont gegenüber dem L-Horizont des Auflagehumus und somit bei fortgeschrittener Humusumsetzung mit Hilfe des n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten darstellen. Es zeigt sich somit, daß Unterschiede der Anreicherung der einzelnen PAH in diesen Umweltmedien wesentlich von physikalisch-chemischen Parametern der Substanzen abhängen und mit diesen auch erklärbar sind. Von den Nadeln zum Auflagehumus findet eine bevorzugtere Anreicherung von PAH mit höherem Molekulargewicht, geringerem Dampfdruck und höheren K_{ow} - und K_{oc} -Verteilungskoeffizienten statt. Das gleiche gilt bei fortschreitender Humusumsetzung.

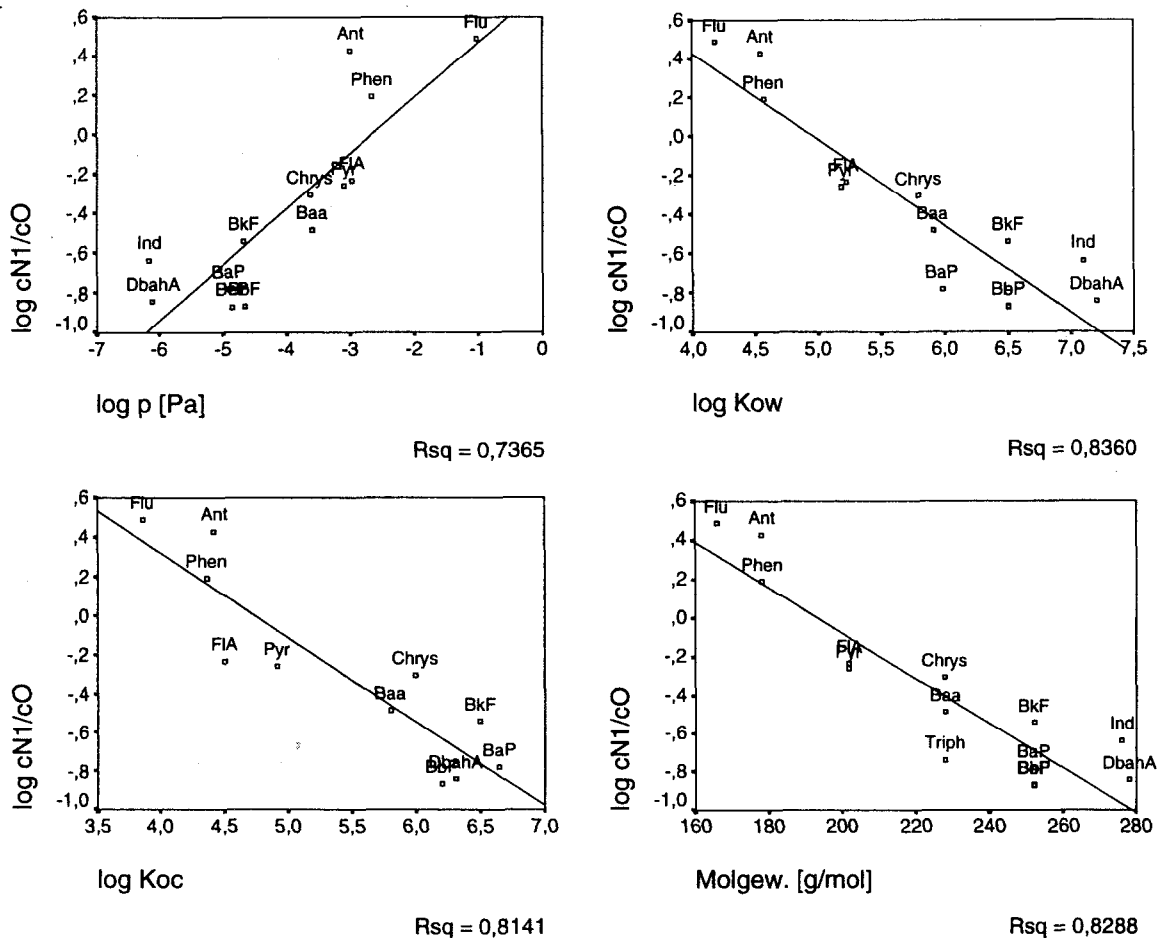


Abb. 3.7.14: Zusammenhänge zwischen den logarithmischen mittleren Konzentrationsverhältnissen im 1. Nadeljahrgang und Auflagehumus ($\log cN1/cO$) mit den Parametern Dampfdruck ($\log p$), n -Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log Kow$), Verteilungskoeffizient gelöster/sorbierter Anteil ($\log Koc$) und Molekulargewicht (Molgew.) der einzelnen PAH

$$\log(cN1_{PAHx}/cO_{PAHx}) = 0,746 + 0,280 \cdot \log p_{PAHx} \quad (1)$$

$$\log(cN1_{PAHx}/cO_{PAHx}) = 2,198 - 0,443 \cdot \log K_{OWPAHx} \quad (2)$$

$$\log(cN1_{PAHx}/cO_{PAHx}) = 2,043 - 0,431 \cdot \log K_{OCPAHx} \quad (3)$$

$$\log(cN1_{PAHx}/cO_{PAHx}) = 2,261 - 0,012 \cdot \text{Molgew}_{PAHx} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$cN1_{PAHx}$	Konzentration des PAH_x im 1. Nadeljahrgang
cO_{PAHx}	Konzentration des PAH_x im Auflagehumus
p_{PAHx}	Dampfdruck des PAH_x [Pa]
K_{OWPAHx}	n -Oktanol/Wasser-Verteilungsgleichgewicht des PAH_x
K_{OCPAHx}	Verteilungsgleichgewicht zwischen sorbierten und gelösten Anteilen des PAH_x im Boden, normiert auf org. C
Molgew_{PAHx}	Molgewicht des PAH_x [g/mol]

Es wurde bereits erwähnt, daß BghiP bei der Erstellung der Grafiken in Abbildung 3.7.14 und den Regressionsgleichungen (1) bis (4) nicht berücksichtigt wurde. Dies geschah aufgrund der Ergebnisse der Residualstatistik, die diese Substanz als einzigen Ausreißer identifizierte. In Abbildung 3.7.15 ist dies beispielhaft anhand entsprechender Regressionen wie in Abbildung 3.7.14, jedoch mit BghiP nachvollziehbar. Die Geraden liegen nahezu ident, die Bestimmtheitsmaße (R_{sq}) sind jedoch deutlich kleiner als bei den Regressionen ohne BghiP (vgl. Abb. 3.7.15 mit Abb. 3.7.14). Es ist erkennbar, daß BghiP in vergleichsweise größerer Distanz zur Regressionsgeraden liegt. Trotzdem führt auch eine Einbeziehung von BghiP in den Datensatz zu keinen Verletzungen notwendiger Voraussetzungen für die Regression. Die Ursachen dafür, daß BghiP dem erwarteten Bild am wenigsten entspricht, dürften mit zeitlichen Indikationsunterschieden der beiden Untersuchungsmedien in Verbindung stehen. BghiP wird bevorzugt durch den Kfz-Verkehr emittiert (GRIMMER et al. 1981, LAHMANN et al. 1984, CRETNEY et al. 1985, JAKLIN et al. 1988, LI & KAMENS 1993, TEBAAY et al. 1993, KHALILI et al. 1995, HARRISON et al. 1996). Bei einigen Standorten im Süden des Bundesgebietes ist dieses PAH im Muster der Nadeln mit auffälligen Anteilen vertreten, die auf vergleichsweise zu anderen Standorten stärkeren Kfz-Einfluß während der exponierten Periode hinweisen (vgl. auch Kap. 3.7.4.2.1 und Kap. 3.9). Diese stellen auch den Großteil der Standorte mit BghiP-Nachweis dar. Im Auflagehumus dieser Standorte ist der BghiP-Anteil jedoch nicht weiter auffällig. Eine unterschiedliche Belastungssituation während der repräsentierten Vegetationsperiode (Nadeln) im Vergleich zur mehrjährigen Eintragssituation (Auflagehumus) bei diesen Standorten könnte somit für das Zustandekommen des abweichenden Verhaltens von BghiP bei der Regression verantwortlich sein. Dies ist insofern wahrscheinlich, als sich bei den Standorten 3 und 5, bei denen BghiP ebenfalls in den Nadeln nachgewiesen werden konnte, dieses PAH gut in die beschriebenen Zusammenhänge zwischen Konzentrationsverhältnissen und physiko-chemischen Kennwerten einfügt und bei Standort 23, jenem südlich gelegenen Standort bei dem auch der 2. und 3. Nadeljahrgang analysiert wurde, in den älteren Nadeln im Unterschied zum 1. Nadeljahrgang keine auffälligen BghiP-Anteile nachweisbar waren (vgl. Kap. 3.7.6).

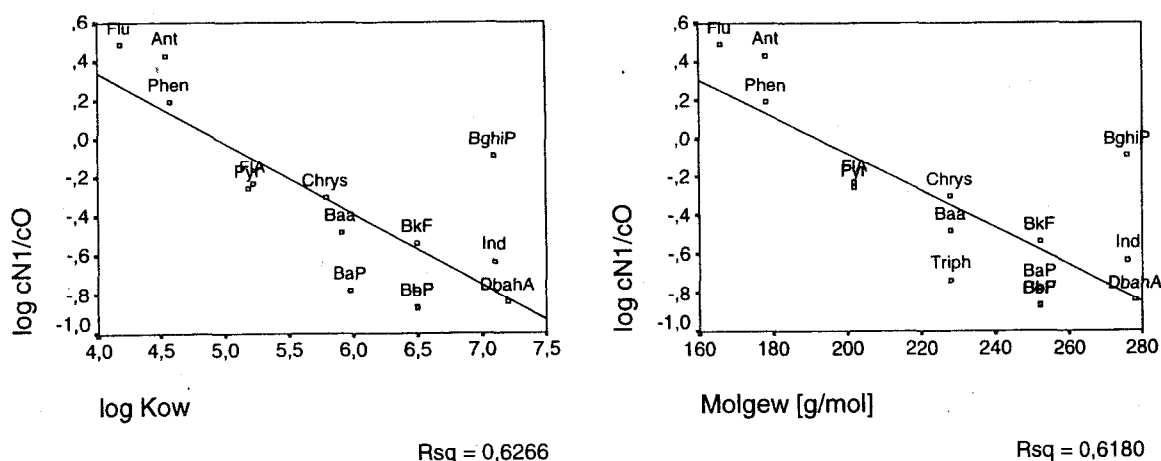


Abb. 3.7.15: Zusammenhänge zwischen den logarithmischen mittleren Konzentrationsverhältnissen im 1. Nadeljahrgang und Auflagehumus ($\log CN1/cO$) mit den Parametern n -Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log Kow$) und Molekulargewicht (Molgew) der einzelnen PAH bei zusätzlicher Einbeziehung von BghiP

3.7.4.2.1 Fichtennadeln

Aufgrund der Ergebnisse der Korrelationsanalysen wurden Clusteranalysen nur für die Fichtennadeln gerechnet. Weiters wurden nur jene PAH herangezogen für die überwiegend PAH-Werte vorlagen. Dies betraf die Verbindungen Flu, Ant, FIA, Pyr und Chrys. Zusätzlich wurden als fünf- bzw. sechsringiger Vertreter BbF bzw. BghiP miteinbezogen, die zwar nicht durchwegs nachweisbar waren, deren gegenläufige Konzentrationsverteilung zwischen den Standorten sowie deren häufig verwendete Indikatorrolle jedoch eine Einbeziehung als bedeutsam erscheinen ließ. Es ist beispielsweise auffällig, daß BghiP in einigen Standorten mit unterdurchschnittlicher PAH-Konzentration in den Nadeln nachweisbar war, in einigen Standorten mit überdurchschnittlicher Belastung jedoch nicht (vgl. Tab. 3.7.2).

Anhand des Mehrgruppenvergleichs zeigte sich, daß mit Ausnahme von Pyr alle anderen einbezogenen PAH signifikant zur Trennung in die drei separierten Gruppen beitragen. Pyr stellt auch das einzige PAH dar, das einen F-Wert über 1, und zwar in Cluster 3 aufweist. Aus diesem Grund wurden die Pyr-Anteile nicht für eine Charakterisierung der einzelnen Cluster herangezogen. Bezüglich aller anderen ausgewählten PAH sind die Cluster in sich homogen. Die anhand der in Kapitel 2.6.1 beschriebenen Kriterien erarbeitete 3-Cluster-Lösung nach dem Ward-Verfahren entspricht mit Ausnahme von vier Standorten der 3-Cluster-Lösung nach dem Average-Linkage-between-Groups-Verfahren, das eher zur Ausreißer-Separierung neigt. Die hier dargestellten Ergebnisse nach dem WARD-Verfahren stellen deshalb nur eine Variante dar, die jedoch in Anbetracht der F- und T-Werte der einzelnen Cluster eine plausible Clusterlösung darstellt.

Dies zeigt auch das Ergebnis einer Diskriminanzanalyse. Anhand der Lage der Diskriminanzwerte der einzelnen Cluster bzw. der zugehörigen Standorte in zweidimensionaler Darstellung mit Hilfe der ersten beiden Diskriminanzfunktionen ist ersichtlich, daß es keine Überschneidungsbereiche der einzelnen Cluster gibt (Abb. 3.7.16). Beide Diskriminanzfunktionen tragen signifikant zur Trennung der Gruppen bei, und bei Anwendung der Funktionen werden alle Standorte den aus der Clusteranalyse resultierenden Gruppen neuerlich zugeordnet. Dies ließ sich auch dann wiederholen, wenn einzelne Standorte zufällig aus den Clustern entfernt wurden, anschließend Diskriminanzfunktionen mit reduziertem Datensatz berechnet wurden und die entfernten Standorte mit Hilfe der resultierenden Funktionen Clustern neuerlich zugeordnet wurden. Diese Ergebnisse insgesamt zeigen, daß die ausgewählte Clusterlösung eine gute Wiedergabe der mustermäßigen Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten der einzelnen Standorte ist.

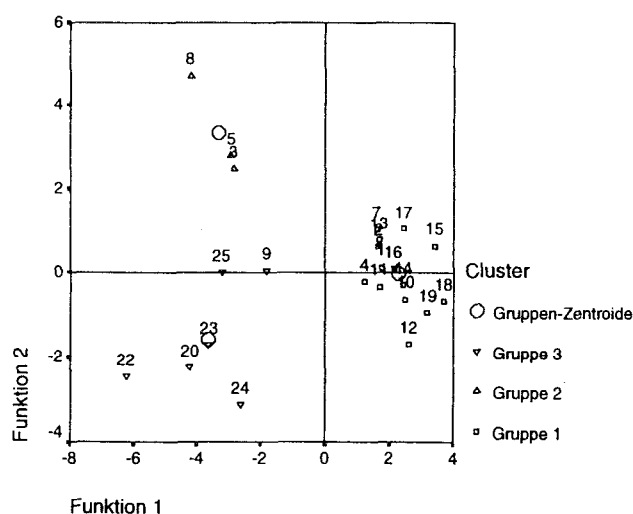


Abb. 3.7.16: Scatterplot zur Lage der Cluster von Standorten mit ähnlichem PAH-Muster in den Fichtennadeln anhand der ersten beiden Diskriminanzfunktionen

Cluster 1 beinhaltet 14 Standorte, das mittlere Muster dieses Standorts entspricht somit dem Großteil der Standorte. Deutliche Abweichungen zu dessen Muster weist Cluster 2 (3 Standorte) auf. Anhand der T-Werte ist das Muster dieses Clusters durch geringere Anteile an Flu sowie FIA und höhere Anteile an Chrys sowie BbF gekennzeichnet (Abb. 3.7.17). Erhöhte Anteile dieser PAH in den Fichtennadeln dieser Standorte weisen auf einen stärkeren Beitrag von Luftmassen für die Nadelgehalten hin, deren PAH-Belastung durch Emissionen aus der Kohleverbrennung oder -pyrolyse beeinflusst wurden (GRIMMER et al. 1981, CRETNEY et al. 1985, JAKLIN et al. 1988, HARRISON et al. 1996). Es handelt sich dabei um die Standorte 3, 5 und 8 im nordöstlichen Teil des Bundesgebietes deren PAH-Konzentration in den Nadeln signifikant höher ist als jene der beiden anderen Cluster (Abb. 3.7.18, Abb. 3.7.19). Auffällig am PAH-Muster von Cluster 3 (6 Standorte) sind die vergleichsweise geringen Anteile an Chrys und die auffällig höheren Anteile an BghiP (Abb. 3.7.17). Dies weist auf eine vergleichsweise stärkere Beeinflussung der PAH-Nadelgehalte durch Luftmassen hin, deren PAH-Belastung stärker durch Emissionen des Kfz-Verkehrs geprägt wurde (GRIMMER et al. 1981, LAHMANN et al. 1984, CRETNEY et al. 1985, JAKLIN et al. 1988, LI & KAMENS 1993, TEBAAY et al. 1993, KHALILI et al. 1995, HARRISON et al. 1996). Die Standorte des Clusters 3 liegen mit Ausnahme von Standort 9 alle im Süden des Bundesgebietes (Abb. 3.7.18). Die PAH-Konzentrationen der meisten Standorte dieses Clusters waren nicht auffällig (Abb. 3.7.19). Die Standorte 9 und 25 dieses Clusters wiesen jedoch überdurchschnittliche PAH-Gehalte auf (Abb. 3.7.2).

Es zeigt sich somit im Unterschied zum Auflagehumus, daß selbst an Standorten in großer Distanz zu Emissionsquellen Unterschiede am PAH-Muster in Fichtennadeln detektierbar sind. Aufgrund der vorliegenden Befunde aus der Literatur lassen diese Musterunterschiede unterschiedliche Gewichtungen einzelner PAH-Emittentengruppen als Ursache der Belastung in den Nadeln erkennen. Luftmassen, die stärker durch Kohleverbrennung oder -pyrolyse belastet wurden, scheinen jedenfalls für deutlich höhere PAH-Nadelgehalte verantwortlich zu sein.

Standort 21, der aufgrund der zwei Monate späteren Probenahme bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt wurde, würde bei Einbeziehung in die Clusteranalyse dem Cluster 1 zugeordnet werden.

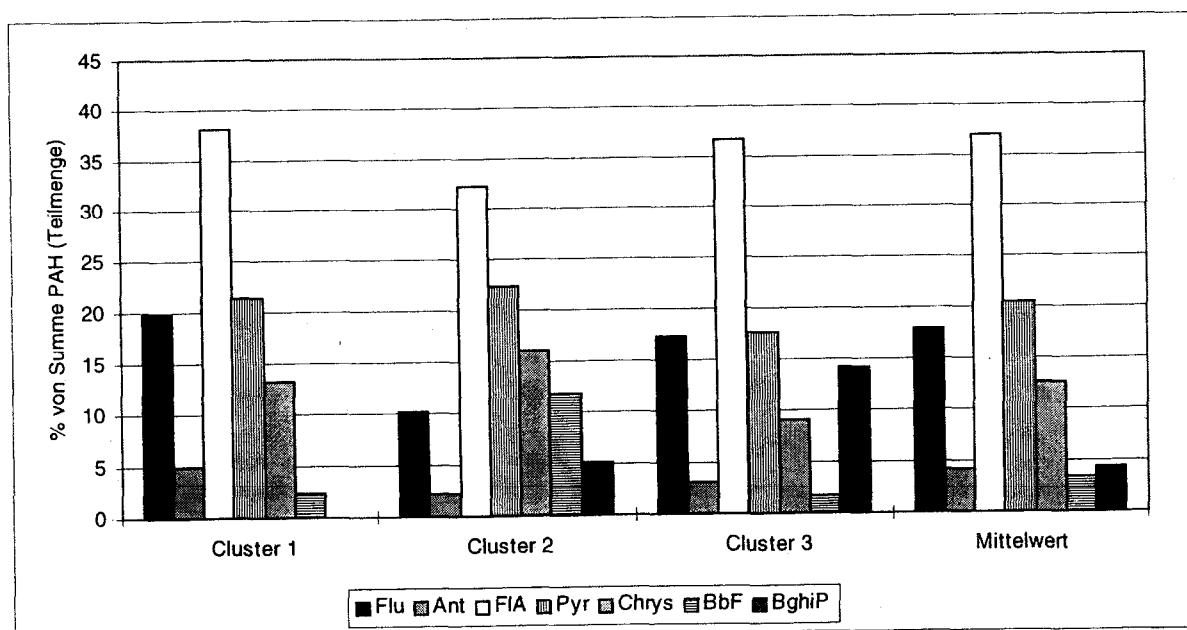


Abb. 3.7.17: Mittleres relatives PAH-Muster (Teilmenge) im 1. Nadeljahrgang der einzelnen Cluster und aller Standorte

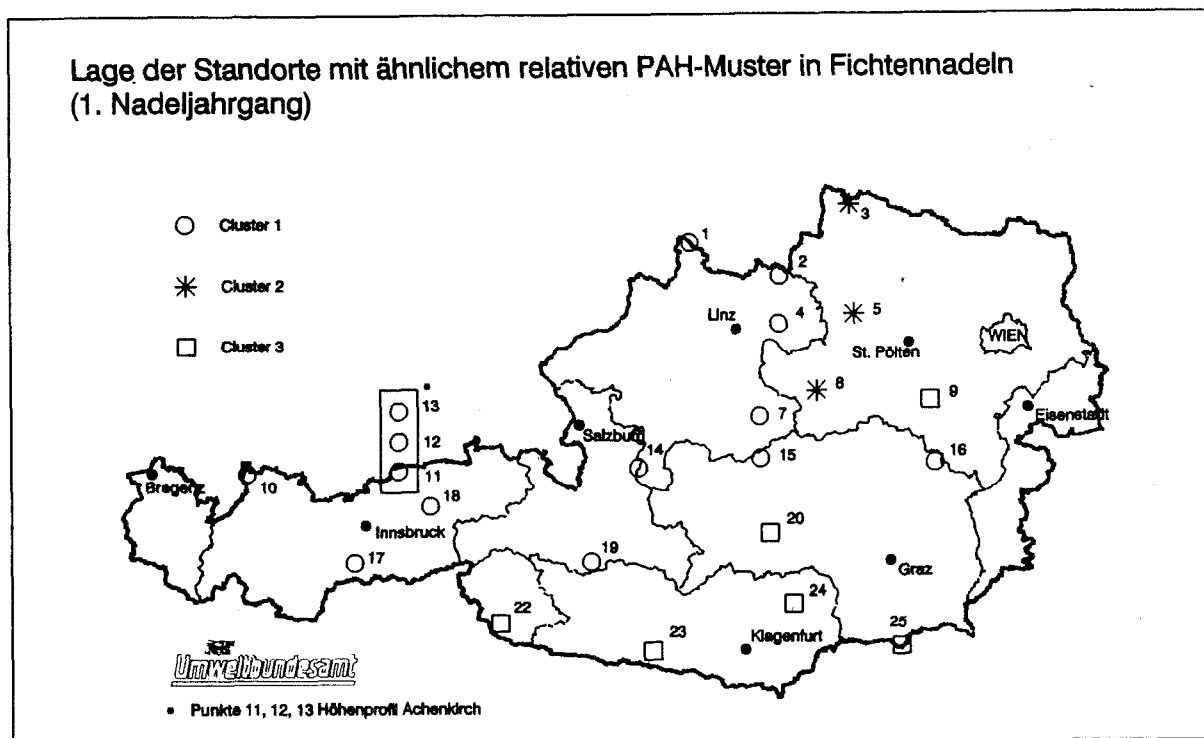


Abb. 3.7.18

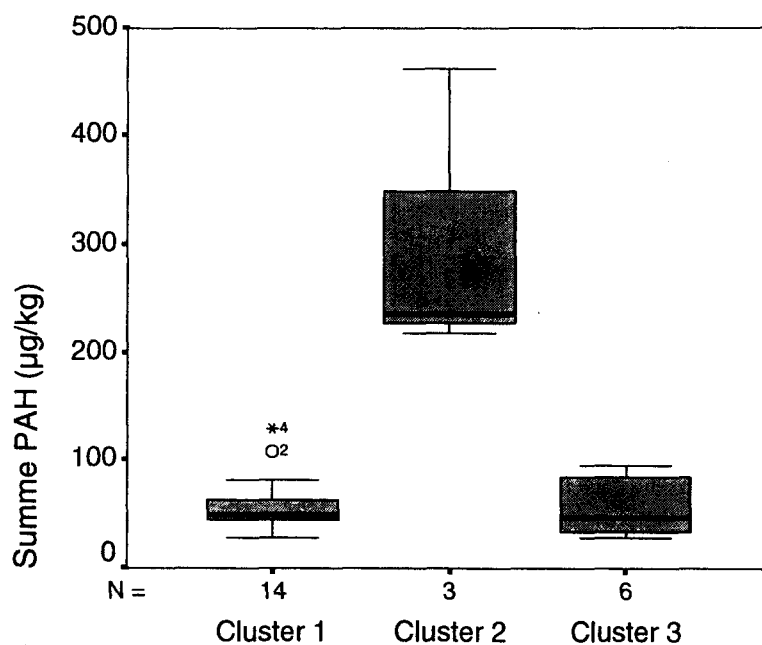


Abb. 3.7.19: Boxplots zu der Summe PAH in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) zusammengefaßt nach Cluster von Standorten mit ähnlichem PAH-Muster

3.7.5 Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)

3.7.5.1 Fichtennadeln

Der tiefstgelegene Standort 11 weist sowohl bezogen auf kg als auch auf 100 Nadeln innerhalb der drei Standorte die höchsten Gehalte auf, gefolgt vom höchstgelegenen Standort 13 (Abb. 3.7.20). Die Nadeln dieser beiden Standorte dürften daher während der Vegetationsperiode 1993 einer vergleichsweise höheren PAH-Belastung der Atmosphäre ausgesetzt gewesen sein. Deren Gehalte liegen auch im Gegensatz zum Standort 12 in mittlerer Lage über dem Median aller untersuchten Hintergrundstandorte. Die PAH-Muster in den Nadeln dieser drei Standorte wurden dem gleichen Cluster zugeordnet, das Muster für die herangezogenen PAH ist somit ähnlich (Kap. 3.7.4.2.1, Abb. 3.7.18).

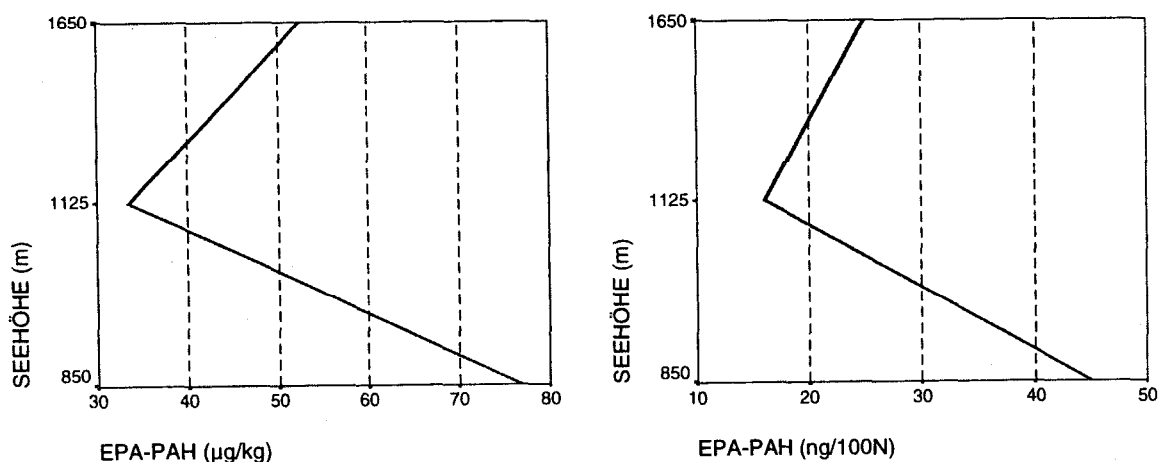


Abb. 3.7.20: Summe der EPA-PAH (ohne Naphthalin) in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.7.5.2 Auflagehumus

Im Auflagehumus weisen bezogen auf kg und ha die drei Standorte 11, 12 und 13 des untersuchten Höhenprofils in Achenkirch ähnliche PAH-Gehalte auf (Abb. 3.7.21). Dies zeigt sich in noch deutlicherer Form, wenn die Konzentrationssumme aller 18 untersuchten PAH dieser drei Standorte betrachtet wird (Kap. 3.7.3, Tab. 3.7.4). Der längerfristige PAH-Eintrag dürfte damit auf allen drei Standorten ähnlich sein. Verglichen mit den Medianen österreichischer Hintergrundstandorte liegen die Konzentrationen unter dem Durchschnitt. Wesentliche Unterschiede im PAH-Muster zwischen diesen drei Standorten konnten nicht identifiziert werden.

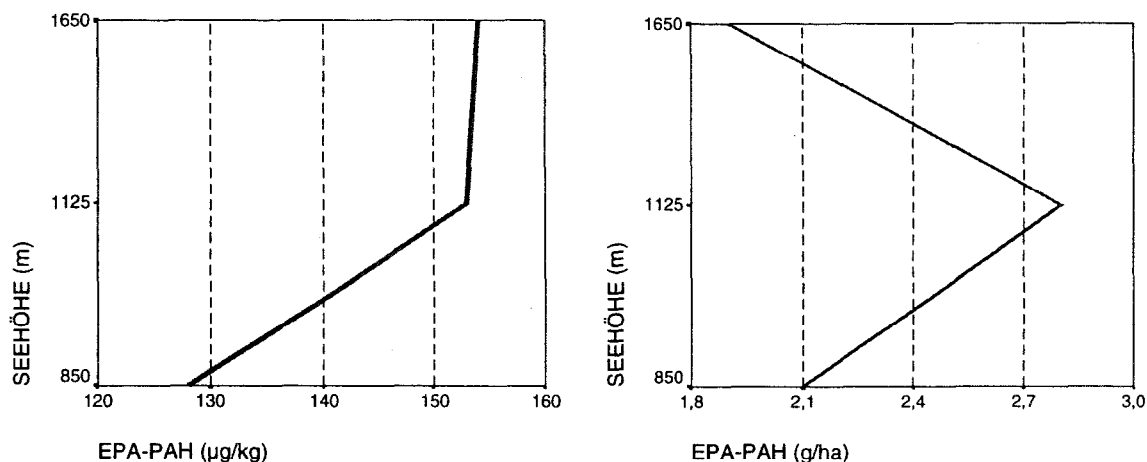


Abb. 3.7.21: Summe der EPA-PAH (ohne Naphthalin) im Auflagehumus entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.7.6 PAH in einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

Die eingehende Untersuchung von fünf ausgewählten Standorten erbrachte folgende Ergebnisse: Lediglich bei den Standorten 7 und 23 sind die PAH-Gehalte in den älteren Nadeljahrgängen durchwegs höher als in den jüngeren Nadeln. Bei Standort 18 sind die Gehalte im 2. Nadeljahrgang geringer als bei den beiden jüngeren und älteren Nadeljahrgängen (Abb. 3.7.22). Dieses nicht den Vorstellungen entsprechende Ergebnis zeigt sich bei diesem Standort auch bei den PCDD/F (vgl. Kap. 3.1.6, Abb. 3.1.33). Mögliche Ursachen für geringere Nadelgehalte bei höherem Nadelalter wurden ausführlich in Kapitel 3.1.6 diskutiert und gelten näherungsweise auch für die PAH. Den Erwartungen entsprechend sind die PAH-Konzentrationen im Auflagehumus höher als jene in den ersten drei Nadeljahrgängen und nehmen vom Auflagehumus mit zunehmender Bodentiefe ab. Lediglich Standort 18 weist in der Mineralbodentiefenstufe 0-5 cm höhere Konzentrationen auf als im Auflagehumus (Abb. 3.7.22). Dieses unerwartete Ergebnis zeigte sich aber auch bei anderen Untersuchungen (TEBAAY et al. 1993). Da sich dies bei den anderen untersuchten Schadstoffen auf diesem Standort nicht zeigte, dürfte dieses Ergebnis mit einem geringeren PAH-Eintrag während der letzten Jahre in Zusammenhang stehen.

Die Gesamtvorräte an PAH im Boden sind trotz unterschiedlicher Konzentrationen im Auflagehumus bei den Standorten 3 und 7 vergleichbar hoch und deutlich über jenen der anderen Standorte (Abb. 3.7.23). Konzentrationsunterschiede bezogen auf µg/kg, wie sie noch im Auflagehumus und in den Mineralbodentiefenstufen dieser beiden Standorte auftreten, wurden durch die Umrechnung auf Hektarwerte und deren Summe für alle drei Tiefenstufen völlig nivelliert. Der bisherige PAH-Gesamteintrag in den Boden dürfte somit bei diesen beiden Standorten nördlich des Alpenhauptkammes vergleichbar sein und höher als jener der anderen näher untersuchten Standorte.

Für eine übersichtliche Darstellung von Musterunterschieden zwischen den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen wurde eine komprimierte Darstellungsform gewählt. Es wurden die mittleren Prozentsummen der einzelnen PAH an der Summe PAH nach Substanzen mit gleicher Anzahl aromatischer Ringe zusammengefaßt (Abb. 3.7.24, vgl. Abb. 3.7.1). Wie bereits in den Ausführungen in Kapitel 3.7.4.2 dargestellt dominieren in den Nadeln PAH mit geringerem Molekulargewicht und im Auflagehumus bzw. Boden hochmolekulare PAH mit fünf und sechs Ringen (Abb. 3.7.24).

Auffällig ist weiters, daß zwischen den PAH-Mustern im 1. Nadeljahrgang und jenen im 2. und 3. Nadeljahrgang deutliche Unterschiede bestehen (Abb. 3.7.24). Bedingt durch die vergleichsweise höheren Anteile von Ana und Phen weisen die 2. und 3. Nadeljahrgänge deutlich höhere Anteile an PAH mit drei Ringen auf als der 1. Nadeljahrgang. Im 1. Nadeljahrgang wiederum sind dominierende Anteile von FlA, Pyr und Chrys für einen höheren Anteil an vierringigen PAH als in den beiden älteren Nadeljahrgängen verantwortlich. Dies zeigte sich bei allen fünf eingehender untersuchten Standorten in gleicher Weise. Es ist zu vermuten, daß der Einfluß der fehlenden Winterperiode im 1. Nadeljahrgang mit diesem Ergebnis in Zusammenhang zu bringen ist. Diese Vermutung wird auch gestützt durch den höheren Anteil an sechsringigen PAH im 1. Nadeljahrgang als bei den älteren Nadeln, der besonders auf BghiP zurückzuführen ist, ein verkehrstypisches PAH, das in der Luft im Sommer zu höheren Anteilen feststellbar ist als im Winter (GRIMMER et al. 1981, LAHMANN et al. 1984, CRETNEY et al. 1985, JAKLIN et al. 1988, LI & KAMENS 1993, TEBAAY et al. 1993, KHALILI et al. 1995, HARRISON et al. 1996). Bemerkenswert ist jedoch der im 1. Nadeljahrgang vergleichsweise höhere Anteil von Chrys, eines PAH, das typisch für Kohleverbrennung und -pyrolyse ist, jedoch vergleichsweise dazu geringere Anteile in der Atmosphäre ölgeheizter Regionen aufweist (GRIMMER et al. 1981). Es wird daher vermutet, daß diese Substanz als Marker im 1. Nadeljahrgang eher industriellen Prozessen im Zusammenhang mit Kohle zuzuschreiben ist als der Kohleverbrennung für Heizungstätigkeit. Dies wird angenommen, da der 1. Nadeljahrgang die Winterperiode nicht repräsentiert und Kohle für die Heizungstätigkeit in Österreich vergleichsweise zu anderen Brennstoffen nur mehr zu einem geringen Prozentsatz eingesetzt wird (UMWELTBUNDESAMT 1996). Weitere Ursachen für den mustermäßigen Unterschied zwischen den Nadeljahrgängen könnten saisonal bedingte Unterschiede des lichtinduzierten PAH-Abbaus in der Atmosphäre und der temperaturabhängigen Gasphasen-/Partikelverteilungen der PAH darstellen. Dies könnte ebenfalls aufgrund der fehlenden Winterperiode im 1. Nadeljahrgang zu Unterschieden im PAH-Muster dieses Nadeljahrgangs im Vergleich zu den älteren führen. Diese Möglichkeit kann allerdings nicht alle mustermäßigen Unterschiede erklären, da sie zu ähnlichen Ergebnissen für alle PAH mit ähnlichen physiko-chemischen Eigenschaften führen müßte, was nicht der Fall war.

Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis stellen die mustermäßigen Unterschieden im Boden dar. Es ist ersichtlich, daß der Anteil dreiringiger PAH in der Mineralbodentiefenstufe 5-10 cm höher ist als in den darüberliegenden Tiefenstufen (Abb. 3.7.24). Dies kann als klares Indiz für die gegenüber schwereren PAH bevorzugte Verlagerung von weniger hydrophoben PAH im Boden gewertet werden und fügt sich gut in die Ergebnisse in der Literatur (JONES et al. 1989b, HARTMANN 1995, PICHLER et al. 1995, BLESSING 1996). Weiters ist erkennbar, daß der Anteil von PAH mit fünf Ringen von der Mineralbodentiefenstufe 0-5 cm zur Mineralbodentiefenstufe deutlich abnimmt, was für eine vergleichsweise stärkere Anreicherung dieser PAH in den obersten Bodenschichten spricht (Abb. 3.7.24). Besonders deutlich zeigte sich dies beim BaP, was mit Ergebnissen und Auswertungen von HARTMANN (1995) in Übereinstimmung steht. Bemerkenswert ist, daß bei den PAH mit sechs Ringen keine Abnahme der Anteile mit der Tiefe erkennbar ist (Abb. 3.7.24). Dies spricht wiederum für Verlagerungsprozesse im Boden dieser PAH, die offenbar stärker sind als bei den vierringigen, vergleichsweise besser wasserlöslichen PAH. Beobachtungen dieser Art wurden auch von anderen Autoren gemacht und mit Löslichkeitserhöhenden Prozessen für hochmolekulare PAH durch gelöste organische Substanz im Bodenwasser erklärt (HARTMANN 1995, PICHLER et al. 1995, RABER & KÖGEL-KNABNER 1995).

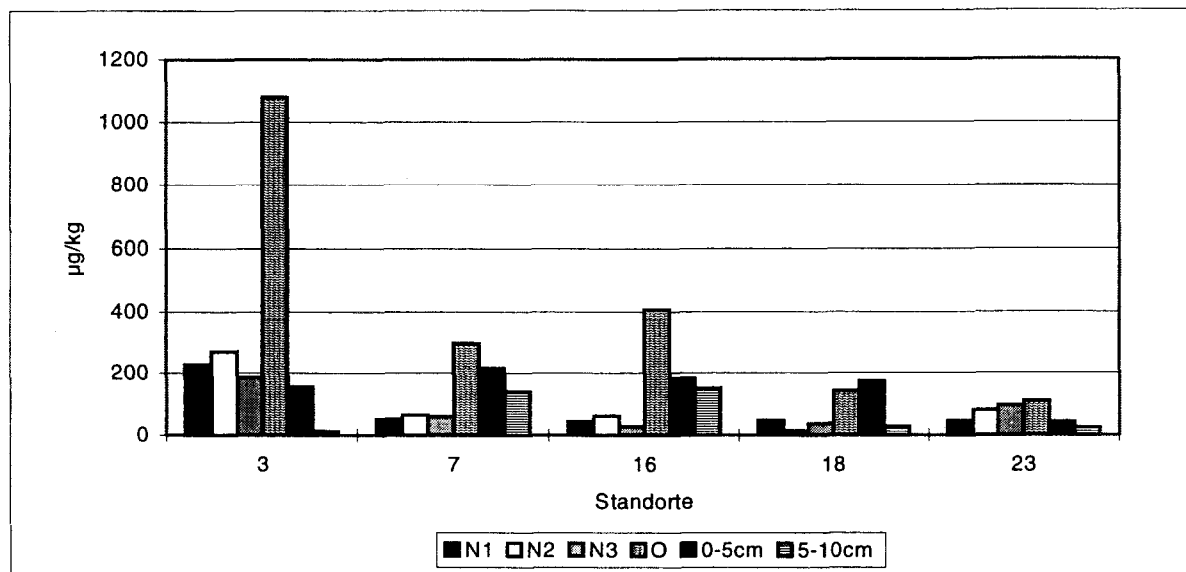


Abb. 3.7.22: Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte

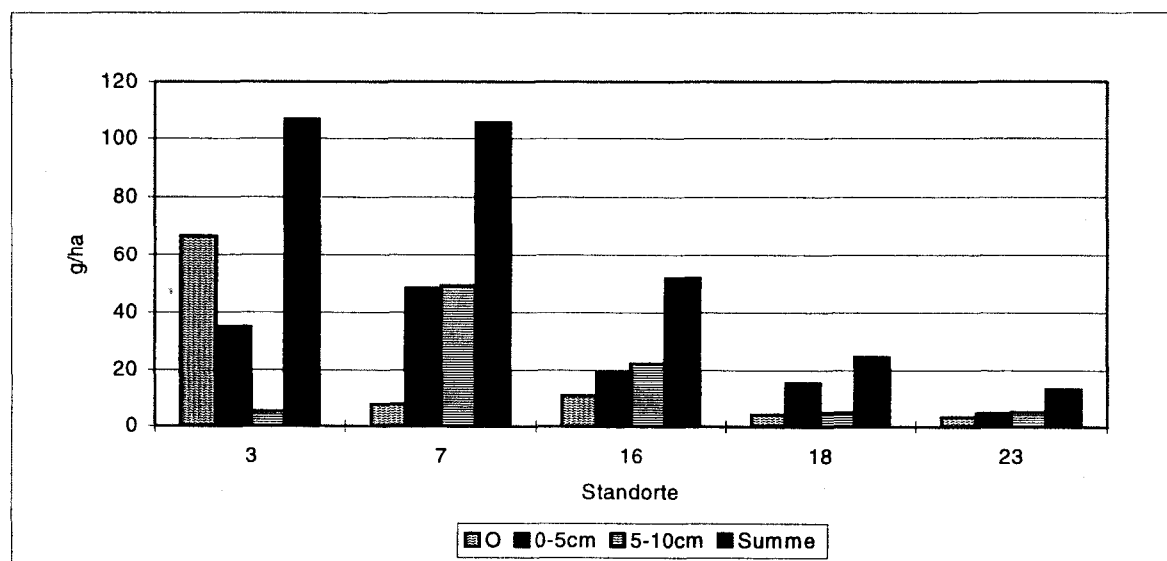


Abb. 3.7.23: Summe EPA-PAH (ohne Naphthalin) je Hektar Bodentiefenstufe ausgewählter Standorte

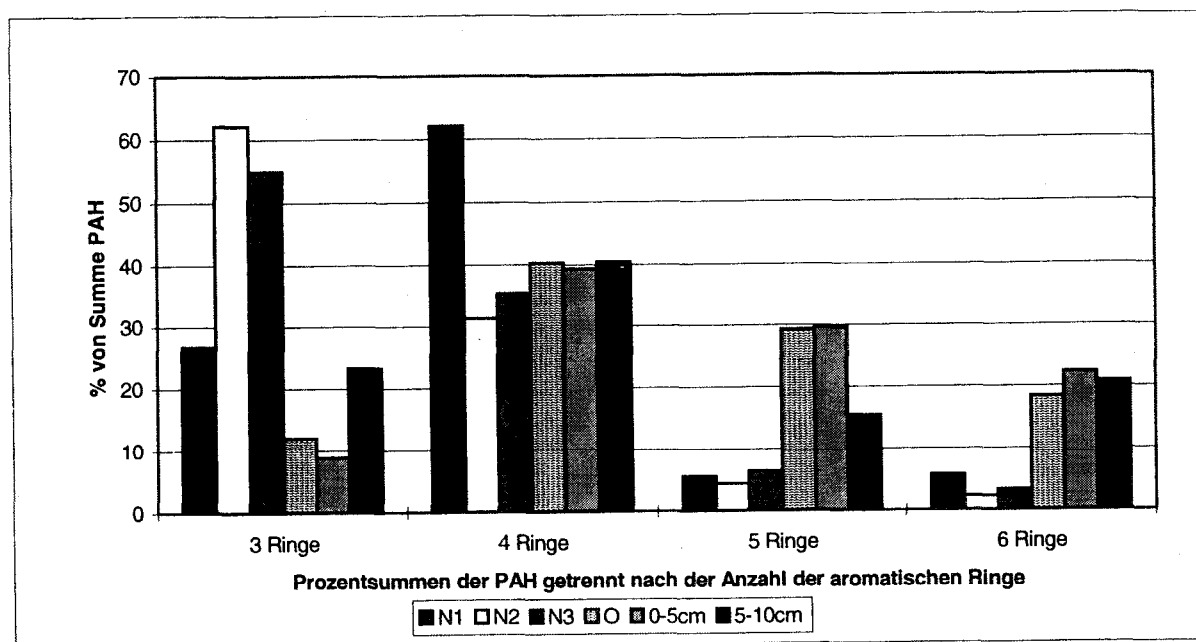


Abb. 3.7.24: Mittleres relatives PAH-Muster in den einzelnen Nadeljahrgängen und Bodentiefenstufen ausgewählter Standorte (PAH zusammengefaßt nach der Anzahl der aromatischen Ringe)

3.7.7 Abschätzung der in der Nadel-/Blattbiomasse und im Boden von Österreichs Wäldern gebundenen PAH

Anhand einer Schätzung der im Boden und im grünen Kronendach des österreichischen Waldes gespeicherten PAH ist ersichtlich, daß diese Schadstoffgruppe die mengenmäßig bedeutendste innerhalb der in der vorliegenden Untersuchung analysierten darstellt. Im Waldboden Österreichs (46 % des Bundesgebietes) sind in etwa 215 t als Summe der 15 analysierten EPA-PAH enthalten. Dies entspricht in etwa einer halben Jahresemission in Österreich (Tab. 3.7.5). Dieser Vergleich verdeutlicht, daß PAH offenbar kein so ausgeprägtes Anreicherungsverhalten im Waldboden zeigen wie beispielsweise PCDD/F oder DDX, deren im österreichischen Waldboden gespeicherte Massen ein Vielfaches der jährlichen Emission darstellen (vgl. Kap. 3.1.7, 3.6.7). Dies entspricht durchaus den Erwartungen aufgrund der physiko-chemischen Unterschiede, die bei den PAH mit weniger aromatischen Ringen eine vergleichsweise bessere Auswaschbarkeit und Verflüchtigung aus dem Boden erwarten lassen. Dazu kommt der nachgewiesene biologische Abbau dieser PAH im Boden. Andererseits zeigt eine Gegenüberstellung der Massen- bzw. Konzentrationsverhältnisse grünes Kronendach bzw. Nadeln und Boden eine deutlich ausgeprägteres Akkumulationsverhalten im Boden als von HCH und HCB, welches v.a. auf die hochmolekularen PAH zurückzuführen ist (vgl. Kap. 3.3 und 3.4). Auch dies entspricht den Erwartungen.

Mit einem Wert zwischen 3,2 und 4,2 t als Summe der 15 analysierten EPA-PAH sind im grünen Kronendach des österreichischen Waldes nur rund 1 % der jährlichen österreichischen Emission gespeichert. Dieser Prozentsatz erhöht sich auf einen Wert zwischen 10 und 20 % und somit deutlich, wenn man die PAH-Menge im Blatt-/Nadelbiomassezuwachs im Kronendach des österreichischen Waldes während der Vegetationsperiode 1993 der österreichischen Emission während dieser Periode gegenüberstellt (Tab. 3.7.5).

Unter Verwendung von durchschnittlichen PAH-Konzentrationen in landwirtschaftlichen Böden Oberösterreichs vom AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG

(1993) läßt sich abschätzen, daß in etwa 450 t als Summe der EPA-PAH im landwirtschaftlichen Boden Österreichs gespeichert sind. Dies entspricht einer österreichischen PAH-Jahresemission. Im gesamten land- und forstwirtschaftlichen Boden Österreichs sind somit mehr PAH gespeichert als während eines Jahres emittiert wird. Berücksichtigt man den mit Sicherheit stattfindenden PAH-Import nach Österreich durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport ist diese PAH-Menge im Boden in Relation zur Jahresemission für eine Substanzgruppe mit bevorzugt akkumulierenden Verbindungen vergleichsweise erstaunlich gering. Ursachen dafür könnten photochemischer Abbau in der Atmosphäre, mikrobieller Abbau im Boden sowie Verlagerung und Verflüchtigung aus dem Boden darstellen. Dies würde wiederum eher PAH mit geringerem Molekulargewicht betreffen.

Offenbar spielt die weite Bandbreite von Eigenschaften, die durch die einzelnen Verbindungen repräsentiert wird, eine wichtige Rolle für das Zustandekommen dieses Ergebnisses bei der Summe der PAH. Zieht man nämlich die Leitsubstanz BaP für die Abschätzungen heran, die vergleichsweise stärker zur Akkumulation im Boden neigt, so zeigt sich, daß die im österreichischen Waldboden gespeicherte BaP-Menge schon nahezu einer österreichischen BaP-Jahresemission entspricht (Tab. 3.7.5). Aus den oben zitierten Daten für landwirtschaftliche Böden läßt sich eine BaP-Menge von 75 t in den Grünland- und Ackerböden Österreichs abschätzen, was rund fünf österreichischen BaP-Jahresemissionen entspricht. Somit sind im land- und forstwirtschaftlichen Boden Österreichs in etwa sechs österreichische BaP-Jahresemissionen enthalten. Dieses Ergebnis ist bereits weniger erfreulich, da BaP ein potentes Karzinogen darstellt.

Tab. 3.7.5: Schätzwerte der PAH im Boden und in der Nadel/Blattbiomasse des österreichischen Waldes und Gegenüberstellung zu Literaturdaten

	Σ EPA-PAH ¹ in t	BaP in t
Waldboden Österreichs (3,878 Mio. ha)	215 (+/-77)	11 (+/-4)
Blatt-/Nadel-Gesamtbiomasse des Kronendachs in Österreich (1993, 3,49 Mio. ha)	3,2 (+/-0,7) - 4,2 (+/-0,9)	
Blatt-/Nadelbiomassezuwachs Vegetationsperiode 1993 (3,49 Mio. ha)	0,6 (+/-0,1) - 1,2 (+/-0,3)	
österr. Jahresemissionen (Basis 1994) ²	458	14
österr. Emissionen während einer Vegetationsperiode (Basis 1994) ²	6,3	

¹ Summe der 16 „priority pollutant“-PAH der EPA ohne Naphthalin

² SCHEIDL K. (1996), KÖNIG et al. (1997)

3.7.8 Zusammenfassung PAH

Im 1. Nadeljahrgang der Fichtennadeln wurden als Summe von 15 analysierten „priority pollutant“-PAH der US-amerikanischen Environmental Protection Agency zwischen 27,7 und 412,0 µg/kg (Median: 48,0 µg/kg) nachgewiesen. Die Summe derselben PAH lag im Auflagehumus zwischen 68 und 1342 µg/kg (Median: 210 µg/kg). Die Gehalte in diesen beiden Untersuchungsmedien liegen damit in einer erwarteten Größenordnung, wobei jedoch die Hintergrundstandorte mit höheren Nadelgehalten bereits Werte erreichen, wie sie auch von Ballungsräumen berichtet werden.

PAH stellen die einzige Schadstoffgruppe der vorliegenden Untersuchung dar, bei der Zusammenhänge zwischen der Höhe der Gehalte in den Nadeln und im Auflagehumus nachweisbar waren. Auffällig höhere Werte wurden in beiden Untersuchungsmedien an Standorten des Mühl- und Waldviertels nachgewiesen. Für den Auflagehumus zeigte sich zusätzlich, daß die Standorte nördlich der Zentralalpen und in der östlichen Bundeshälfte signifikant höhere Konzentrationen aufweisen als die südlich gelegenen bzw. westlich gelegenen Standorte. Auffällig ist, daß alle Standorte mit überdurchschnittlichen PAH-Gehalten im Auf-

lagehumus nördlich der Zentralalpen liegen. Der mehrjährige PAH-Eintrag in diese Regionen dürfte somit vergleichsweise höher sein. Anhand der Ergebnisse für ein Höhenprofil sowie für das Gesamtkollektiv der Standorte weisen tiefer gelegene Standorte höhere PAH-Nadelkonzentrationen auf, während dies für den Auflagehumus - aufgrund der Ergebnisse für das Höhenprofil - nicht abgeleitet werden kann.

Zwischen den PAH-Mustern in den Nadeln und im Auflagehumus konnten signifikante Unterschiede identifiziert werden. PAH mit geringerem Molekulargewicht sind in den Nadeln, hochmolekulare PAH im Auflagehumus zu höheren Anteilen vertreten. Dies entspricht den Vorstellungen über indikationsmäßige Unterschiede der beiden Untersuchungsmedien, wonach der Gehalt der Nadeln besonders durch die Gasphasenkonzentration der Atmosphäre, jener des Auflagehumus besonders durch die Deposition geprägt sein sollte. Dies entspricht auch den Unterschieden der einzelnen PAH aufgrund von deren physiko-chemischen Kennwerten. 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-Mustern in den Nadeln, die vergleichsweise höhere Anteile an Chrysen und Benzo(b)fluoranthen enthalten, wiesen signifikant höhere PAH-Gehalte auf. Zu diesen zählen die Standorte im Nordosten des Bundesgebietes. 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 auf, deren erhöhter Anteil von Benzo(g,h,i)perylen 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.

Die Ergebnisse von fünf eingehender untersuchten Standorten weisen darauf hin, daß von den PAH besonders die vergleichsweise am wenigsten hydrophoben Vertreter mit drei aromatischen Ringen im Boden verlagert werden. 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. Bezogen auf die PAH-Summengehalte zeigt sich jedoch eine Abnahme der Konzentrationen mit der Bodentiefe und somit die erwartete Anreicherung in den obersten Bodenhorizonten.

Eine Abschätzung ergab, daß in etwa eine halbe österreichische PAH-Jahresemission im gesamten Waldboden Österreichs gespeichert ist. 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 Bilanz 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.

Die Untersuchungen ergaben, daß PAH die mengen- und konzentrationsmäßig führende organische Schadstoffgruppe der vorliegenden Untersuchung darstellen. Zudem werden selbst in Hintergrundgebieten bereits Nadelgehalte erreicht, die jenen von Ballungsräumen entsprechen. Hinweise auf grenzüberschreitenden Ferntransport von PAH als zusätzliche Ursache für die nachgewiesenen Gehalte konnten identifiziert werden. Aufgrund der Kanze-

rogenität einzelner PAH sowie der nicht vorhandenen Wissenslage zu den ökosystemaren Auswirkungen dieser Verbindungen sollten vorsorglich Anstrengungen unternommen werden, um den PAH-Eintrag in die österreichische Landschaft zu senken. Dies umfaßt emissionsmindernde Maßnahmen im Land bei den wesentlichen Quellen (v.a. Hausbrand) und Bemühungen auf internationaler Ebene, um den grenzüberschreitenden Ferntransport in die österreichische Landschaft zu verringern.

3.8 Schwermetalle

3.8.1 Gehalte in den Fichtennadeln, Gegenüberstellung zu den Auflagehumusgehalten

Zusätzlich zu den organischen Schadstoffen wurden auch Metalle in den Fichtennadeln analysiert. Für den Auflagehumus bzw. den Mineralboden der untersuchten Standorte lagen Schwermetallgehalte vor die im Rahmen anderer Erhebungen durchgeführt wurden und für statistische Auswertungen dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden (FORSTLICHE BUNDESVERSUCHANSTALT 1992, MUTSCH 1995). Umfangreiche Auswertungen zur Schwermetallbelastung des Waldbodens in Österreich bzw. entlang des untersuchten Höhenprofils finden sich in dieser zitierten Literatur. Auf eine Interpretation der Schwermetallgehalte im Boden der 25 Hintergrundstandorte wird daher in der vorliegenden Studie verzichtet.

Die Nadelgehalte der untersuchten Elemente bewegen sich durchwegs in einem erwarteten Bereich. Für den Nahbereich zu bekannten Schwermetallernittenten werden für die meisten Schwermetalle erwartungsgemäß deutlich höhere Gehalte als für Hintergrundstandorte berichtet (Tab. 3.8.1). Erhebungen über drei Jahrzehnte an identen Standorten ergaben, daß sich die emissionsmindernden Maßnahmen bei Blei deutlich in einem Rückgang der Nadelgehalte zeigen (HERMAN 1994). Der Bereich der in der Periode 1963 bis 1967 von HERMAN (1994) nachgewiesenen Bleigehalte im 1. Nadeljahrgang liegt auch deutlich höher als jener der 25 untersuchten Hintergrundstandorte der vorliegenden Untersuchung (Tab. 3.8.1).

Für die beiden Elemente Blei und Cadmium, die ausschließlich Schadstoffcharakter aufweisen, wurde die räumliche Verteilung der Gehalte in den Nadeln und im Auflagehumus dargestellt (Abb. 3.8.1, 3.8.2, 3.8.3, 3.8.4). Es ist ersichtlich, daß überdurchschnittliche Gehalte in den Nadeln bei diesen Elementen nicht auf eine Region beschränkt sind. Anhand statistischer Tests konnte auch keine Region mit signifikant höheren Nadelgehalten bei Blei und Cadmium identifiziert werden. Auffallend sind - wie bei den PCDD/F und PAH - die vergleichsweise höheren Blei-Nadelgehalte von Standort 8 (Abb. 3.8.1, vgl. Kap. 3.1.2, Kap. 3.7.2). Im Auflagehumus weist dieser Standort jedoch unterdurchschnittliche Gehalte auf, sodaß angenommen werden muß, daß eine besondere Immissionssituation während der repräsentierten Vegetationsperiode für das Zustandekommen dieses Ergebnisses verantwortlich ist.

Anhand eines Vergleichs der Gehalte in den Nadeln und im Auflagehumus in Abbildungen 3.8.1 bis 3.8.4 zeigt sich, daß Standorte mit überdurchschnittlichen Nadelgehalten nur vereinzelt auch überdurchschnittliche Auflagehumusgehalte aufweisen. Dies zeigt sich auch aufgrund von Korrelationsanalysen, wonach zwischen den Blei- und Cadmiumgehalten im Auflagehumus bzw. den Mineralbodentiefenstufen und jenen in den Fichtennadeln keine Zusammenhänge bestehen. Unterschiede in der Indikation zwischen den beiden Untersuchungsmedien sowie der Einfluß von Bodenparametern auf die Verfügbarkeit, Aufnahme und Verlagerung dieser Elemente sind für das Zustandekommen dieses Ergebnisses in Betracht zu ziehen. Die Nadelgehalte sind beeinflusst durch die Deposition dieser beiden Elemente aus der Atmosphäre und durch die Aufnahme aus dem Boden während einer Vegetationsperiode, während der Gehalt im Auflagehumus durch den Gesamteintrag (trockene, nasse Deposition, Streufall) über mehrere Jahre beeinflusst ist. Untersuchungen von RENTSCHLER (1982) belegen, daß ein Großteil des Bleis „in“ den Nadeln äußerlich anhaftet.

Tab. 3.8.1: Metalle in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) österreichischer Hintergrund-Waldstandorte und vergleichbare Werte aus der Literatur

	Median n=24	Bereich n=24	Mittelwert n=24	Hintergrundwerte (Literatur)	Ballungsraum, emit- tentennah (Literatur)
Fe (mg/kg)	32	18-94	36	30-180 ¹ 20 ³ 39 (25-211) ⁴ 42 (18-123) ⁵	52 (26-667) ⁹ 120-639 ¹⁰ 84 (48-245) ¹¹
Mn (mg/kg)	440	53-902	460	50-500 ² 10-20 ³ 481 (33-2433) ⁴ 1237 (11-5060) ⁵	405 (11-3167) ⁹ 721-1070 ¹⁰
Cu (mg/kg)	3,9	2,5-6,9	4,1	4-10 ² 2 ³ 2,8 (1,9-4,1) ⁵	4,0 (2,0-16,0) ⁹ 2,7-3,4 ¹⁰ 2,5 (1,9-4,3) ¹¹
Zn (mg/kg)	29	14-48	30	15-60 ² 10-15 ³ 34 (8-97) ⁴ 28 (10-53) ⁵	41 (19-82) ⁹ 23 (17-50) ¹¹
Ni (mg/kg)	2,4	0,3-15,3	3,0	0,1-13,6 ⁶	4,8 (1,6-10,4) ⁹ 2,6-3,0 ¹⁰ 22,6 (7,9-112,9) ¹¹
Mo (mg/kg)		<0,2		0,04-0,20 ² 0,02-0,10 ⁶	0,7 (n.n.-21,3) ⁹ 1,6 (0,1-11,6) ¹¹
Cr (mg/kg)		<2,0			0,2-2,7 ¹⁰ 1,4 (0,9-8,4) ¹¹
Pb (mg/kg)	0,4	<0,1-1,6	0,4	0,8 (0,2-2,4) ⁵ 0,11-1,86 ⁷ 0,66-4,26 ⁸	0,7 (n.n.-4,0) ⁹ 2,0-5,9 ¹⁰ 1,5 (1,0-2,5) ¹¹
Cd (mg/kg)	0,04	<0,01-0,18	0,05	0,11 (0,00-0,68) ⁵	0,06 (n.n.-0,32) ⁹ 0,15-0,36 ¹⁰ 0,18 (0,05-0,46) ¹¹
Al (mg/kg)	43	28-412	41	59 (10-181) ⁵	28 (n.n.-188) ⁹

¹ Optimalbereich nach FOERST et al. (1987)² ausreichende Mineralstoffgehalte nach BERGMANN (1993)³ Mangelgrenze nach GULDER & KÖLBEL (1993)⁴ Österreichisches Bioindikatornetz, Probenahme 1993, Median und Bereich (n=243), FÜRST (1996)⁵ Bayern, Mittelwert und Bereich (n=254), GULDER & KÖLBEL (1993)⁶ sechs Hintergrundgebiete Österreichs, Bereich (n=36), ZVACEK (1988)^{7,8} fünf Hintergrundgebiete Österreichs während der Perioden 1983-1991(⁷) und 1963-1967(⁸), Bereich (n=52⁷, n=28⁸), HERMAN (1994)⁹ Standorte im Nahbereich unterschiedlicher Emittenten in Österreich, Median und Bereich (10<n<66), TRIMBACHER & WEISS (1997)¹⁰ Linz, Bereich (n=3), TRIMBACHER & WEISS (1992)¹¹ Treibach, Österreich, Median und Bereich (n=17), VOGEL et al. (1991)

Signifikant positive Korrelationen bei den Nadeln konnten zwischen folgenden Elementen identifiziert werden: Eisen und Kupfer (R=0,695), Mangan und Nickel (R=0,467), Mangan und Cadmium (R=0,625), Mangan und Aluminium (R=0,676). Diese Zusammenhänge dürften ursächlich auf die Bodenbedingungen zurückzuführen sein, da besonders bei sauren Bodenbedingungen eine bessere Verfügbarkeit und Pflanzenaufnahme dieser Elemente gegeben ist. Dies wird auch gestützt durch die signifikant negativen Korrelationen zwischen

den Nadelgehalten der Elemente Aluminium, Mangan, Eisen sowie Nickel und den pH-Werten des Bodens (vgl. Kap. 3.9).

Zwischen den Gehalten in den Nadeln und den Gesamtgehalten im Auflagehumus sowie in der Mineralbodentiefenstufe 0-10 cm konnten bei Zink schwach ausgeprägte, signifikant positive Beziehungen identifiziert werden. Bei den anderen Elementen waren Zusammenhänge zwischen den Nadelgehalten und den Gesamtgehalten in den Bodentiefenstufen nicht nachweisbar. Ähnliches wurde beispielsweise auch von WYTTEBACH et al. (1991) festgestellt und dürfte mit der Abhängigkeit der Pflanzenaufnahme von einer Reihe von Faktoren, die von den Gesamtgehalten eines Elementes im Boden unabhängig sind, in Verbindung stehen. Weiters ist bemerkenswert, daß die Gehalte in den Nadeln bei den Elementen Eisen und Mangan nicht mit den austauschbaren Gehalten dieser Elemente im Mineralboden korreliert sind. Zwischen jeweils unterschiedlichen Elementen in den Nadeln und im Boden traten vereinzelt signifikante Korrelationen auf, die jedoch entweder zufällig sein dürften oder aufgrund des Einflusses anderer Parameter zustande kommen dürften und somit nicht näher erläutert werden.

Tab. 3.8.2: Metalle in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) in mg/kg

Standort	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	Al
1	36	224	4,4	20	3,6	0,3	0,04	27
2	35	213	4,8	20	1,5	0,2	0,01	41
3	46	837	4,7	35	3,1	0,5	0,11	58
4	42	704	3,8	19	1,1	0,4	0,04	70
5	32	762	5,0	24	2,0	0,7	0,09	32
6	44	890	6,0	14	4,6	0,5	0,03	59
7	30	844	4,5	31	2,3	0,3	0,11	52
8	54	53	5,1	26	0,5	1,6	0,02	21
9	28	119	2,9	31	0,4	0,4	0,03	12
10	25	889	3,9	25	15,3	0	0,05	43
11	22	141	3,0	32	2,5	0,3	0,01	7
12	18	161	3,6	38	1,6	0,1	0,05	4
13	25	268	3,1	48	2,9	0,6	0,09	10
14	30	319	4,9	30	5,1	0,1	0,03	19
15	94	626	5,9	27	3,9	0,3	0,09	50
16	46	465	6,9	28	4,5	0,2	0,07	46
20	26	440	3,8	42	1,8	0,2	0,03	68
18	22	180	2,8	26	3,5	0,2	0	54
19	42	549	3,9	32	1,6	0,5	0,01	79
20	50	129	5,5	37	0,3	0,5	0,02	18
(21) ¹	60	1302	4,3	26	4,0	0,9	0,18	42
22	31	327	2,5	20	2,2	0,7	0,02	42
23	22	902	2,6	37	2,4	0,4	0,18	58
24	26	439	3,2	44	1,5	0,3	0,05	18
25	40	557	2,7	23	3,9	0,5	0,08	88
Median	32	440	3,9	29	2,4	0,4	0,04	43
Mittelwert	36	460	4,1	30	3,0	0,4	0,05	41

¹ Die Fichtennadeln dieses Standorts wurden 2 Monate später als jene der anderen gewonnen. Die Ergebnisse dieses Standorts sind daher nicht mit jenen der anderen Standorte vergleichbar und wurden aus diesem Grund auch bei den statistischen Analysen nicht berücksichtigt. (vgl. Kap. 2.2)

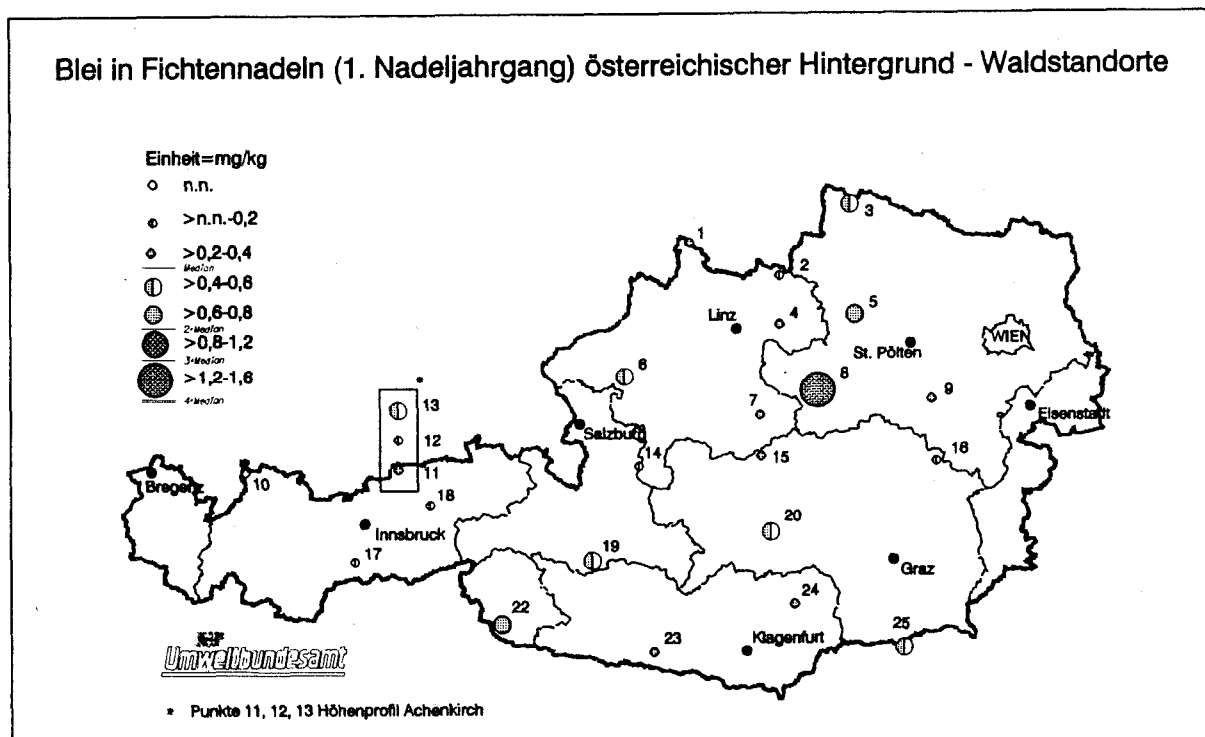


Abb. 3.8.1

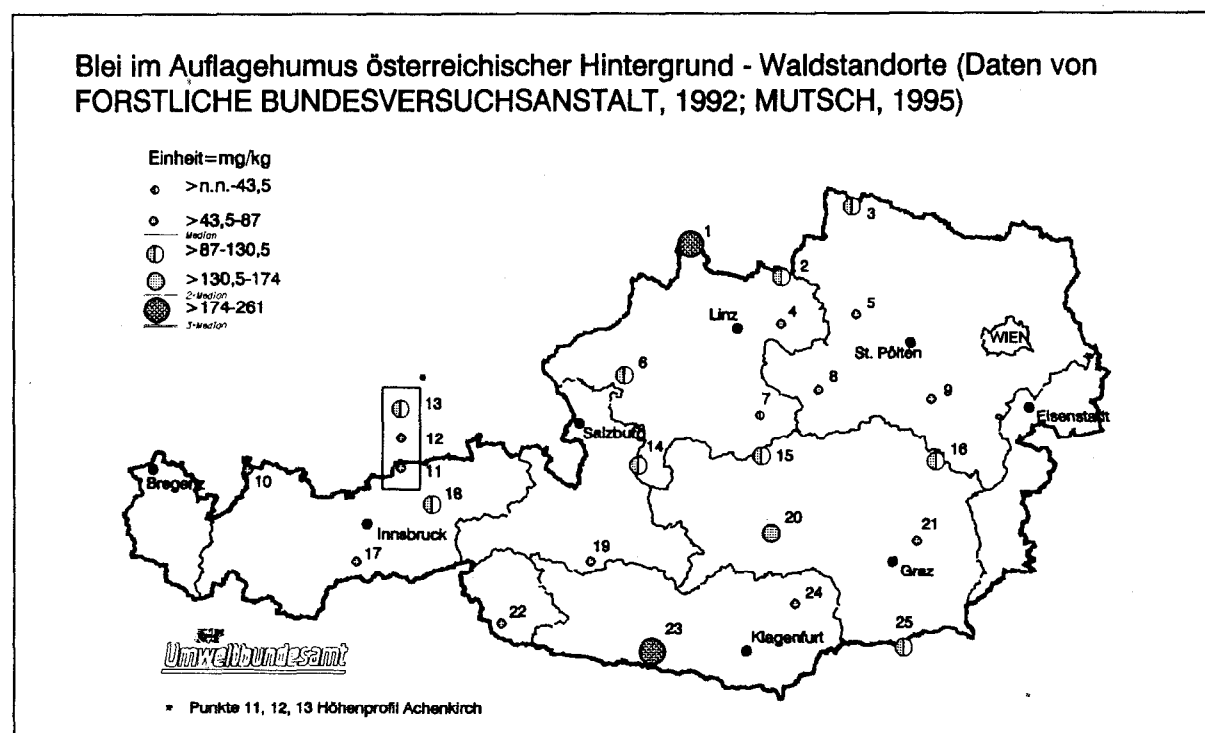


Abb. 3.8.2

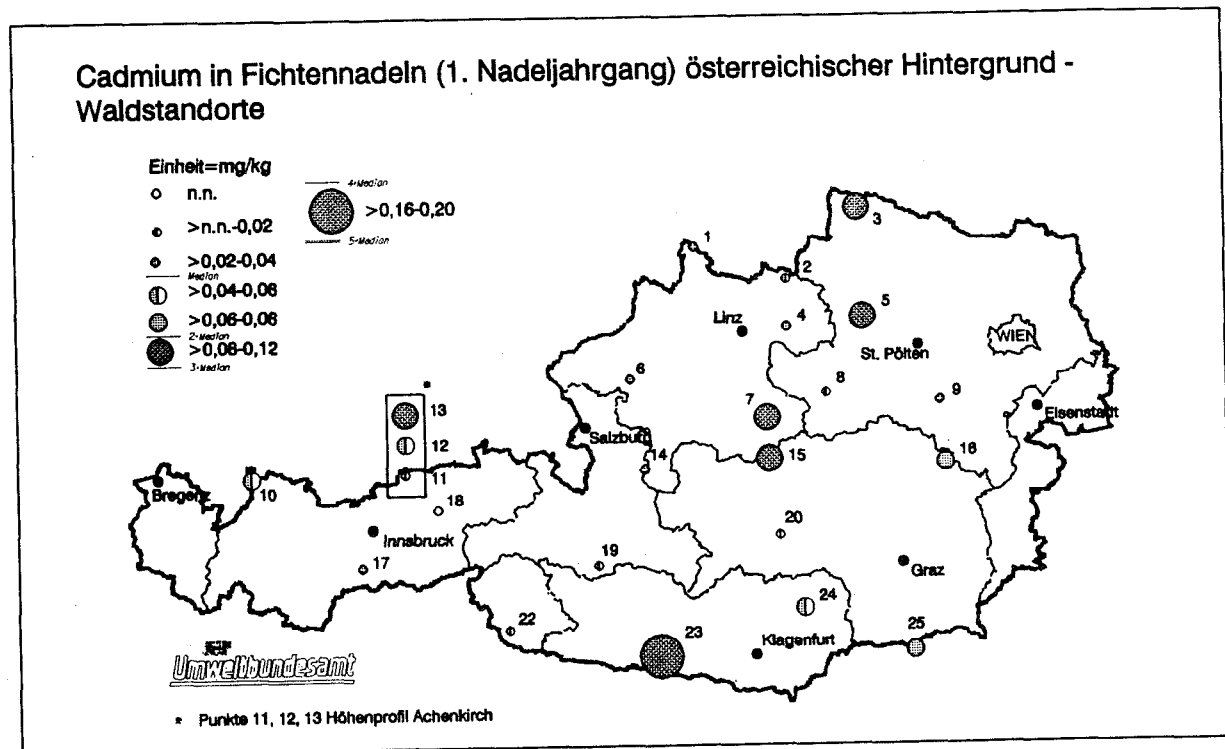


Abb. 3.8.3

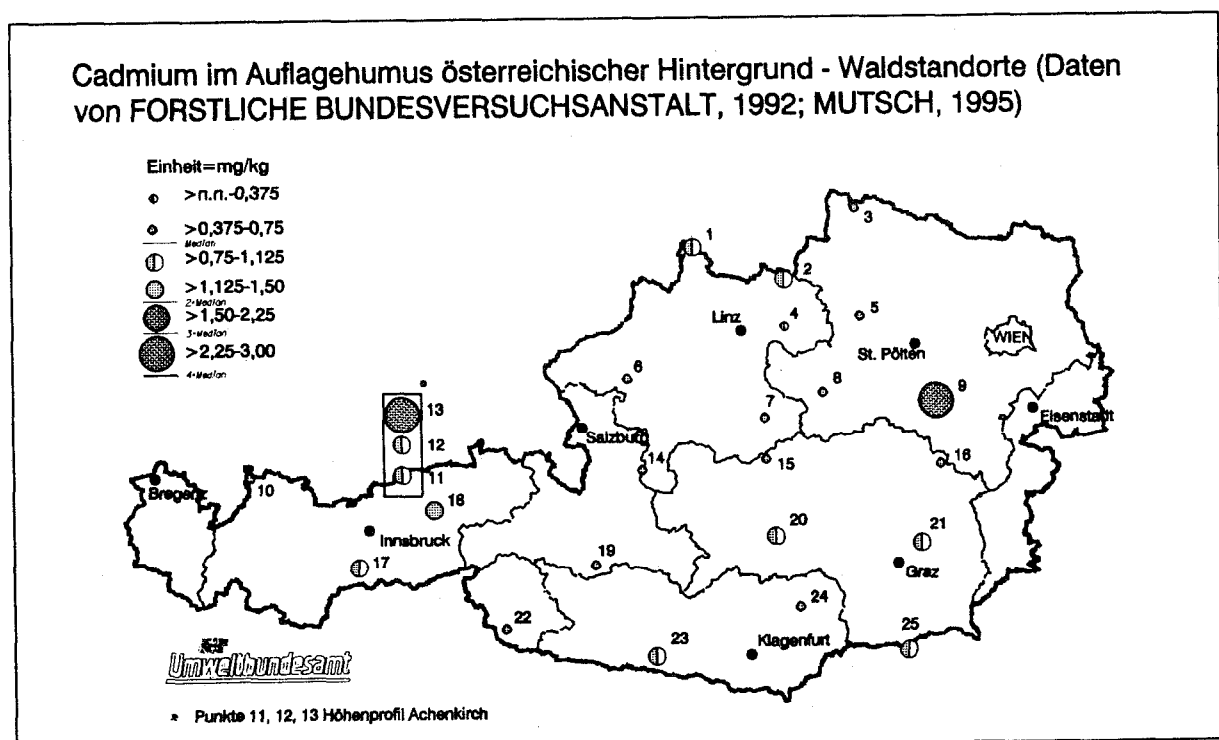


Abb. 3.8.4

3.8.2 Ergebnisse für das Höhenprofil Schulterberg (Achenkirch)

Die Ergebnisse für die drei Standorte entlang des Höhenprofils zeigen, daß bezogen auf mg/kg und $\mu\text{g}/100\text{N}$ Standort 13 in 1650 m vergleichsweise deutlich höhere Blei- und Cadmium-Nadelgehalte aufweist (Abb. 3.8.5). Bei Cadmium ist die Zunahme der Nadelgehalte mit der Seehöhe ausgeprägt. Bei Blei weist der tiefstgelegene Standort 11 in 850 m Seehöhe die zweithöchsten Gehalte auf. Eine zu Blei ähnliche Konzentrationsverteilung zwischen den Standorten zeigte sich auch bei den PAH (vgl. Kap. 3.7.5.1).

Die Ergebnisse für die Nadeln korrespondieren gut zu den entsprechenden Ergebnissen für den Auflagehumus dieser Standorte von MUTSCH (1995) und den Ergebnissen eines Bio-monitoringprogrammes mittels Moosen entlang dieses Höhenprofils von ZECHMEISTER (1994). Der zuletzt genannte Autor konnte an mehreren Höhenprofilen in Österreich die höhere Eintragungssituation von Schwermetallen an hochgelegenen Standorten nachweisen. Im Rahmen der österreichweiten Waldbodenzustandsinventur konnte ebenfalls ein Anstieg der Blei- und Cadmiumgehalte im Waldboden mit der Seehöhe nachgewiesen werden (FORSTLICHE BUNDESVERSUCHSANSTALT 1992). Generell zeigt sich somit eine höhere Belastungssituation hochgelegener alpiner Standorte Österreichs auch bei diesen beiden Schwermetallen. Daß dies auch für die meisten persistenten organischen Schadstoffe gilt, wurde in vorhergehenden Kapiteln illustrativ dargestellt.

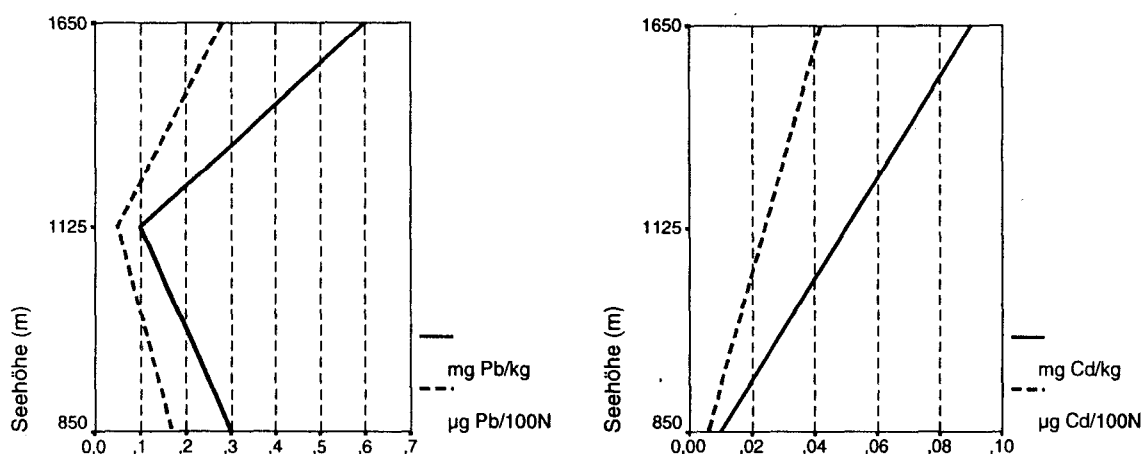


Abb. 3.8.5: Blei und Cadmium in Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) entlang des Höhenprofils Achenkirch

3.8.3 Schwermetalle in einzelnen Nadeljahrgängen ausgewählter Standorte

Ausgeprägte Zunahmen der Schwermetallkonzentrationen mit dem Nadelalter zeigen sich besonders bei Eisen und Blei, teilweise auch bei Kupfer. Bei diesen Elementen sind die Gehalte im 3. Nadeljahrgang teilweise mehr als doppelt so hoch wie im 1. Nadeljahrgang. Bei Mangan, Zink und Cadmium sind die Gehalte in den älteren Nadeljahrgängen zwar höher wie im 1. Nadeljahrgang, eine stetige Zunahme der Gehalten mit dem Nadelalter wurde jedoch nur bei einzelnen Standorten festgestellt. Bei Nickel wurden teilweise auch geringere Nadelgehalte in den beiden älteren Nadeljahrgängen vergleichsweise zum jüngsten Nadeljahrgang nachgewiesen (Abb. 3.8.6). Insgesamt zeigt sich, daß sowohl element- als auch standortsspezifisch Unterschiede des Anreicherungsverhaltens mit dem Nadelalter gegeben sind. Auffällig ist beispielsweise, daß bei Standort 23 alle Schwermetalle eine ausgeprägte Anreicherung mit dem Nadelalter aufweisen.

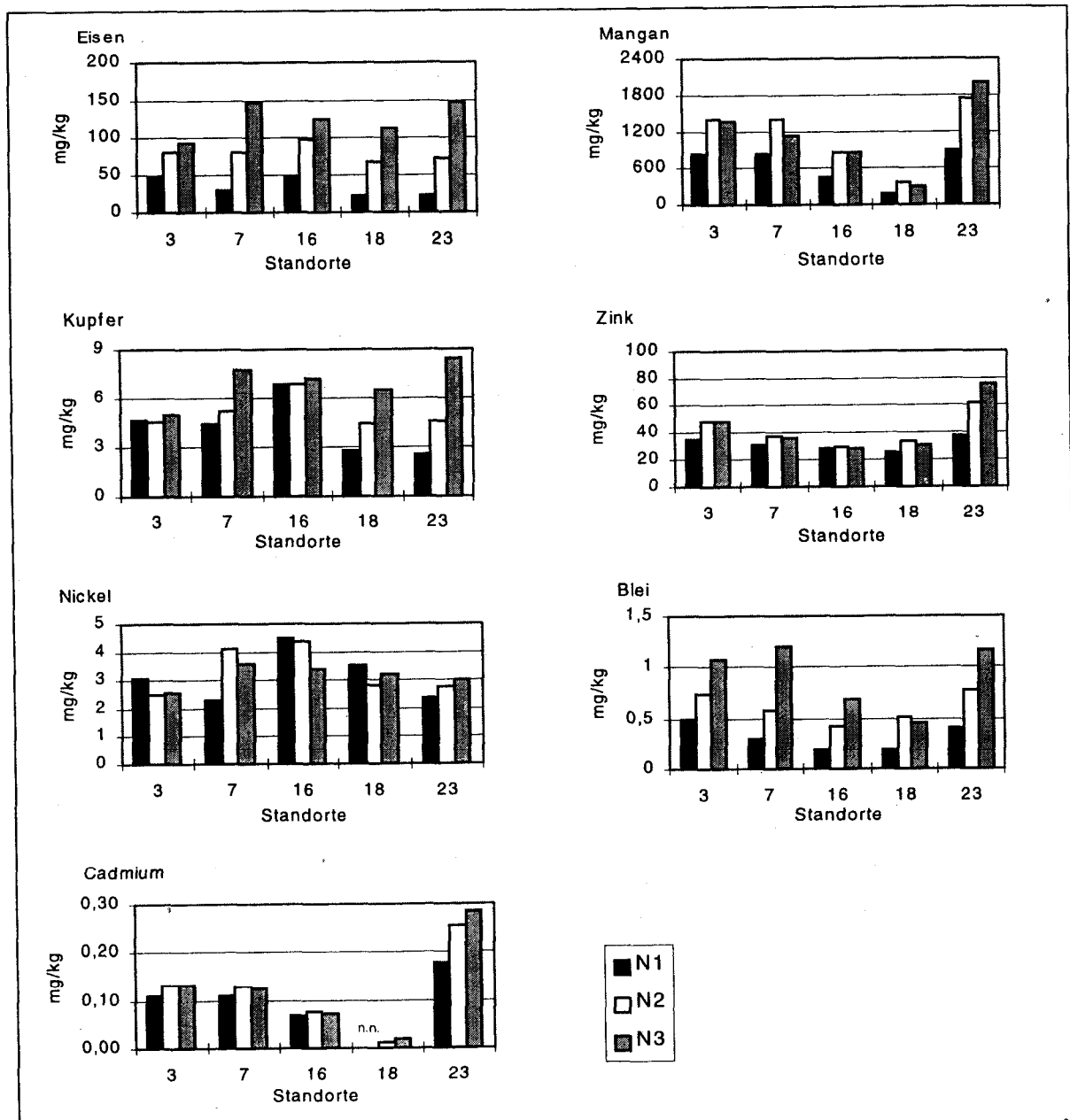


Abb. 3.8.6: Schwermetallgehalte in den Nadeljahrgängen 1-3 ausgewählter Standorte

3.8.4 Zusammenfassung 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, die ausgeprägten Schadstoffcharakter aufweisen, 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. Zusammenhänge zwischen den Schwermetallgehalten in den Nadeln und den Gesamtgehalten in einzelnen Bodentiefenstufen konnten mit Ausnahme von Zink nicht nachgewiesen wer-

den. Zwischen den Nadelgehalten der Elemente Eisen und Kupfer, Mangan und Nickel, Mangan und Cadmium sowie Mangan und Aluminium konnten signifikant positive Beziehungen identifiziert werden. Bodenchemische Einflüsse sind für das Zustandekommen dieses Ergebnisses in Betracht zu ziehen.

Anhand der Ergebnisse für das untersuchte Höhenprofil konnte nachgewiesen werden, daß die höhere Belastung hochgelegener alpiner Standorte bei den meisten organischen Schadstoffen auch für Blei und Cadmium zutrifft. Somit scheinen hochgelegene Regionen Österreichs generell einem höheren Schadstoffeintrag ausgesetzt zu sein.

Die Untersuchung der ersten drei Nadeljahrgänge ausgewählter Standorte ergab ausgeprägte Konzentrationszunahmen mit dem Nadelalter bei den Elementen Eisen, Blei und teilweise Kupfer. Element- und standortsspezifische Unterschiede im Anreicherungsverhalten mit dem Nadelalter wurden festgestellt.

Besonders die Ergebnisse für Blei zeigen, daß die konsequente Strategie der Emissionsminderung während der vergangenen Jahre sich in geringeren Nadelgehalten äußert. Aufgrund der ungünstigen Eintragssituation hochgelegener Standorte sollten weitere Bemühungen unternommen werden, um den Schwermetalleintrag in die österreichische Landschaft zu verringern. Anhand der Ergebnisse eines österreichweiten Schwermetall-Monitoringprogrammes mit Moosen (ZECHMEISTER 1997) konnte deutlich gezeigt werden, daß dies weitere Maßnahmen im Land sowie Bemühungen auf internationaler Ebene zur Verringerung des grenzüberschreitenden Schadstofftransportes umfassen sollte.

3.9 Zusammenhänge zwischen den Parametern

Anmerkung: Nachfolgend werden lediglich die signifikanten Korrelationen ($p < 0,05$) zwischen Parametern nach Spearman bzw. Pearson (bei Normalverteilung) vollständig angeführt. Finden sich für einzelne Parameter keine Angaben, so konnten keine Zusammenhänge abgesichert werden. In allen nachfolgenden Scatterplots werden die zu den Grafiken zugehörigen Pearson-Korrelationskoeffizienten dargestellt und Regressionsgeraden nur dann dargestellt, wenn signifikante Korrelationen bestehen. Bei nicht normalverteilten Variablen, die nach Spearman Rank signifikant korrelieren, wurden für ein Erlangen von Normalverteilung logarithmische Umskalierungen durchgeführt, die Pearson Korrelationskoeffizienten mit den logarithmisch skalierten Variablen berechnet und diese in den Grafiken angegeben. Auf logarithmische Skalierungen in den Scatterplots ist zu achten.

3.9.1 Zusammenhänge der untersuchten Schadstoffe mit anderen Parametern

Neben den untersuchten organischen Schadstoffen und Schwermetallen standen folgende zusätzliche Parameter für eine Überprüfung auf Zusammenhänge zur Verfügung. Die Daten der mit * gekennzeichneten Parameter wurden von der Forstlichen Bundesversuchsanstalt zur Verfügung gestellt.

Seehöhe*

Alter des Bestandes

100-Nadelgewicht (1. Nadeljahrgang 1993)

Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Kalium, Calcium, Magnesium (1. Nadeljahrgang 1993)*

Gehalte löslicher cuticulärer Lipide (1. Nadeljahrgang 1993)

Wachsqualität (1. Nadeljahrgang 1993)

Durchschnittlicher Verlichtungsgrad der Fichte 1993 und 1989 bis 1993*

pH-Werte (Auflagehumus, Mineralbodenschichten 0-10 cm, 10-20 cm)*

Masse an Auflagehumus je Hektar

Organischer Kohlenstoffgehalt im Auflagehumus*

3.9.1.1 Fichtennadeln

Die *Seehöhe* zeigte signifikant negative Korrelationen mit den *HCH*-, *HCB*-, *DDX*- und *PAH*-Gehalten der Nadeln. Diese Zusammenhänge sind jedoch teilweise auf die regionsweisen Unterschiede zwischen Konzentrationen und Seehöhen der Standorte und weniger auf die Seehöhe als bestimmenden Parameter zurückzuführen. Auf die einzelnen Kapitel zu diesen Schadstoffen sei in diesem Zusammenhang verwiesen. Anhand der Auswertungen in diesen Kapiteln scheint nur bei HCH und PAH der negative Zusammenhang zwischen der Konzentration in den Nadeln und der Seehöhe tatsächlich auf einen maßgeblichen Einfluß der Seehöhe auf die Konzentrationen hinzuweisen. Die Zusammenhänge von HCH sowie dem am stärksten mit der Seehöhe korrelierten PAH Pyren werden anhand von Scatterplots dargestellt (Abb. 3.9.1).

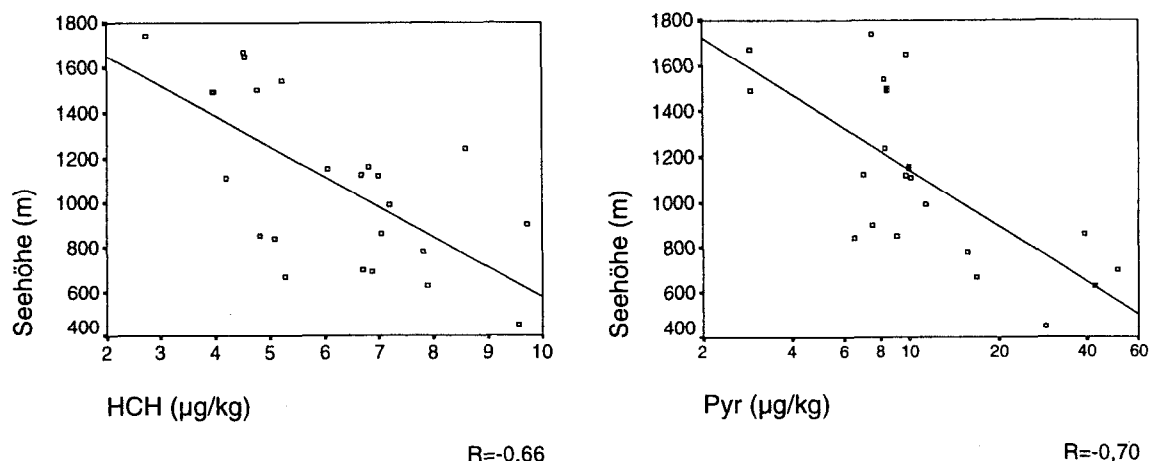


Abb. 3.9.1: Zusammenhänge zwischen Seehöhe der Standorte und HCH sowie Pyren in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

Eine schwache negative Korrelation zeigte sich zwischen dem Alter der Bestände und dem HCH-Gehalt in den Nadeln. Zwischen Alter der Bestände und dem HCH-Auflagehumusgehalt besteht eine schwach ausgeprägte positive Beziehung (vgl. Kap. 3.9.1.2). Bezogen auf die einzelnen Isomere zeigt sich dieser Zusammenhang bei den Nadeln nur beim γ -Isomer (Lindan) signifikant, ist bei diesem Isomer allerdings ausgeprägter als bei der Summe HCH (Abb. 3.9.2). Gleiches gilt beim Auflagehumus für das α -Isomer (vgl. Kap. 3.9.1.2). Mit Korrelationskoeffizienten um -0,5 ist der Zusammenhang zwischen Alter und HCH-Konzentration in den Nadeln jedoch sehr schwach, sodaß - falls die Korrelation nicht überhaupt zufällig ist - das Bestandesalter nur einen sehr geringen Erklärungsanteil an den HCH-Konzentrationen hat. Dies ist auch anhand der weiten Streuung der Gehalte in Abbildung 3.9.2 ersichtlich. Das Bestandesalter könnte allerdings einen Hinweis auf den Zeitpunkt von Lindan-Anwendung in den Beständen darstellen und somit indirekt für diesen Zusammenhang verantwortlich sein. Um so jünger die Bestände desto weniger weit zurück liegt der Zeitpunkt möglicher Lindan-Anwendungen im Wald und desto höher sind daher besonders die Gehalte des Lindan-Isomers.

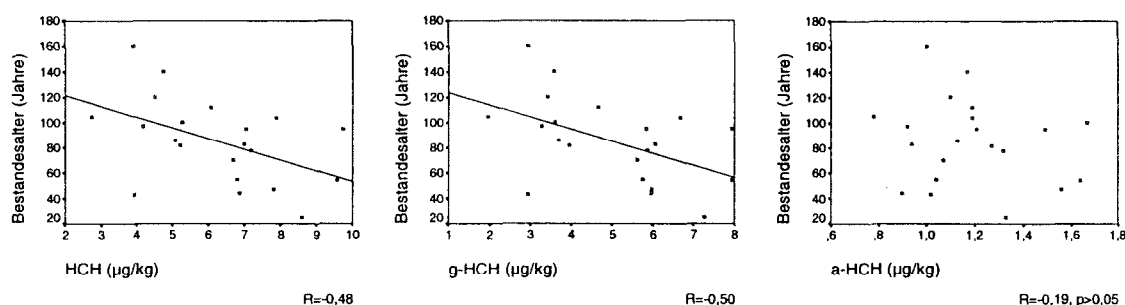


Abb. 3.9.2: Zusammenhänge zwischen Bestandesalter und HCH in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

Ebenfalls negative Zusammenhänge weist das 100-Nadelgewicht mit den Mangan- und Cadmiumgehalten auf. Somit weisen Fichten mit höherem 100-Nadelgewicht tendenziell geringere Gehalte an diesen Elementen im 1. Nadeljahrgang auf (Abb.3.9.3). Allerdings zeigt sich auch hier, daß die Zusammenhänge sehr lose sind und sich bei Cadmium wesentlich auf einen Ausreißer stützen. Zwischen 100-Nadelgewicht und den Gehalten organischer Schadstoffe in den Nadeln zeigten sich keine signifikanten Zusammenhänge. Somit stellt das 100-Nadelgewicht bei den untersuchten organischen Verbindungen eine unwesentliche

Einflußgröße auf die je kg Nadeln bezogenen gehaltsmäßigen Unterschiede beim Gesamtkollektiv der Standorte dar. Dies konnte bereits anhand der Darstellungen in den einzelnen Kapiteln zu den unterschiedlichen Schadstoffen vermutet werden.

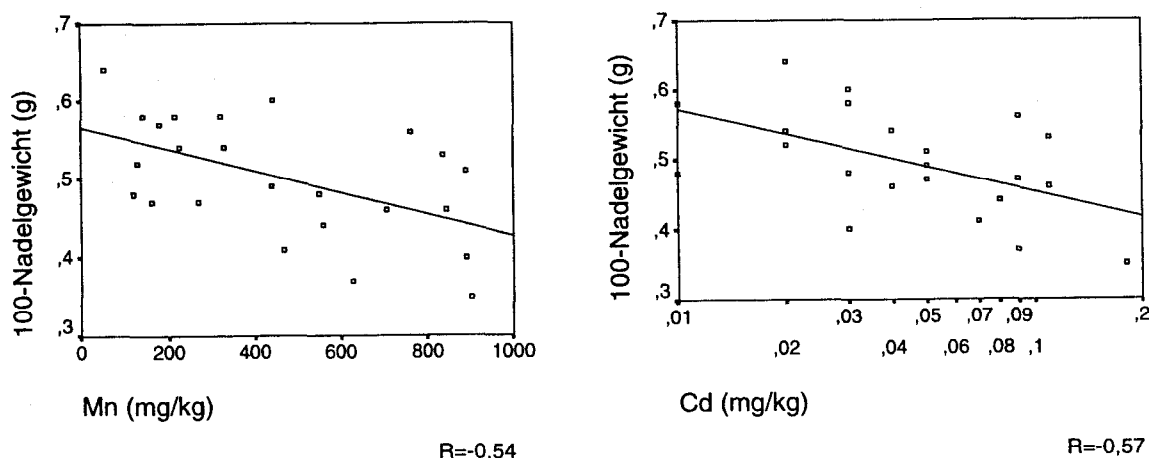


Abb. 3.9.3: Zusammenhänge zwischen 100-Nadelgewicht und Mangan sowie Cadmium in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

Zwischen den *Nährelementgehalten* und den einzelnen untersuchten Substanzen im 1. Nadeljahrgang wurden folgende Beziehungen identifiziert: *Phosphor* korreliert negativ mit *HCH*, *HCB* und *Blei*. *Kalium* korreliert positiv mit *Aluminium* und negativ mit *Kupfer*. *Calcium* und *Magnesium* korreliert positiv mit *Zink* (Abb. 3.9.4). Auch die meisten dieser Zusammenhänge sind als nicht sehr straff zu bezeichnen. Die Beziehungen zwischen Calcium bzw. Magnesium mit Zink dürften Ausdruck für die unterschiedliche Ernährungssituation der Bäume aufgrund des Ausgangssubstrates sein.

Der Nadelgehalt löslicher cuticulärer Lipide (SCL) spielt besonders bei der Aufnahme der fettlöslichen organischen Verbindungen eine Rolle. Unterschiedliche Nadelgehalte der untersuchten Standorte könnten somit auch durch unterschiedliche SCL-Gehalte beeinflusst sein. Es zeigte sich jedoch, daß die *SCL-Gehalte* mit keinem der untersuchten Parameter in den Nadeln signifikant korrelieren. Somit sind bei den organischen Schadstoffen die nadelgehaltsmäßigen Unterschiede des Gesamtkollektivs der Standorte unabhängig von den SCL-Gehalten in den Nadeln. In Abbildung 3.9.5 wird dies exemplarisch dargestellt.

Die Werte für die *Wachsqualität* zeigen positive Korrelationen mit den *Aluminium*-, *Mangan*- und *Bleigehalten* in den Nadeln. Dies bedeutet, daß bei Standorten mit stärkerer Erosion bzw. Degradation der stomatären Wachse die Gehalte dieser Elemente in den Nadeln höher sind. Dieses Ergebnis wurde bereits in TRIMBACHER et al. (1995) ausführlich interpretiert.

Schwach ausgeprägte negative Zusammenhänge zeigten sich zwischen den durchschnittlichen *Verlichtungsgraden* der Fichte im Jahr 1993 und für die Periode 1989 bis 1993 und den *Zinkgehalten* in den Nadeln. Eine Erklärung dafür liegt nicht auf der Hand, sodaß Zufälligkeit oder der Einfluß eines dritten Parameters als Grund für dieses Ergebnis wahrscheinlich ist.

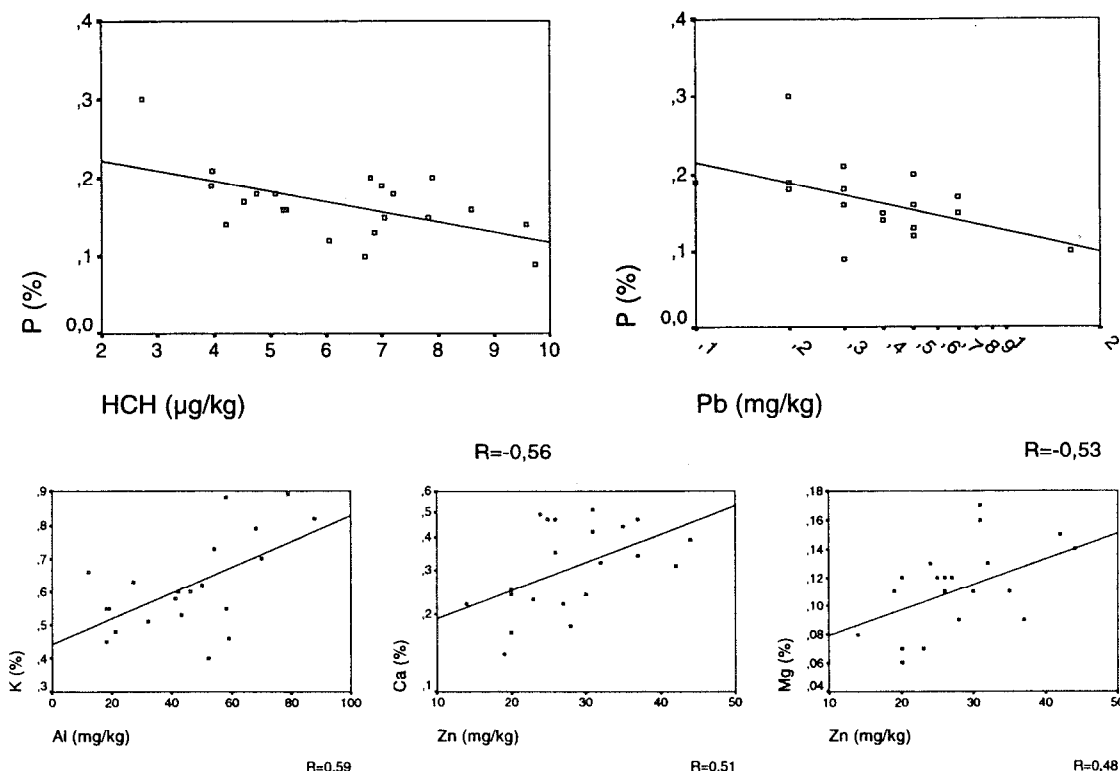


Abb. 3.9.4: Zusammenhänge zwischen einzelnen Nährstoffen und den untersuchten Substanzen in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

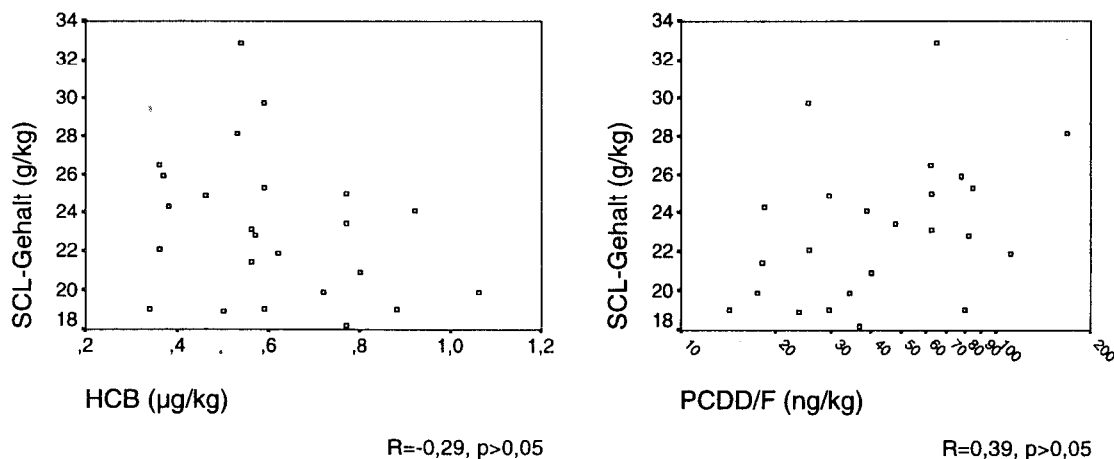


Abb. 3.9.5: Scatterplots zwischen den Gehalten löslicher cuticulärer Lipide (SCL) und HCB sowie PCDD/F in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

Zwischen den *pH*-Werten im Auflagehumus und in den Mineralbodentiefenstufen und den Gehalten einzelner Metalle in den Nadeln zeigten sich teilweise signifikante Zusammenhänge. Die *pH*-Werte des Auflagehumus korrelieren negativ mit den *Aluminium*-, *Eisen*- und *Mangankonzentrationen* der Nadeln (Abb. 3.9.6). Insgesamt gehen diese Ergebnisse konform mit bekannten Tatsachen aus der Literatur, daß diese Elemente in saureren Böden verfügbarer sind und somit auch stärker von den Bäumen aufgenommen werden (BERGMANN 1993, MARSCHNER 1995). Anhand der Hilfslinien in Abbildung 3.9.6 ist ersichtlich, daß Aluminiumgehalte über 30 mg/kg und Mangangehalte über 300 mg/kg aus-

schließlich bei pH-Werten (in H₂O) des Auflagehumus um 4,5 und darunter auftreten. Es ist auch ersichtlich, daß der Zusammenhang zwischen den pH-Werten und diesen Elementen besser durch Kurven dargestellt werden könnte, die im pH-Wertebereich 4,5 bis 6,0 steiler sind und sich im Bereich darunter verflachen. Bemerkenswert ist, daß die pH-Werte der darunterliegenden Mineralbodentiefenstufen nicht mehr signifikant mit den Mangan- und Eisengehalten der Nadeln, dafür aber zusätzlich zu den Aluminium- auch mit den Nickelgehalten der Nadeln in negativen Zusammenhang stehen. Die Zinkgehalte der Nadeln sind positiv mit den pH-Werten der Mineralbodentiefenstufen korreliert.

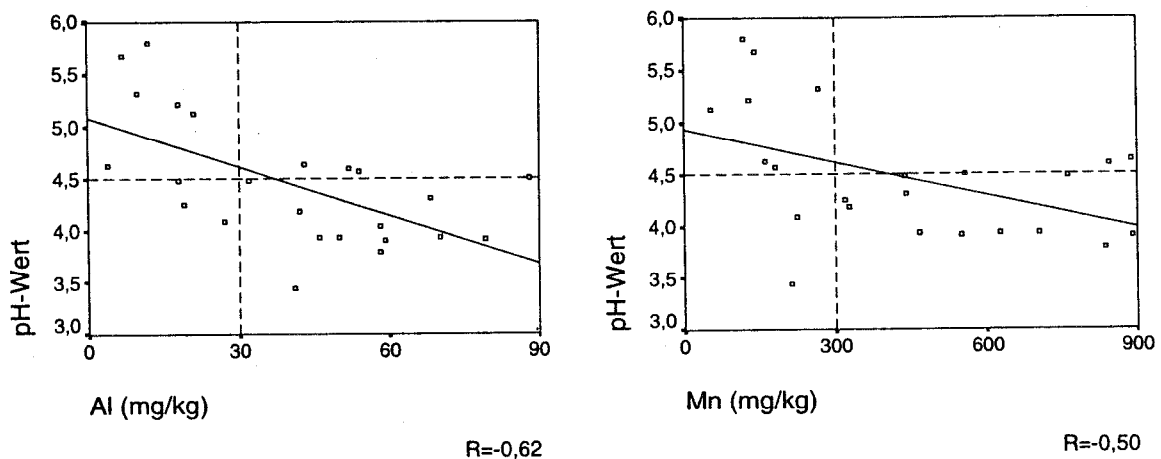


Abb. 3.9.6: Zusammenhänge zwischen den pH-Werten des Auflagehumus und Aluminium sowie Mangan in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

Die Aluminium- und Mangangehalte der Nadeln sind positiv mit der Masse an Auflagehumus je Hektar korreliert. Dieser Zusammenhang ist jedoch kein direkter, sondern ist durch den Einfluß des Boden-pH-Wertes auf diese Parameter erklärbar. Wie in Abbildung 3.9.6 dargestellt sinken mit steigenden pH-Werten die Gehalte dieser Elemente in den Nadeln. Bei saureren Bodenbedingungen ist die Umsetzung des Humus schlechter, weshalb saurere Standorte mächtigere Auflagehumusschichten aufweisen. Die für die untersuchten Standorte festgestellten signifikanten negativen Korrelationen zwischen den pH-Werten des Auflagehumus bzw. des Mineralbodens und der Masse an Auflagehumus je Hektar bestätigen diese Tatsache (vgl. Kap. 3.9.1.2).

Rein zufällig dürften die festgestellten negativen Korrelationen zwischen einzelnen PAH sowie Eisen in den Nadeln und dem Gehalt von organischem Kohlenstoff im Auflagehumus zustande kommen. Eine Erklärung dafür bietet sich jedenfalls nicht an.

3.9.1.2 Auflagehumus

Wie bei den Nadeln zeigt sich auch beim Auflagehumus eine signifikante negative Korrelation zwischen der Seehöhe und den PAH-Gehalten im Auflagehumus (Abb. 3.9.7). Der Zusammenhang ist allerdings sehr schwach ausgeprägt, und eine Abnahme der PAH-Gehalte im Auflagehumus mit der Seehöhe konnte im untersuchten Höhenprofil nicht festgestellt werden (vgl. Kap. 3.7.5.2). Es ist daher anzunehmen, daß der gefundene statistische Zusammenhang aufgrund regionaler Gemeinsamkeiten der Standorte in Bezug auf Seehöhe und PAH-Gehalte im Auflagehumus und nicht auf eine kausale Abhängigkeit der PAH-Gehalte im Auflagehumus von der Seehöhe zurückzuführen ist.

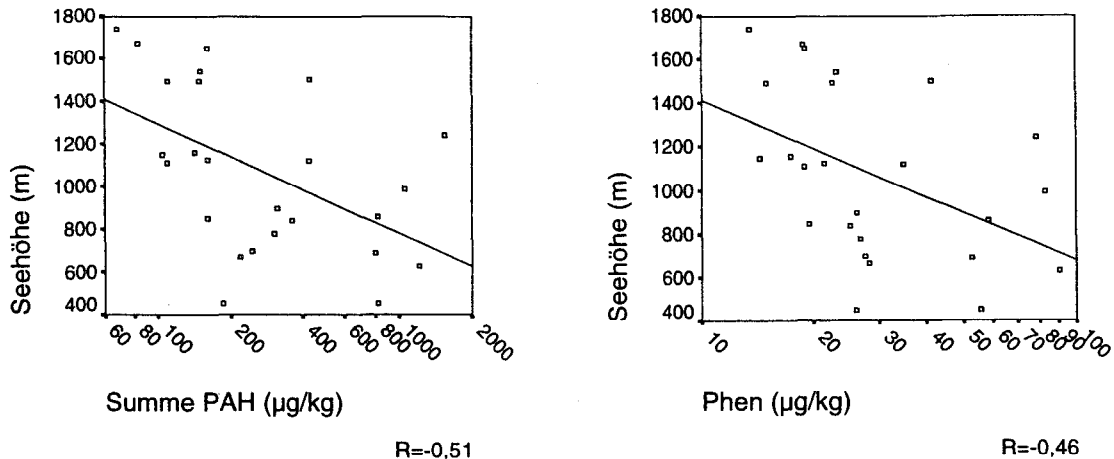


Abb. 3.9.7: Zusammenhänge zwischen Seehöhe der Standorte und der Summe PAH sowie Phenanthrenen im Auflagehumus

Bereits im vorhergehenden Kapitel 3.9.1.1 wurde die negative Korrelation zwischen den HCH-Konzentrationen im 1. Nadeljahrgang und dem Bestandesalter dargestellt. Mindestens genauso bemerkenswert ist der positive Zusammenhang zwischen dem *Bestandesalter* und den *HCH-Gehalten* im Auflagehumus, der sich bei den einzelnen Isomeren nur beim α -Isomer in signifikanter Form zeigt (Abb. 3.9.8). Bei zunehmendem Bestandesalter steigen die Gehalte der Summe HCH und dieses Isomers im Auflagehumus. Sofern dieses Ergebnis nicht zufällig ist, bieten sich lediglich anwendungsbedingte Ursachen als mitbeeinflussender Faktor für diese Zusammenhänge an. Lindan wurde auch in österreichischen Wäldern als Insektizid eingesetzt. Das α -Isomer stellt ein Umwandlungsprodukt des γ -Isomers (Lindan) dar und war zusätzlich in früheren Jahrzehnten auch im kommerziellen Lindan zu höheren Anteilen enthalten. Mit Zunahme des Zeitraums seit einer Lindan-Anwendung nimmt somit das α -Isomer zu, was eine mögliche Erklärung für die positive Korrelation zwischen dessen Gehalten im Auflagehumus und dem Bestandesalter darstellen könnte.

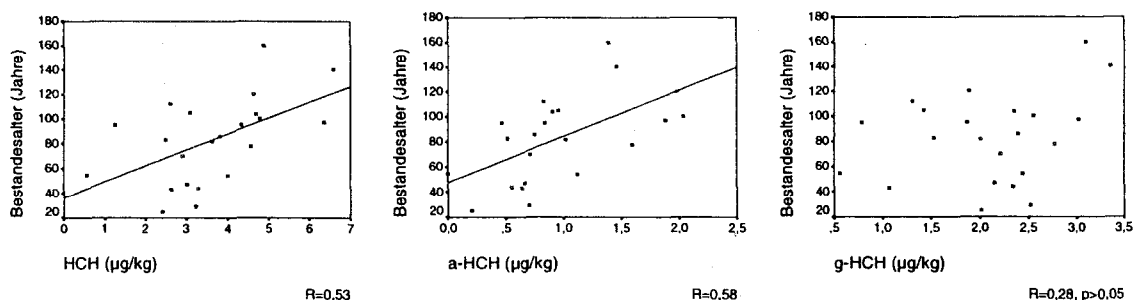


Abb. 3.9.8: Zusammenhänge zwischen dem Bestandesalter der Standorte und HCH im Auflagehumus

Zwischen den *Nährelementen* in den Nadeln und der Belastung einzelner untersuchten Verbindungen im Auflagehumus konnten teilweise negative Korrelationen identifiziert werden, das heißt, daß mit zunehmenden Schadstoffgehalten die Gehalte der Nährelemente in den Nadeln sinken (Abb. 3.9.9 und 3.9.10). *Calcium* sowie *Magnesium* in den Nadeln korrelieren negativ mit HCB, PCB, PCDD/F sowie Blei im Auflagehumus. *Magnesium* korreliert zusätzlich auch mit γ -HCH (Lindan), jedoch nicht mit der Summe der HCH-Isomere im Auflagehumus. Es zeigt sich auch, daß diese beiden Nährelemente in den Nadeln mit der Summe der Z-Werte von HCB, PCB, PCDD/F und Blei für den Auflagehumus negativ korreliert sind

(Abb. 3.9.11). Die Summenbelastung dieser Verbindungen wurde anhand von Z-Werten (Mittelwert je Substanz ist gleich 0, Standardabweichung ist gleich 1) ausgedrückt, um die unterschiedlichen Skalierungen dieser Schadstoffe auszugleichen. Hohe Z-Wert-Summen anhand Abbildung 3.9.11 entsprechen somit Standorten die eine hohen Summenbelastung für HCB, PCB, PCDD/F und Blei im Auflagehumus aufweisen. Mit Zunahme der Belastung mit diesen Schadstoffen sinken die Elementgehalte von Calcium und Magnesium im 1. Nadeljahrgang.

Es erscheint auf der ersten Blick nicht sinnvoll Korrelationen zwischen den Nährelementgehalten in den Nadeln und den Gehalten von organischen Schadstoffen und Schwermetallen im Auflagehumus zu berechnen, da ein kausaler Zusammenhang zwischen diesen Parametern schwer vorstellbar ist. Es wurde in den allgemeinen Einleitungskapiteln zu den einzelnen Schadstoffen dargestellt, daß organische Schadstoffe auch das Bodenleben negativ beeinflussen können. Bei höheren Schwermetallbelastungen ist dies ebenfalls möglich. Das Bodenleben ist maßgeblich für den Humusabbau und Nährstoffumsatz im Boden und somit auch für das Zurverfügungstellen von Nährstoffen für die Pflanzenernährung verantwortlich. Anhand dieser Zusammenhänge wäre denkbar, daß die Belastung des Auflagehumus mit organischen Schadstoffen einen Einfluß auf die Ernährung der Bäume ausüben könnte.

Es wird nachfolgend gezeigt werden, daß zwischen den pH-Werten des Auflagehumus sowie dem Vorrat an Auflagehumus je Hektar und den Konzentrationen organischer Schadstoffe im Auflagehumus signifikante Korrelationen bestehen. Es besteht daher die Möglichkeit, daß pH-Wert und Vorrat an Auflagehumus die eigentlichen Prädiktoren sind, da diese Parameter auch einen Einfluß auf die Nährelementversorgung der Bäume haben können. Anhand Abbildung 3.9.12 ist beispielsweise ersichtlich, daß der pH-Wert des Auflagehumus signifikant positiv mit den Calciumgehalten der Nadeln in Zusammenhang steht. Der Vorrat an Auflagehumus zeigt allerdings mit Korrelationskoeffizienten um Null keinen Zusammenhang mit den Calcium- und Magnesiumgehalten der Nadeln (Abb. 3.9.12). Es wurden daher bei der Berechnung partieller Korrelationen zwischen den in den Abbildungen 3.9.9, 3.9.10 und 3.9.11 dargestellten signifikant korrelierenden Variablen nur der pH-Wert als Kontrollvariable mitberücksichtigt. Dabei zeigte sich, daß bei Konstanzhaltung der pH-Werte zwar die Richtung der Korrelation (negativ) zwischen den Gehalten der beiden Nährelemente und den in Abbildung 3.9.9 dargestellten Schadstoffen gleich bleibt, die Korrelationskoeffizienten aber etwas kleiner werden und die Signifikanz ($p < 0,05$) der Beziehungen in den meisten Fällen verloren geht. Ausnahmen dazu stellen die negativen Korrelationen zwischen Magnesium in den Nadeln und γ -HCH sowie Blei im Auflagehumus dar, die auch bei Konstanzhaltung des pH-Wertes signifikant bleiben. Das gleiche gilt für den negativen Zusammenhang zwischen Magnesium in den Nadeln und die in Abbildung 3.9.11 dargestellte Variable für die Summenbelastung mit HCB, PCB, PCDD/F und Blei.

Es ist somit insgesamt nicht auszuschließen, daß neben dem statistischen Zusammenhang einer schlechteren Calcium- und Magnesiumernährung bei höheren Gehalten mit den erwähnten Schadstoffen im Auflagehumus, bei Magnesium auch ein kausaler Zusammenhang mit der Belastung des Auflagehumus an Lindan, Blei sowie der Summe der Belastung mit HCB, PCB, PCDD/F und Blei besteht.

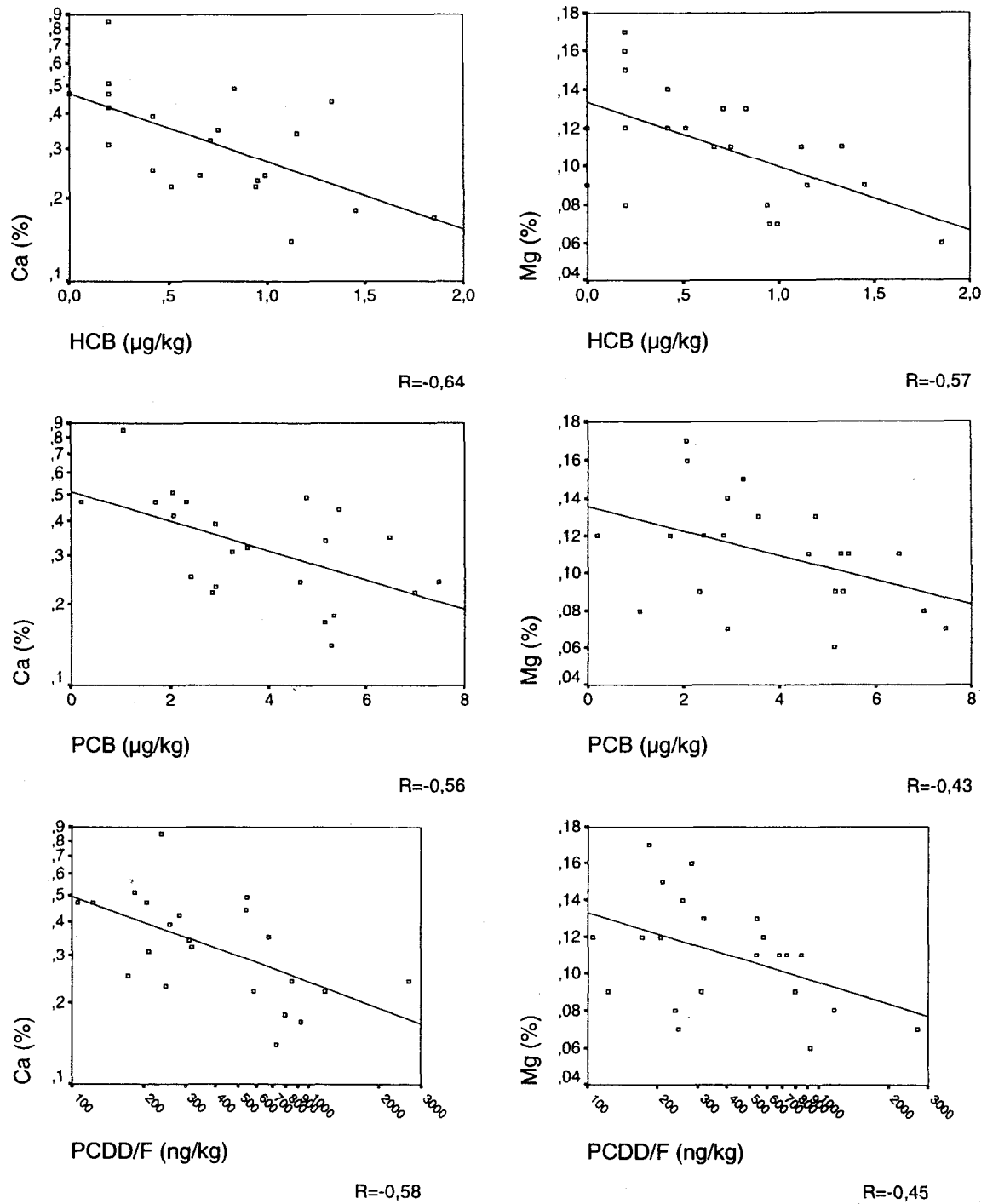


Abb. 3.9.9: Zusammenhänge zwischen Calcium sowie Magnesium im 1. Nadeljahrgang und HCB, PCB sowie PCDD/F im Auflagehumus

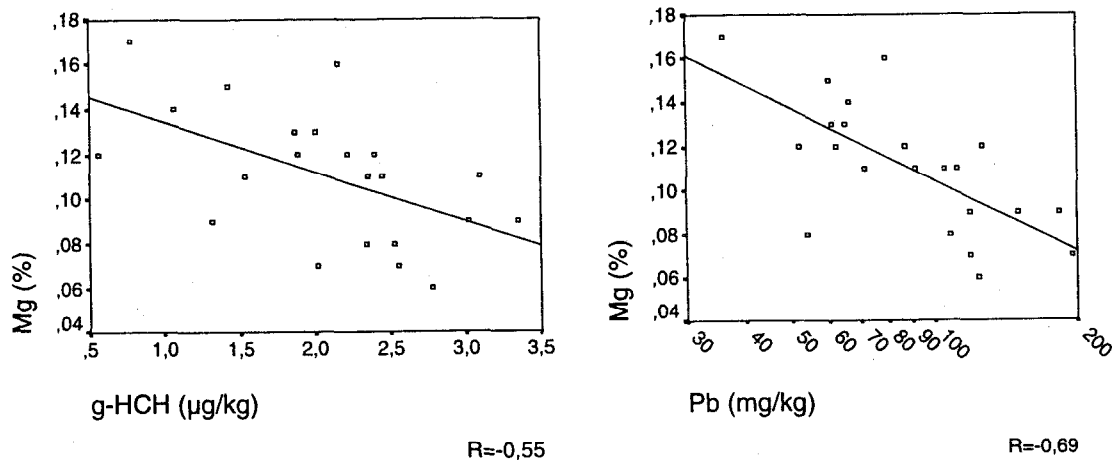


Abb. 3.9.10: Zusammenhänge zwischen Magnesium im 1. Nadeljahrgang und γ -HCH sowie Blei im Auflagehumus

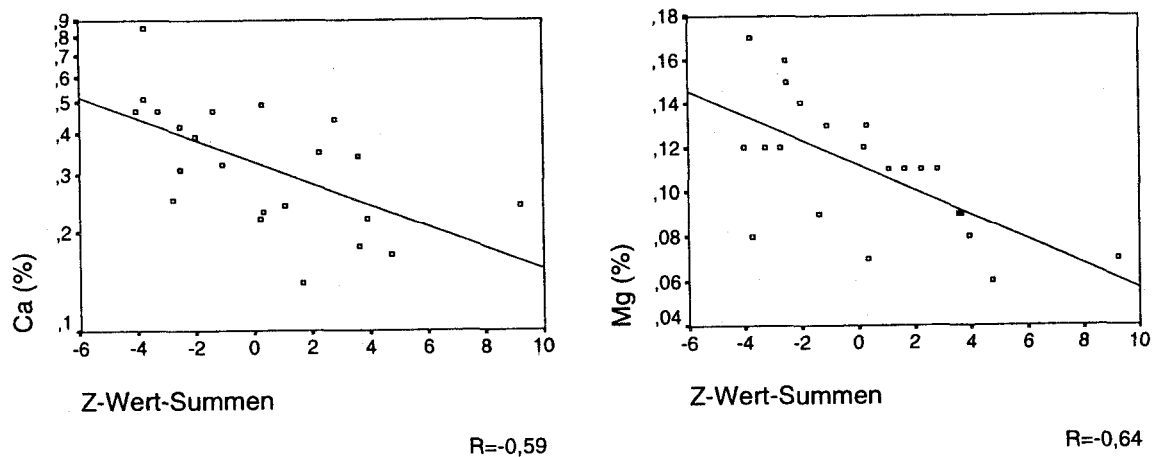


Abb. 3.9.11: Zusammenhänge zwischen Calcium und Magnesium im 1. Nadeljahrgang und den Z-Wert-Summen der Substanzen HCB, PCB, PCDD/F und Blei im Auflagehumus

Der Schwefelgehalt der Nadeln ist positiv mit dem DDX-Gehalt des Auflagehumus korreliert, aber auch positiv mit dem Vorrat an Auflagehumus korreliert (Abb. 3.9.13). Somit scheint tendenziell auf Standorten mit höherer Schwefelbelastung auch ein höherer mehrjähriger DDX-Eintrag und eine schlechtere Humusumsetzung vorzuliegen. Letzteres scheint insofern zutreffend zu sein, als besonders die pH-Werte des Auflagehumus negativ mit dem Vorrat an Auflagehumus je Hektar korreliert sind (Abb. 3.9.20). Dieses Ergebnis fügt sich in die bekannte Tatsache, daß mit saureren Bodenbedingungen die Humusumsetzung langsamer wird und der Vorrat an Auflagehumus je Hektar daher höher ist. Angesichts der Korrelation der Schwefelgehalte der Nadeln mit dem Vorrat an Auflagehumus je Hektar scheint eine Mitbeeinflussung der versauernden Wirkung von Schwefeleinträgen am Zustandekommen dieses Ergebnisses für das untersuchte Standortskollektiv mitverantwortlich zu sein. Im Unterschied dazu ist ein kausaler Zusammenhang zwischen den Schwefelgehalten der Nadeln und dem DDX-Gehalt im Auflagehumus unwahrscheinlich.

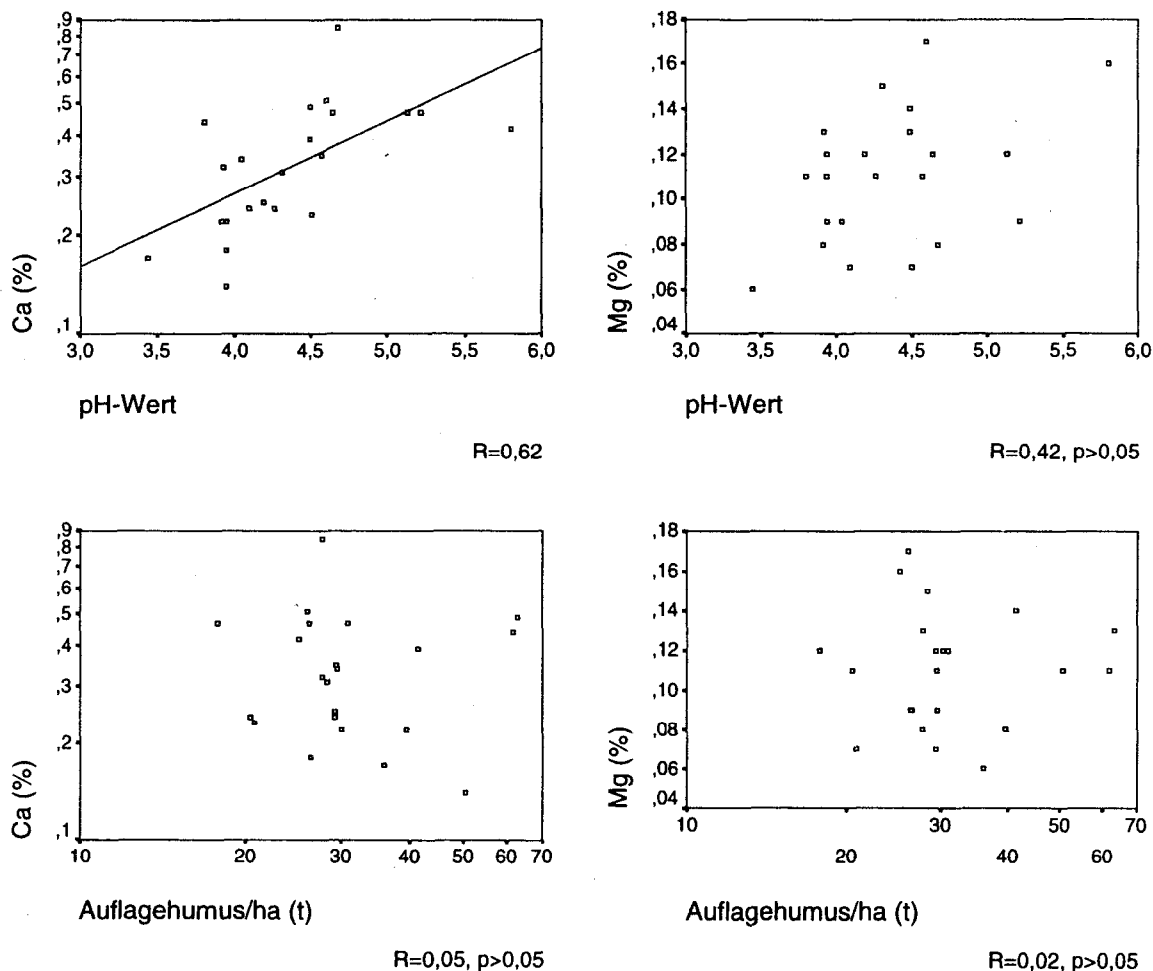


Abb. 3.9.12: Scatterplots zwischen Calcium sowie Magnesium im 1. Nadeljahrgang und den pH-Werten (in H₂O) im Auflagehumus sowie den Massen an Auflagehumus je Hektar

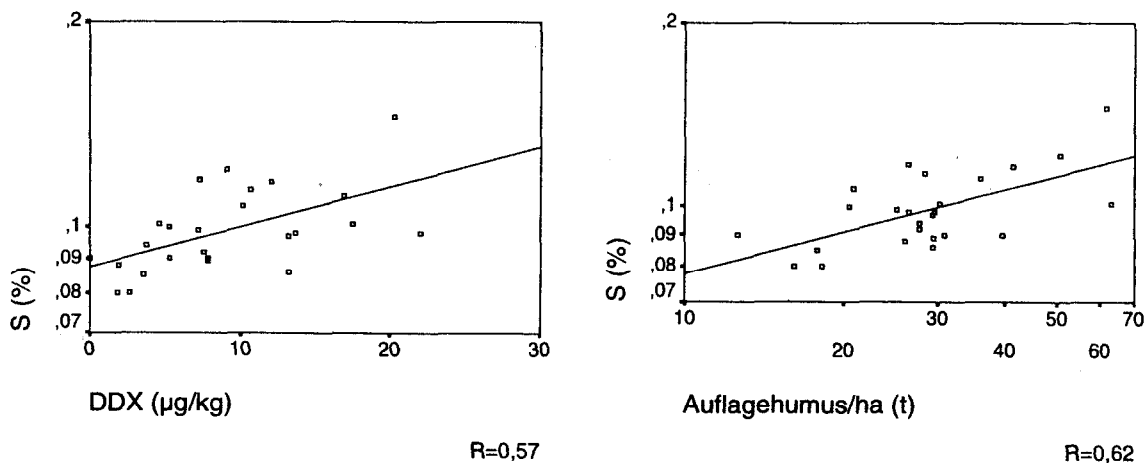


Abb. 3.9.13: Zusammenhänge zwischen Schwefel im 1. Nadeljahrgang und DDX im Auflagehumus sowie den Massen an Auflagehumus je Hektar

Zwischen den pH-Werten des Auflagehumus und der Mineralbodentiefenstufe 0-10 cm und den Auflagehumusgehalten an HCB, DDX, PAH, PCB und PCDD/F konnten negative Kor-

relationen identifiziert werden, die fast durchwegs signifikant sind (Abb. 3.9.14 bis 3.9.18). Lediglich die PAH-Gehalte des Auflagehumus korrelieren nur mit den pH-Werten des Auflagehumus (Abb. 3.9.16). Bemerkenswert ist weiters, daß bei den PCDD/F besonders die niedrigchlorierten Homologen korrelieren, während beispielsweise das OCDD nicht mit dem pH-Wert signifikant korreliert ist (Abb. 3.9.18).

Es ist eher auszuschließen, daß ein direkter kausaler Zusammenhang zwischen den pH-Werten des Bodens und den Konzentrationen der organischen Schadstoffe im Auflagehumus besteht. Der pH-Wert des Bodens übt keinen Einfluß auf die Bindungs- und Transportmechanismen im Boden bei den in der vorliegenden Untersuchung mit den pH-Werten korrelierenden organischen Schadstoffe aus (LITZ & BLUME 1989, SAWHNEY & BROWN 1989). Somit ist ein kausaler Zusammenhang zwischen den pH-Werten und den Konzentrationen der Verbindungen unwahrscheinlich.

Der pH-Wert des Bodens spielt jedoch eine Rolle für den biologischen Umsatz und somit die Masse an Auflagehumus je Hektar. Dies zeigt sich auch an den nachgewiesenen, allerdings nicht sehr straffen Korrelationen zwischen den pH-Werten und dem Vorrat an Auflagehumus je Hektar (Abb. 3.9.20).

Die tendenziellen Zunahmen der Konzentrationen im Auflagehumus mit sinkenden pH-Werten könnten daher auch durch den Einfluß des pH-Wertes auf den Humusumsatz mitverursacht sein. Dies wäre auch insoferne vorstellbar als bei „schlechteren“ Humusformen mit einem langsameren Humusumsatz bzw. Humusdecken mit mächtigeren Of- und Oh-Auflagehumushorizonten höhere Konzentrationen von organischen Schadstoffen festgestellt wurden (vgl. MATZNER et al. 1981, REISCHL et al. 1990a, TEBAAY et al. 1993, HARTMANN 1995). Korrespondierend dazu zeigten sich in der vorliegenden Studie signifikant positive Korrelationen zwischen der *Masse an Auflagehumus je Hektar* und den Konzentrationen von HCB, DDX, PCB und TCDD - nicht jedoch der Summe PCDD/F - im Auflagehumus (Abb. 3.9.19). Die Korrelationen sind allerdings sehr schwach ausgeprägt, sodaß der Einfluß des Auflagehumusvorrats auf die Konzentrationen dieser Substanzen im Auflagehumus gering sein dürfte.

Schließlich, da es sich v.a. bei HCB und DDX um Substanzen handelt die einen negativen Einfluß auf das Bodenleben ausüben können, ist auch nicht auszuschließen, daß die Auflagehumuskonzentrationen dieser Verbindungen selbst den Humusumsatz beeinflussen und somit für die unterschiedlichen Auflagehumusvorräte mitverantwortlich sind. Es wurde dargestellt, daß auch der pH-Wert einen Einfluß auf die Humusumsetzung hat. Es wurden daher partielle Korrelationen zwischen dem Vorrat an Auflagehumus je Hektar und den mit diesem korrelierenden organischen Verbindungen im Auflagehumus gemäß Abbildung 3.9.19 berechnet und der pH-Wert des Auflagehumus und anschließend jener der Mineralbodentiefenstufe 0-10 cm als Kontrollvariablen konstant gehalten. Dabei zeigte sich, daß mit Ausnahme der DDX-Gehalte in der Auflage keine signifikanten positiven Korrelationen zwischen den Parametern gemäß Abbildung 3.9.19 identifiziert werden konnten. Im Falle von DDX ist somit jedoch nicht auszuschließen, daß höhere Belastung des Auflagehumus einen Beitrag zu höheren Vorräten an Auflagehumus bei den untersuchten Standorten leistet. Die oben dargestellte umgekehrte Variante - höhere Vorräte sind eine Mitursache für höhere Konzentrationen - wird jedoch besonders aufgrund des degressiven Einsatzes von DDT während der letzten Jahre als die wahrscheinlichere angesehen.

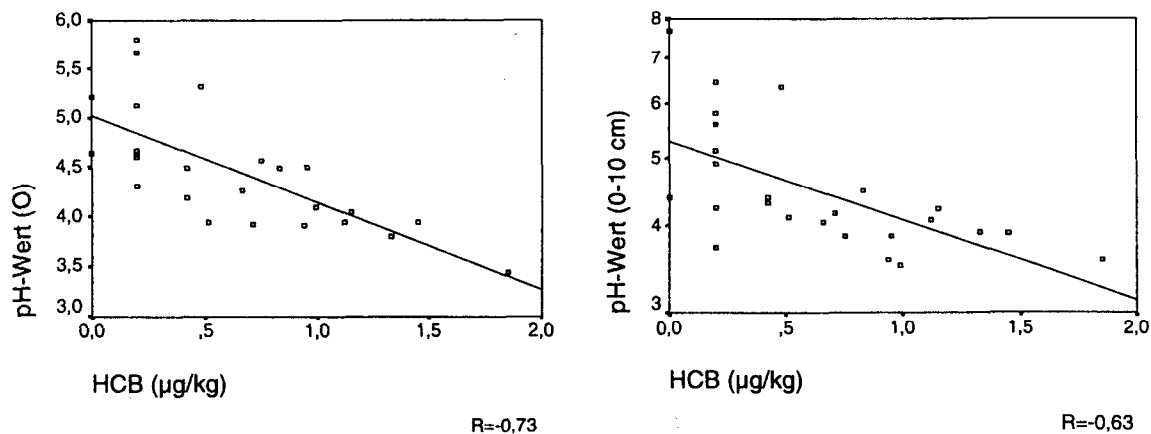


Abb. 3.9.14: Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und HCB im Auflagehumus

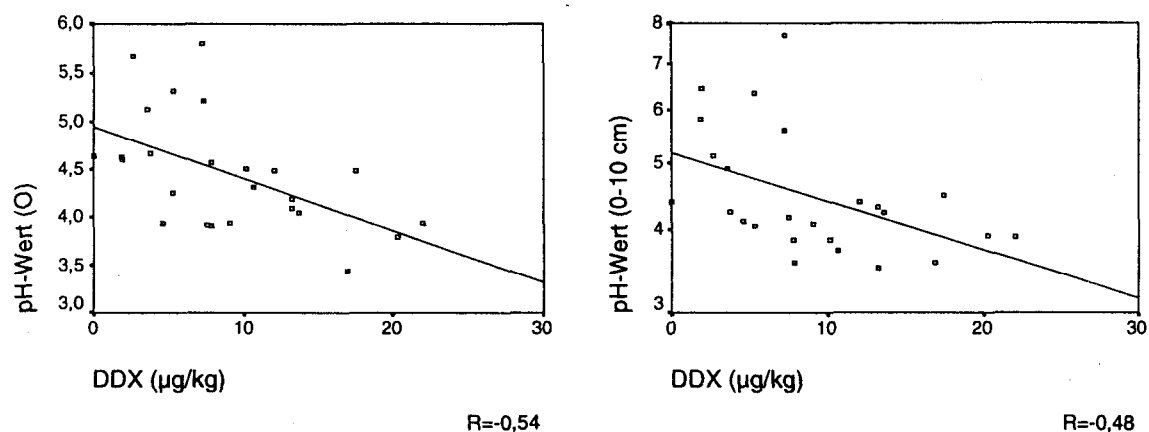


Abb. 3.9.15: Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und DDX im Auflagehumus

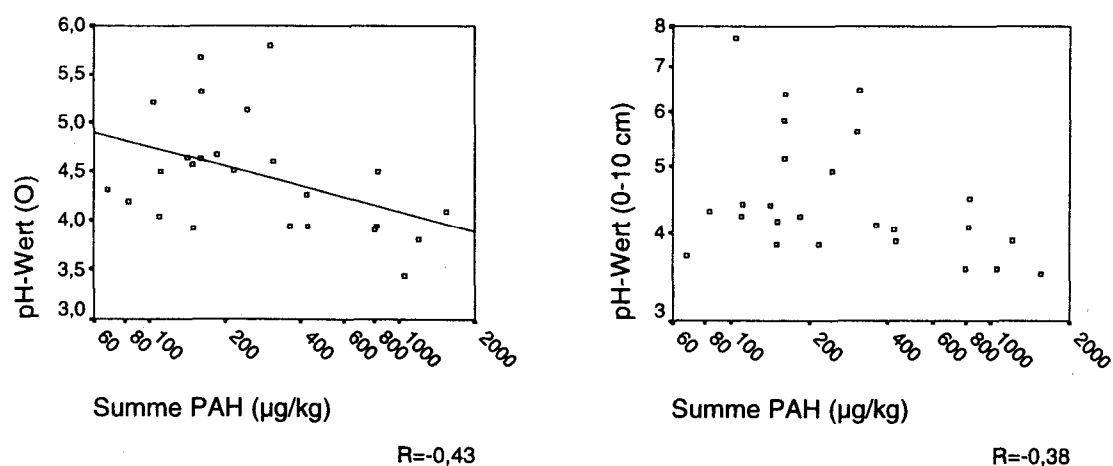


Abb. 3.9.16: Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und PAH im Auflagehumus

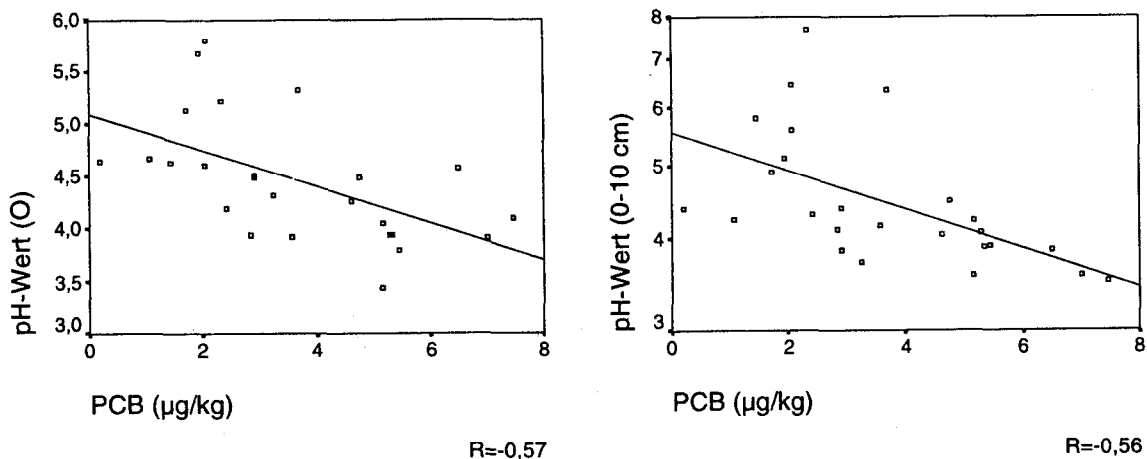


Abb. 3.9.17: Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und PCB im Auflagehumus

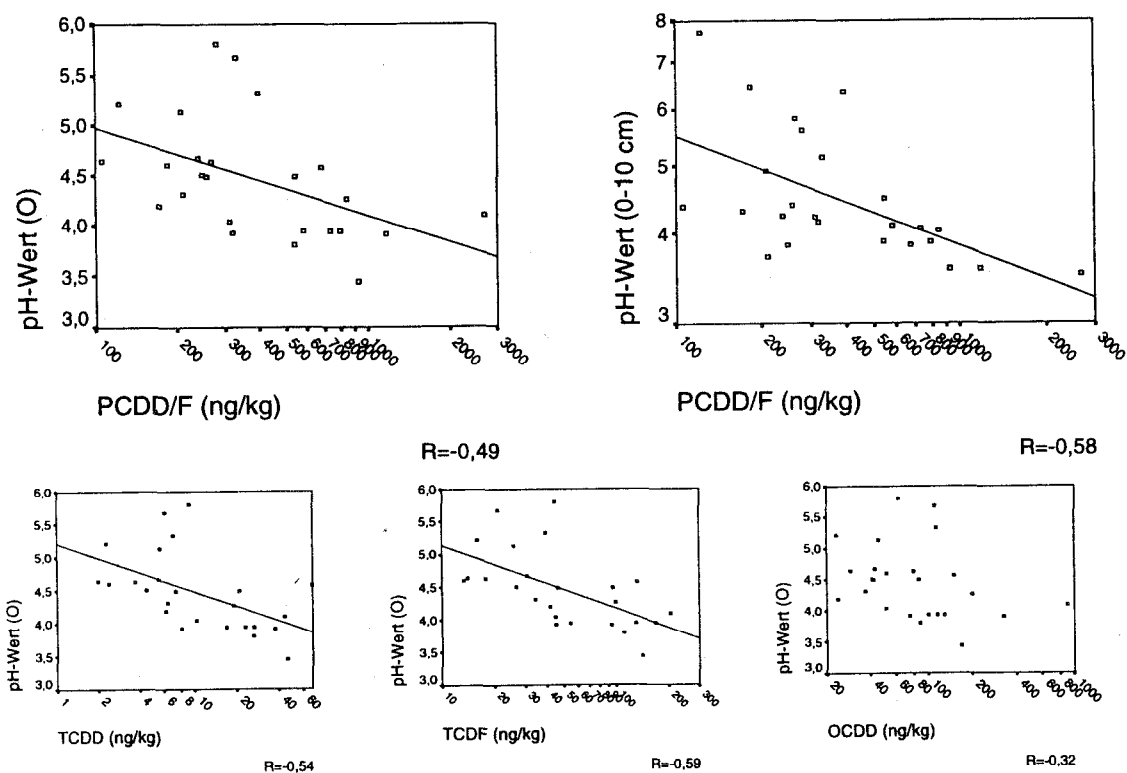


Abb. 3.9.18: Zusammenhänge zwischen den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm) und PCDD/F im Auflagehumus

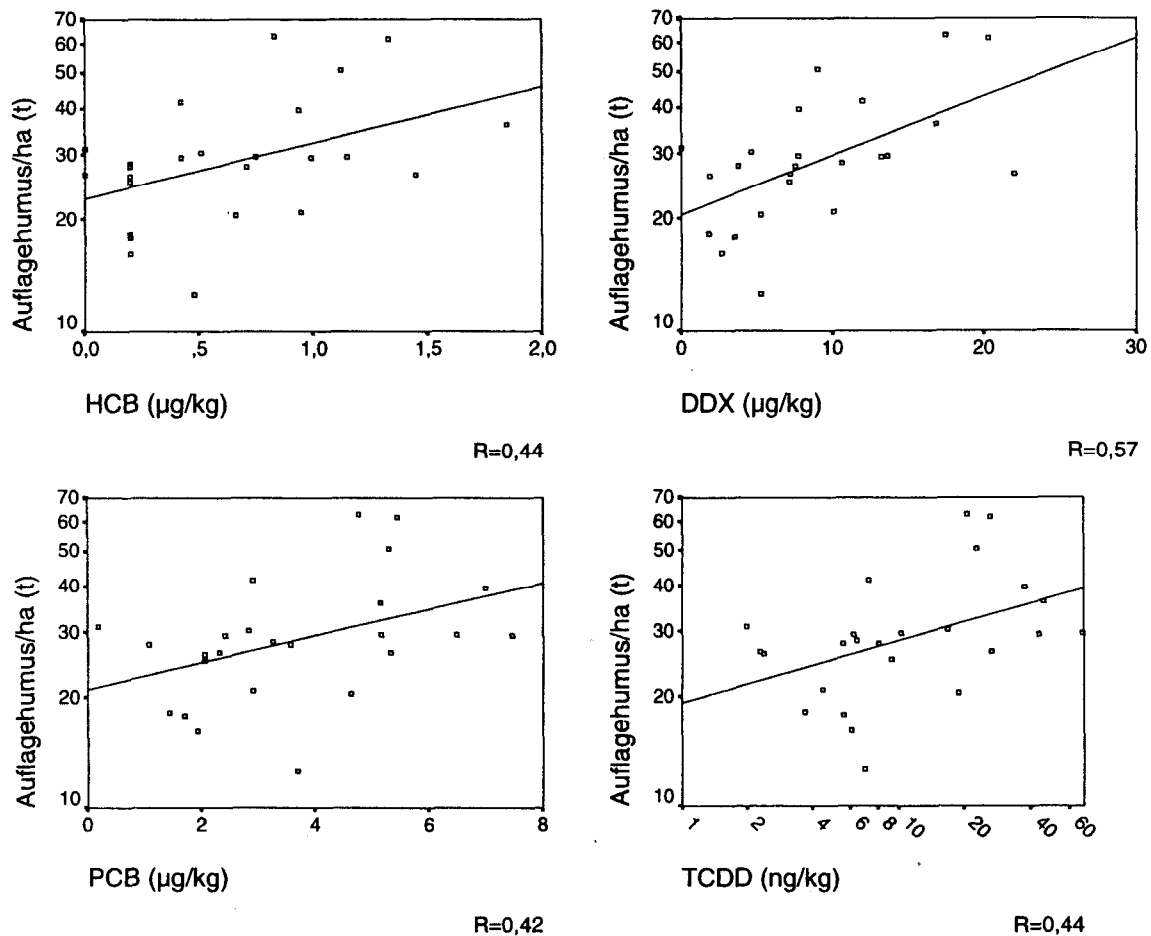


Abb. 3.9.19: Zusammenhänge zwischen den Massen an Auflagehumus je Hektar und HCB, DDX, PCB sowie TCDD im Auflagehumus

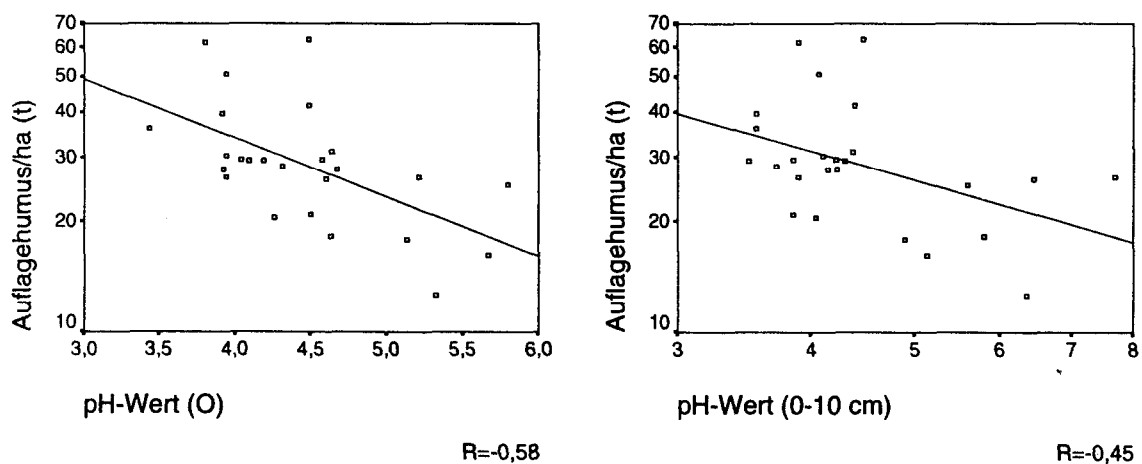


Abb. 3.9.20: Zusammenhänge zwischen den Massen an Auflagehumus je Hektar und den pH-Werten im Auflagehumus (O) sowie Mineralboden (0-10 cm)

3.9.2 Zusammenhänge zwischen den einzelnen Schadstoffen

3.9.2.1 Fichtennadeln

Die Nadelgehalte einzelner *PCDD/F-Homologen* zeigten signifikant positive Korrelationen mit *DDX*, *PAH* und *Blei* in den Nadeln. Im Falle der Korrelationen mit *DDX* und *PAH* sind dies insbesondere niedrigchlorierte Furane (Abb. 3.9.21, 3.9.22), deren Konzentrationen generell im Nahbereich von Emittenten zunehmen. Den nachfolgend dargestellten Korrelationen mit *DDX* in den Nadeln sollte generell allerdings kein hoher Stellenwert beigemessen werden, da zahlreiche Gehalte unter der Nachweisgrenze waren und die festgestellten signifikanten Korrelationen somit eine gewisse Unsicherheit zeigen. *Blei* korreliert mit den *PCDF* (Abb. 3.9.23). Dagegen zeigt die Summe der *PCDD/F* durchwegs keine signifikanten Korrelationen mit den Nadelgehalten der untersuchten Substanzen (Abbildungen 3.9.21 bis 3.9.23). Es scheinen somit höhere Belastungssituationen von *DDX*, *PAH* und *Blei* während der repräsentierten Vegetationsperiode tendenziell auch mit höheren Konzentrationen an Furanen gekoppelt zu sein. Dieses Ergebnis ist plausibel. In Kapitel 3.1 wurde umfassend dargestellt, daß ein höherer Furananteil im *PCDD/F*-Muster für nähere Quellen der Belastung spricht. Insofern entspricht es damit auch den Erwartungen, daß an Standorten mit höheren Furankonzentrationen auch höhere Gehalte von besonders *Blei* und *PAH* in den Nadeln feststellbar sind, die ebenfalls ungewollt durch verschiedene Verbrennungs- und technische Prozesse in die Umwelt gelangen.

Die *HCH*-Nadelgehalte korrelieren positiv mit *HCB* und einzelnen *PAH* in den Nadeln (Abb. 3.9.24). Besonders die gemeinsame Zunahme der Nadelgehalte von *HCH* und *HCB* ist bemerkenswert, da es sich in beiden Fällen um Pestizide handelt. *HCB* in den Nadeln korreliert signifikant positiv mit *DDX* und den *PAH* in den Nadeln (Abb. 3.9.24). *DDX* in den Nadeln ebenfalls positiv mit den *PAH* in den Nadeln (Abb. 3.9.25).

Es zeigt sich somit insgesamt, daß während der repräsentierten Vegetationsperiode höhere Nadelgehalte einer Substanz offenbar mit höheren Nadelgehalten von anderen Substanzen konform gehen. Dieses Ergebnis ist insofern von besonderer Umweltrelevanz als über die Wirkungen verschiedener organischer Schadstoffe zusammen faktisch keine Informationen vorliegen. Diesbezüglich besteht dringender Untersuchungsbedarf.

Die Summe *PAH* in den Nadeln zeigte berechnet nach Spearman-Rank keine signifikante Korrelation ($p < 0,05$) mit den Bleigehalten in den Nadeln, Benzo(ghi)perylen – wie in Kapitel 3.7 dargestellt ein verkehrstypisches *PAH* – jedoch schon, und zwar ausgeprägter als alle anderen *PAH* (Tab. 3.9.1). Da BghiP in zahlreichen Nadelproben unter der Nachweisgrenze lag, wurde zur weiteren Überprüfung dieses Ergebnisses berechnet, ob zwischen den Standorten, wo BghiP in den Nadeln nachweisbar war, und jenen, wo BghiP nicht nachweisbar war, signifikante Unterschiede hinsichtlich deren Bleigehalten in den Nadeln bestehen. Dabei zeigte sich erwartungsgemäß, daß die Gruppe mit Nachweis von BghiP signifikant höhere Bleigehalte in den Nadeln aufweist (Abb. 3.9.27). Im Unterschied dazu zeigt sich, daß die Gruppe der Standorte deren Summe *PAH* in den Nadeln über dem Median liegt keine signifikant höheren Bleigehalte aufweist als jene, deren Summe *PAH* unter dem Median liegt (Abb. 3.9.28). Diese Ergebnisse insgesamt zeigen, daß zwischen der Höhe der Nadelgehalte des verkehrstypischen BghiP und jenen von *Blei* ein Zusammenhang besteht. Somit sind aber auch höhere Bleigehalte in den Nadeln der Hintergrundstandorte während der repräsentierten Vegetationsperiode trotz verkehrsseitiger emissionsreduzierender Maßnahmen während der letzten Jahre immer noch den Emission des Kfz-Verkehrs zuzuordnen. Angesichts der bei der Waldbodenzustandsinventur festgestellten Bleibelastung des Waldbodens in Österreich ist dieses Ergebnis von besonderer Relevanz (vgl. Forstliche Bundesversuchsanstalt 1992).

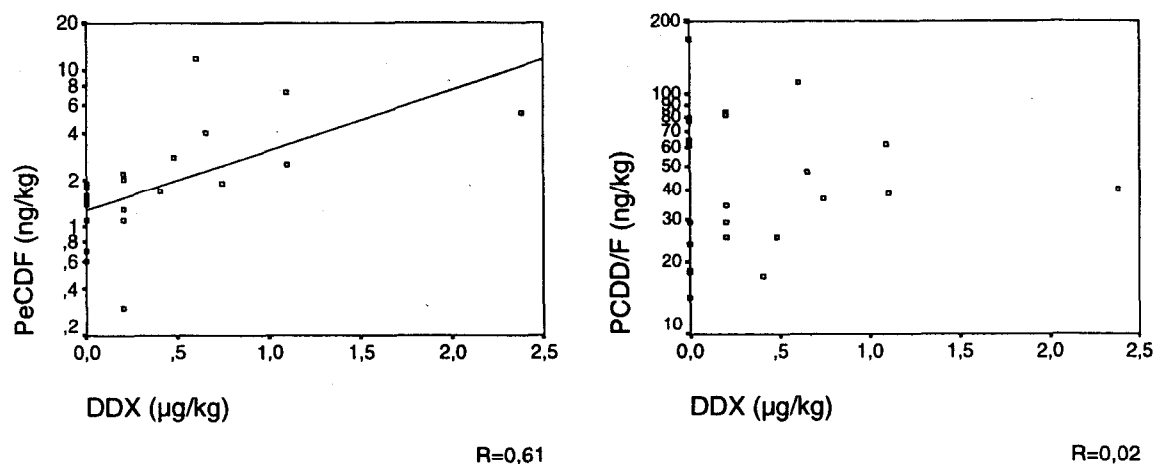


Abb. 3.9.21: Zusammenhänge zwischen PeCDF sowie PCDD/F und DDX in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

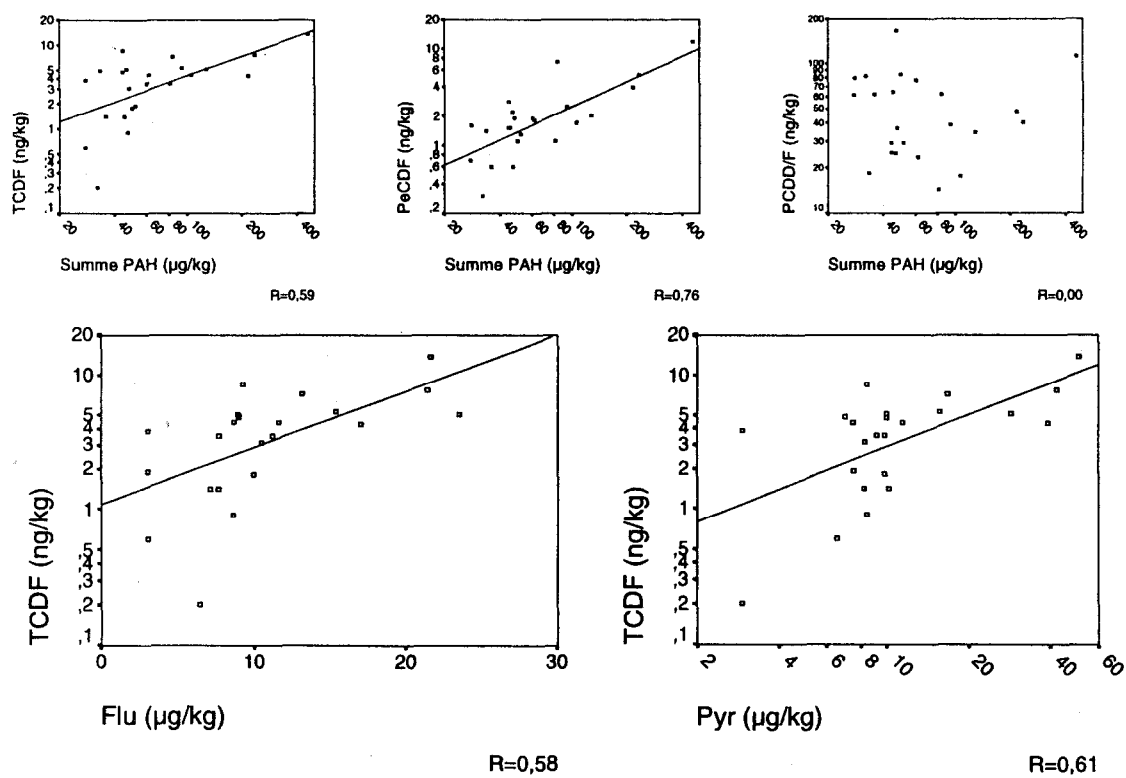


Abb. 3.9.22: Fortsetzung nächste Seite!

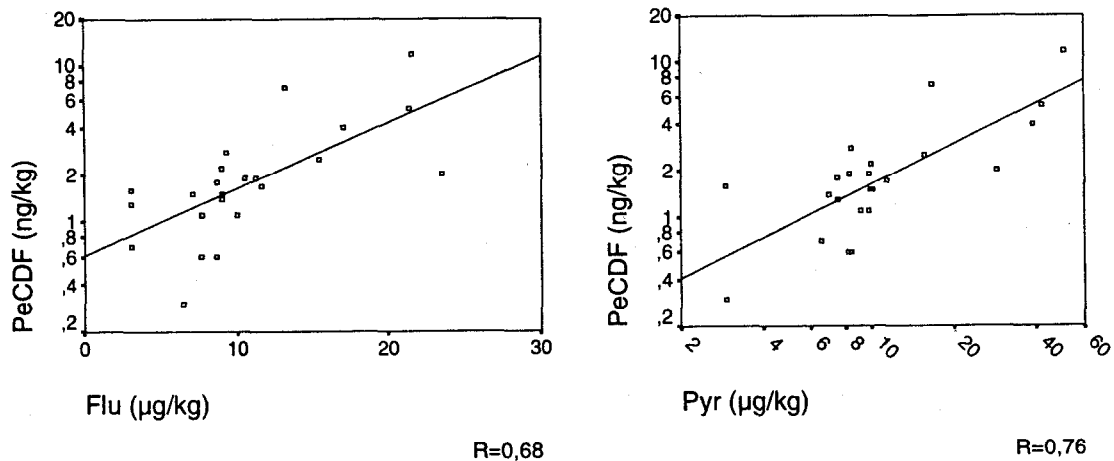


Abb. 3.9.22: Fortsetzung: Zusammenhänge zwischen PCDD/F-Homologen sowie PCDD/F und PAH in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

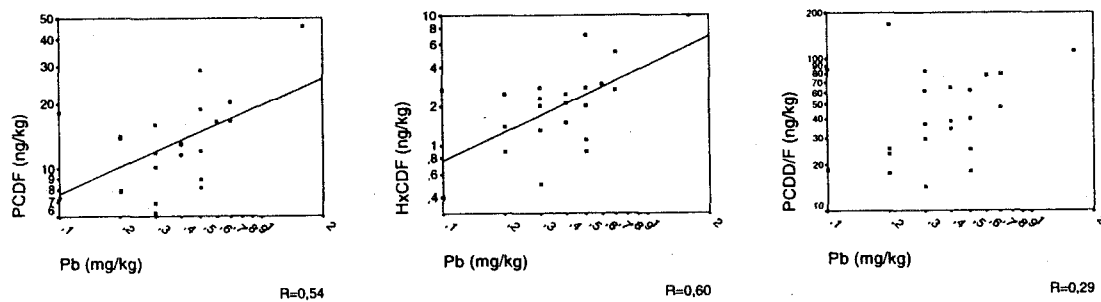


Abb. 3.9.23: Zusammenhänge zwischen PCDF, HxCDF sowie PCDD/F und Blei in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

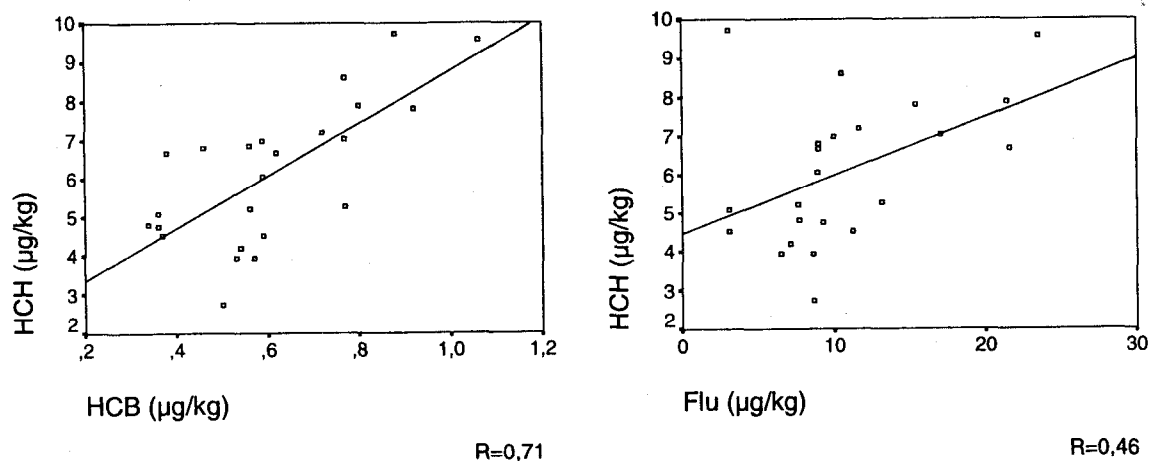


Abb. 3.9.24: Zusammenhänge zwischen HCH und HCB sowie Fluoren in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

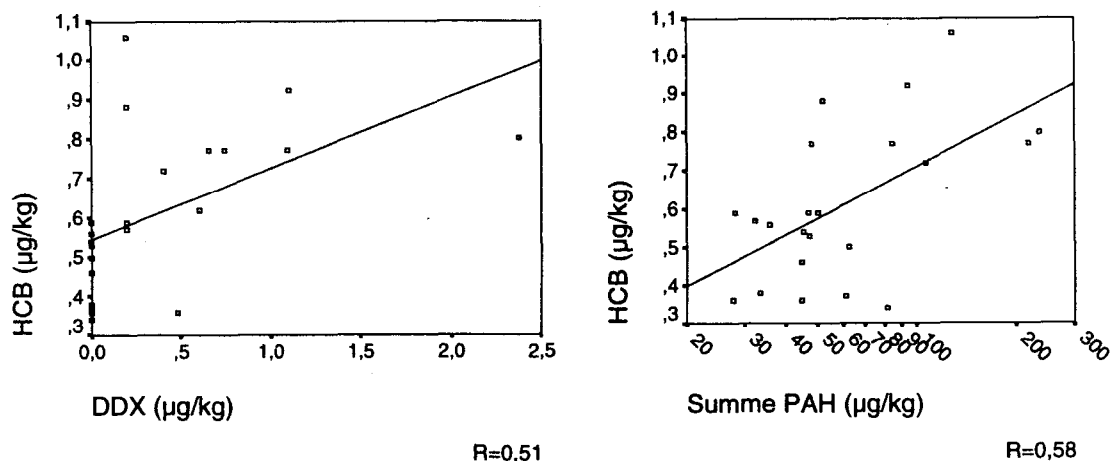


Abb. 3.9.25: Zusammenhänge zwischen HCB und DDX sowie PAH in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

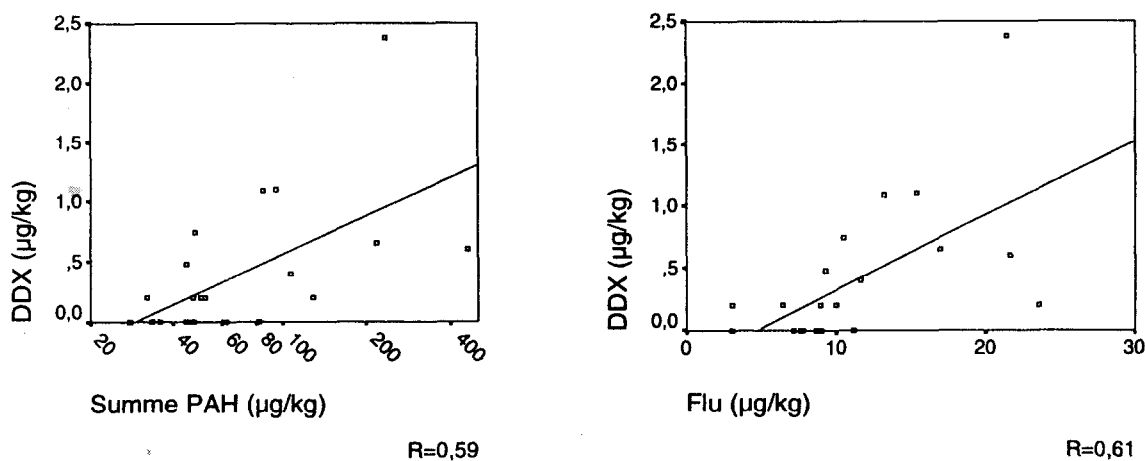


Abb. 3.9.26: Zusammenhänge zwischen DDX und PAH in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

Tab. 3.9.1: Korrelationstabelle (Spearman Rank) zwischen PAH und Blei in den Nadeln (1. Nadeljahrgang)

		Flu	Phen	Ant	FlA	Pyr	Triph	BaA	Chrys	BeP	BbF	BkF	BaP	DbahA	BghiP	Ind	Summe PAH
R	Pb	,241	,035	,218	,257	,394	,175	,413	,213	,517	,406	,453	,285	,482	,722	,482	,325
p	Pb	,269	,875	,317	,236	,063	,425	,050	,329	,012	,054	,030	,188	,020	,000	,020	,130
n	Pb	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23

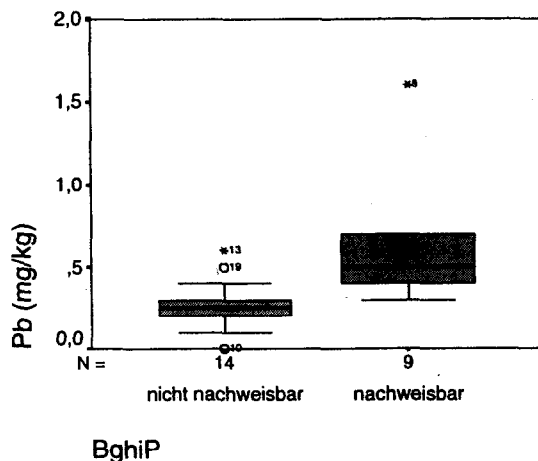


Abb. 3.9.27: Bleigehalte in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) getrennt nach den Gruppen von Standorten mit und ohne Nachweis von BghiP in den Fichtennadeln

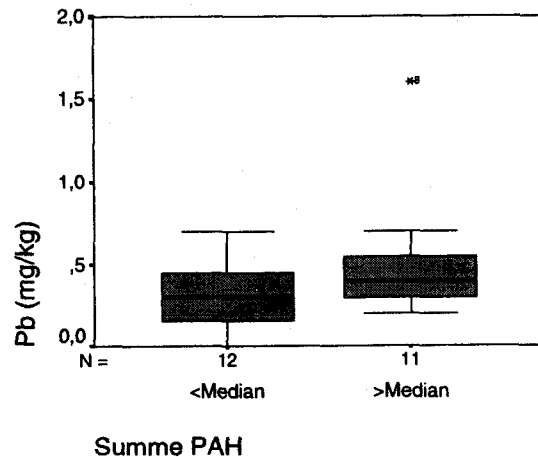


Abb. 3.9.28: Bleigehalte in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) getrennt nach den Gruppen von Standorten unter und über dem Median der PAH-Gehalte in den Fichtennadeln

3.9.2.2 Auflagehumus

Zwischen den PCDD/F und PCB im Auflagehumus konnten straffe positive Korrelationen identifiziert werden (Abb. 3.9.29). Auffällig ist, daß die Korrelationen zwischen den niedrigchlorierten PCDD/F-Homologen, deren höhere Anteile im PCDD/F-Homologenmuster für eine stärkere Beeinflussung durch vergleichsweise näher gelegene Quellen spricht (Kap. 3.1.4), und den PCB ausgeprägter ist als zwischen dem oktachlorierten OCDD und den PCB. In Abbildung 3.9.29 ist dies exemplarisch dargestellt. Der Zusammenhang zwischen PCDD/F und PCB im Auflagehumus der Hintergrundstandorte läßt sich mit Gleichung (5) bei einem R^2 von 0,745 gut darstellen.

$$\log cO_{PCDD/F} = 2,048 + 0,148 \cdot cO_{PCB} \quad (5)$$

Dabei bedeuten:

$cO_{PCDD/F}$

PCDD/F-Konzentration im Auflagehumus in ng/kg

cO_{PCB}

PCB-Konzentration im Auflagehumus in µg/kg (Summe von PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 und PCB180)

Auch zwischen niedrigchlorierten PCDD/F-Homologen und HCH im Auflagehumus konnten signifikant positive Korrelationen identifiziert werden. Bemerkenswert im Unterschied dazu ist aber, daß die PCDD/F-Summe nicht mit den HCH signifikant korreliert ist (Abb. 3.9.30). Weiters korrelieren die PCDD/F im Auflagehumus signifikant positiv mit HCB, DDX, PAH und Blei im Auflagehumus (Abb. 3.9.30 bis 3.9.33). Auch bei der Korrelation zwischen PCDD/F und DDX zeigt sich, daß diese auf die niedrigchlorierten PCDD/F-Homologen zurückzuführen ist, da OCDD nicht signifikant mit den DDX korreliert ist (Abb. 3.9.31). Im Un-

terschied dazu ist die Korrelation zwischen PCDD/F und PAH bei den hexa- und oktachlorierten Furanen straffer als bei den niedrigchlorierten Homologen, wenngleich auch diese signifikant mit den PAH korreliert sind (Abb. 3.9.32). Zwischen den PCDD/F und Mangan im Auflagehumus zeigte sich ein negativer Zusammenhang, der vermutlich mit den Zusammenhängen dieser Parameter mit dem pH-Wert in Verbindung zu bringen ist (Abb. 3.9.33). Eine kausale Erklärung für diese negative Korrelation bietet sich jedenfalls nicht an.

Aufgrund der straffen Beziehung zwischen PCDD/F und PCB korrelieren erwartungsgemäß auch die PCB mit HCB, DDX, PAH, Blei und Mangan (Abb. 3.9.34). Der einzige Unterschied zu den PCDD/F besteht darin, daß die PCB auch mit der Summe HCH signifikant korreliert sind (Abb. 3.9.34). Auffallend ist aber auch, daß die PCB mit den Pestiziden HCB und DDX straffer korreliert sind als die PCDD/F. Im nachfolgenden Kapitel 3.9.3.2 wird darauf näher eingegangen.

Generell konnten zwischen den Auflagehumusgehalten der Pestizide HCH, HCB und DDX signifikante positive Korrelationen identifiziert werden (Abb. 3.9.35). Zusätzlich korreliert HCB auch positiv mit den PAH und Blei sowie negativ mit Mangan (Abb. 3.9.35). Zwischen den PAH und Mangan im Auflagehumus zeigte sich ebenfalls eine negative Beziehung (Abb. 3.9.35).

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse für den Auflagehumus in ausgeprägterer Form als bei den Nadeln, daß höhere Belastungen von mehreren organischen Schadstoffen und Blei Hand in Hand gehen (siehe auch Kap. 3.9.3.2). Weiters ist beunruhigend, daß sich bei Atmosphärenuntersuchungen gezeigt hat, daß beispielsweise höhere Luftkonzentrationen von PCDD/F mit jenen klassischer Luftschadstoffe – wie beispielsweise Stickstoff- und Schwefelverbindungen – in Zusammenhang stehen (TYSKLIND et al. 1993, THANNER & MOCHE 1994). Somit sind auch diese Verbindungen mit ins Kalkül zu ziehen. Insgesamt ist der Wald in Gebieten mit stärkerem Immissionseinfluß einem Schadstoffmix ausgesetzt, über dessen Wirkungen bei gegenwärtigem Wissensstand nicht einmal spekuliert werden kann. Auch hier offenbart sich der dringende Forschungsbedarf über mögliche synergistische Wirkungen dieser Verbindungen und über die Wirkung der Schadstoffbelastung mit organischen Schadstoffen für Waldökosysteme generell.

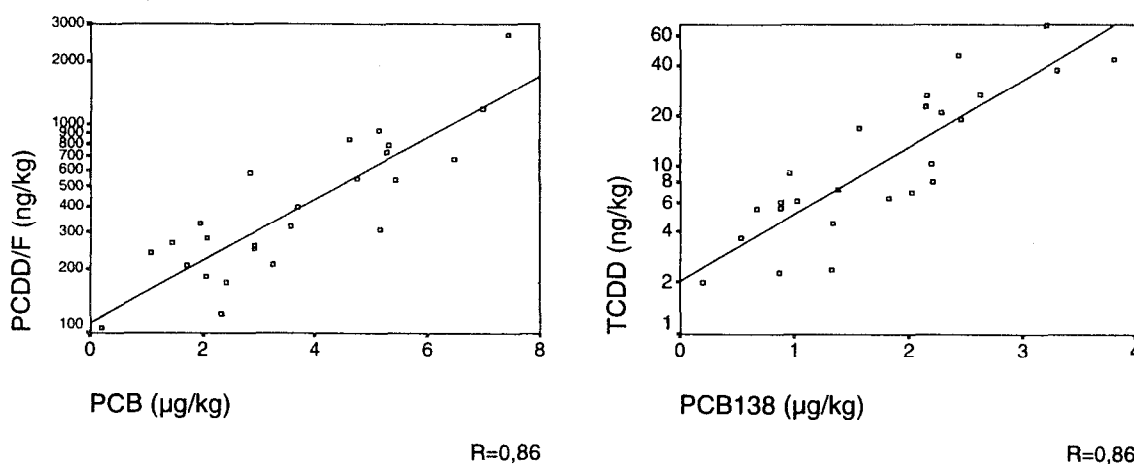
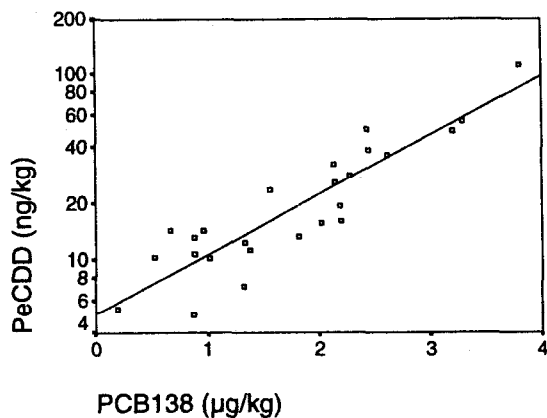
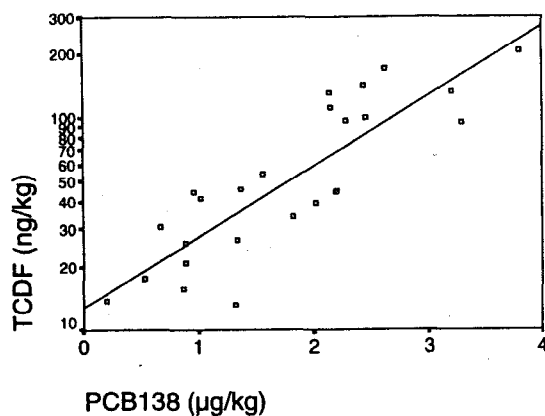


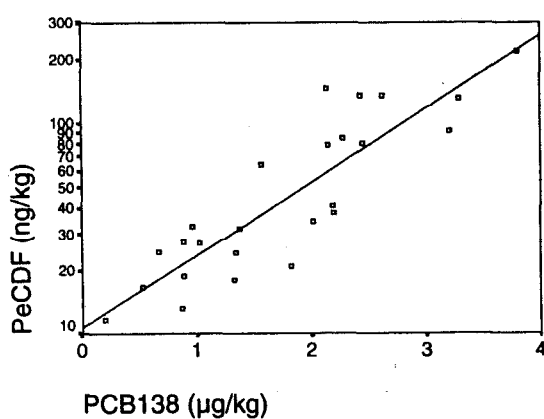
Abb. 3.9.29: Zusammenhänge zwischen PCDD/F und PCB im Auflagehumus (Fortsetzung nächste Seite!)



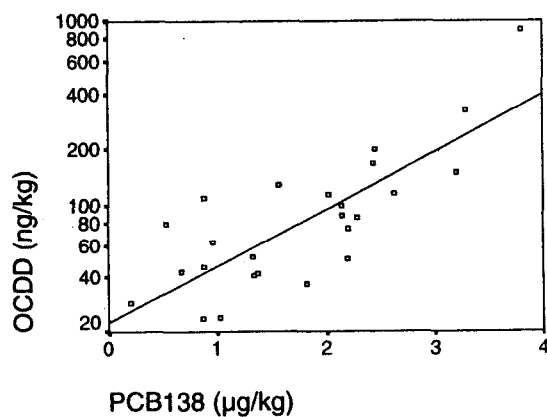
R=0,90



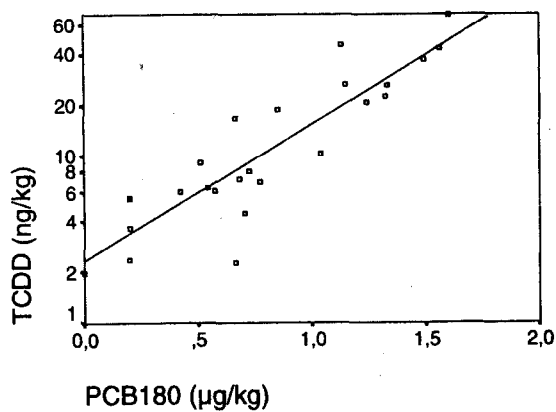
R=0,85



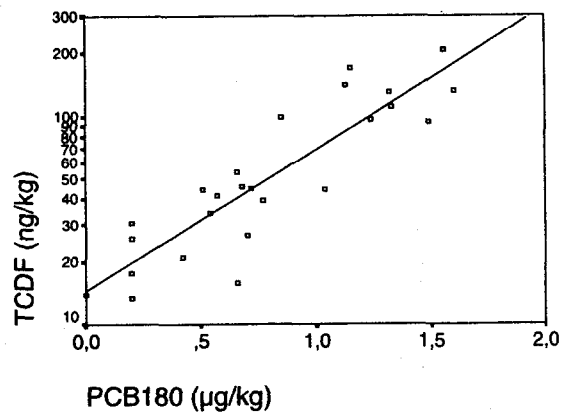
R=0,87



R=0,79



R=0,89



R=0,88

Abb. 3.9.29 Fortsetzung: Zusammenhänge zwischen PCDD/F und PCB im Auflagehumus (Fortsetzung nächste Seite!)

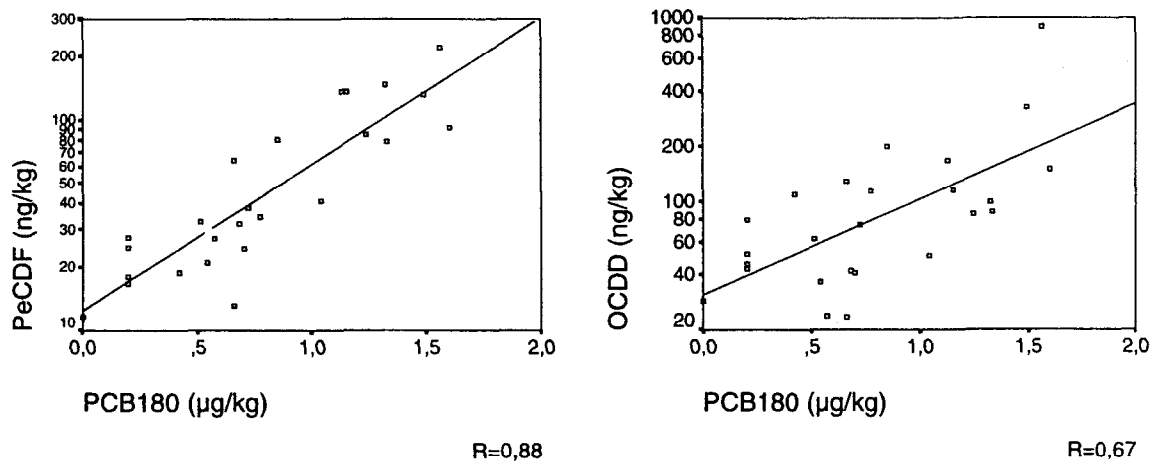


Abb. 3.9.29 Fortsetzung: Zusammenhänge zwischen PCDD/F und PCB im Auflagehumus

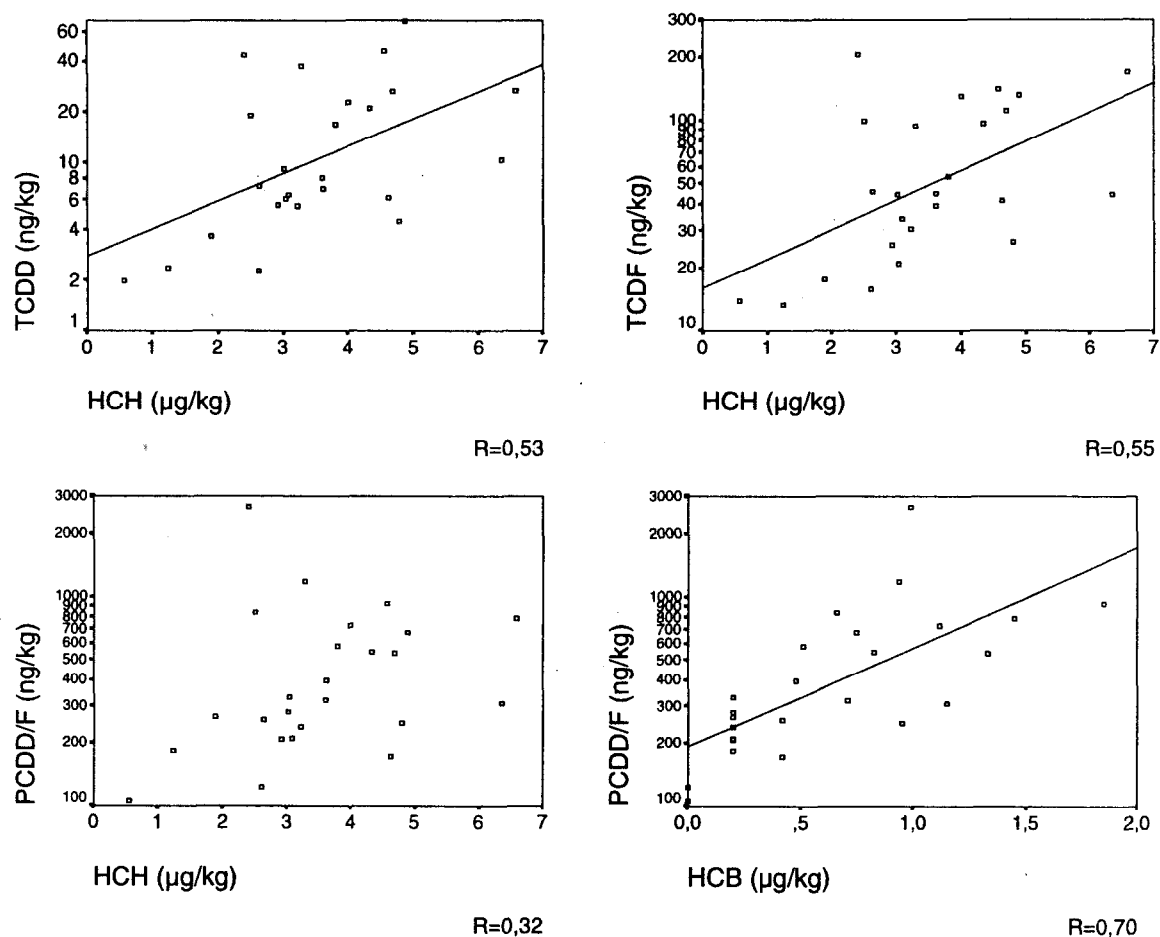


Abb. 3.9.30: Zusammenhänge zwischen PCDD/F und HCH sowie HCB im Auflagehumus

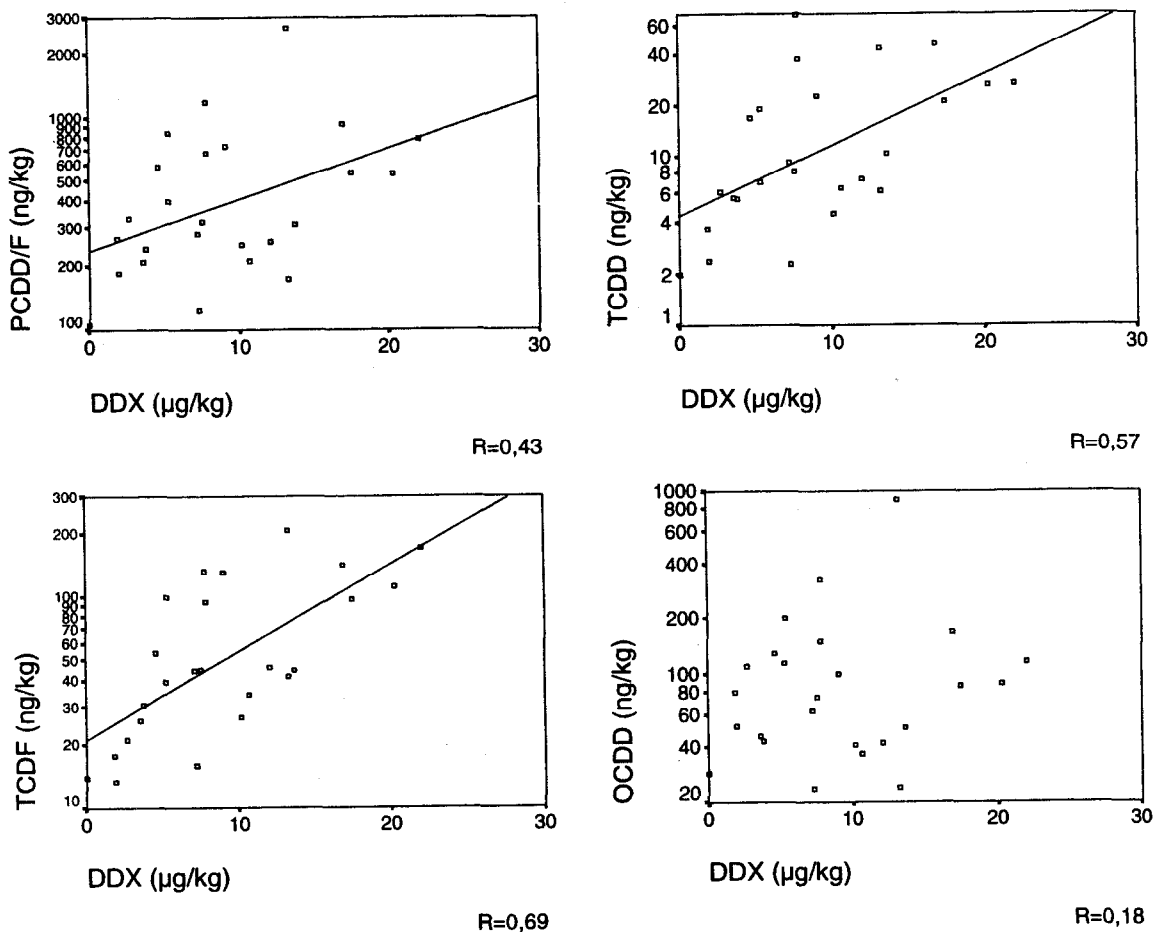


Abb. 3.9.31: Zusammenhänge zwischen PCDD/F und DDX im Auflagehumus

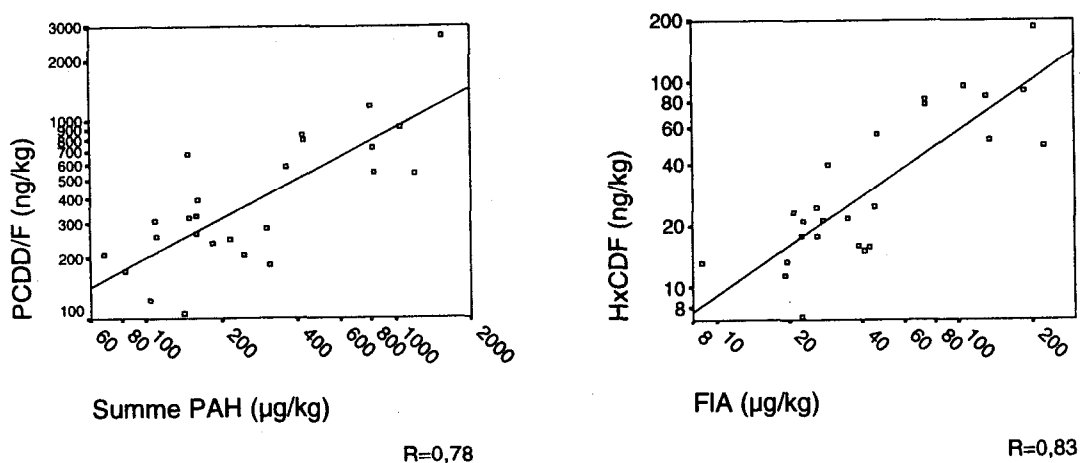


Abb. 3.9.32: Zusammenhänge zwischen PCDD/F und PAH im Auflagehumus (Fortsetzung nächste Seite!)

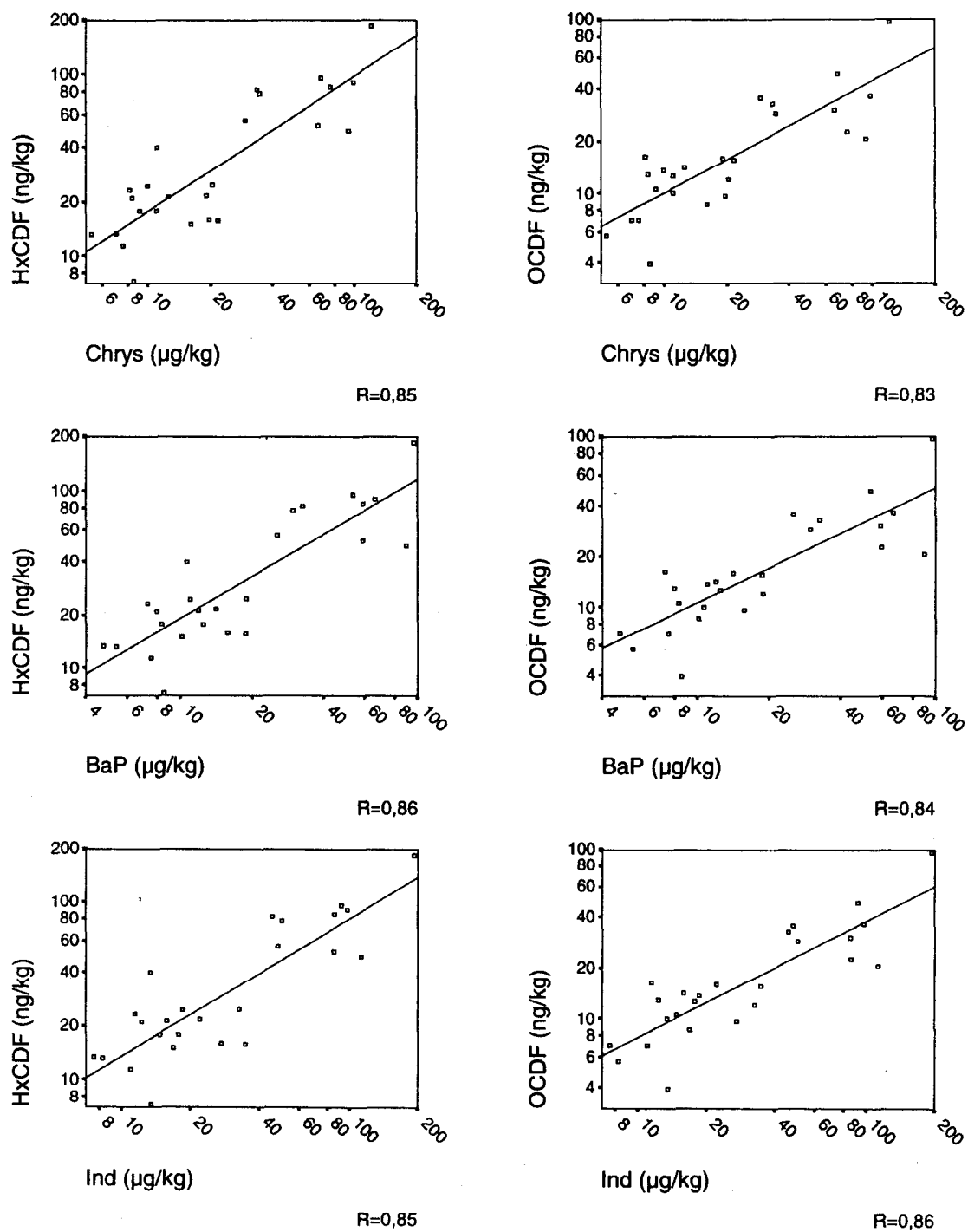


Abb. 3.9.32 Fortsetzung: Zusammenhänge zwischen PCDD/F und PAH im Auflagehumus

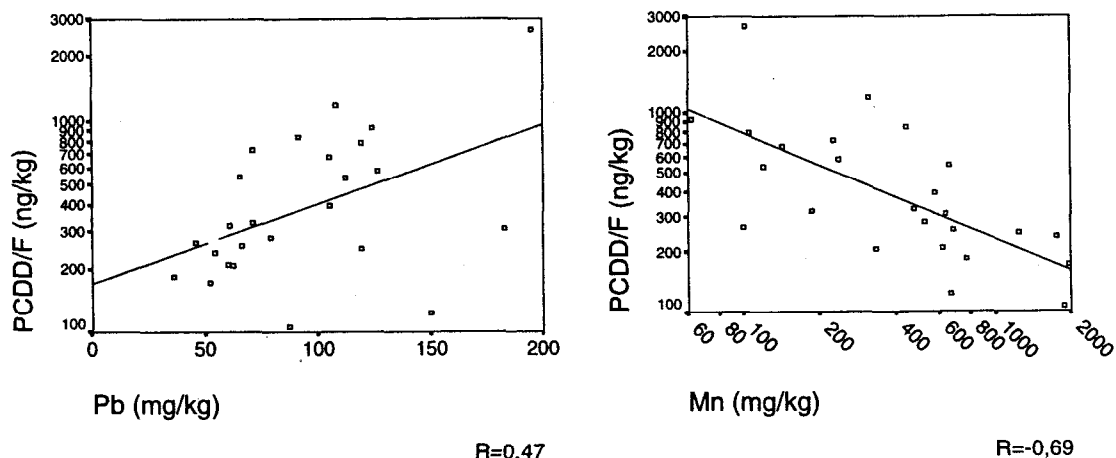


Abb. 3.9.33: Zusammenhänge zwischen PCDD/F und Blei sowie Mangan im Auflagehumus

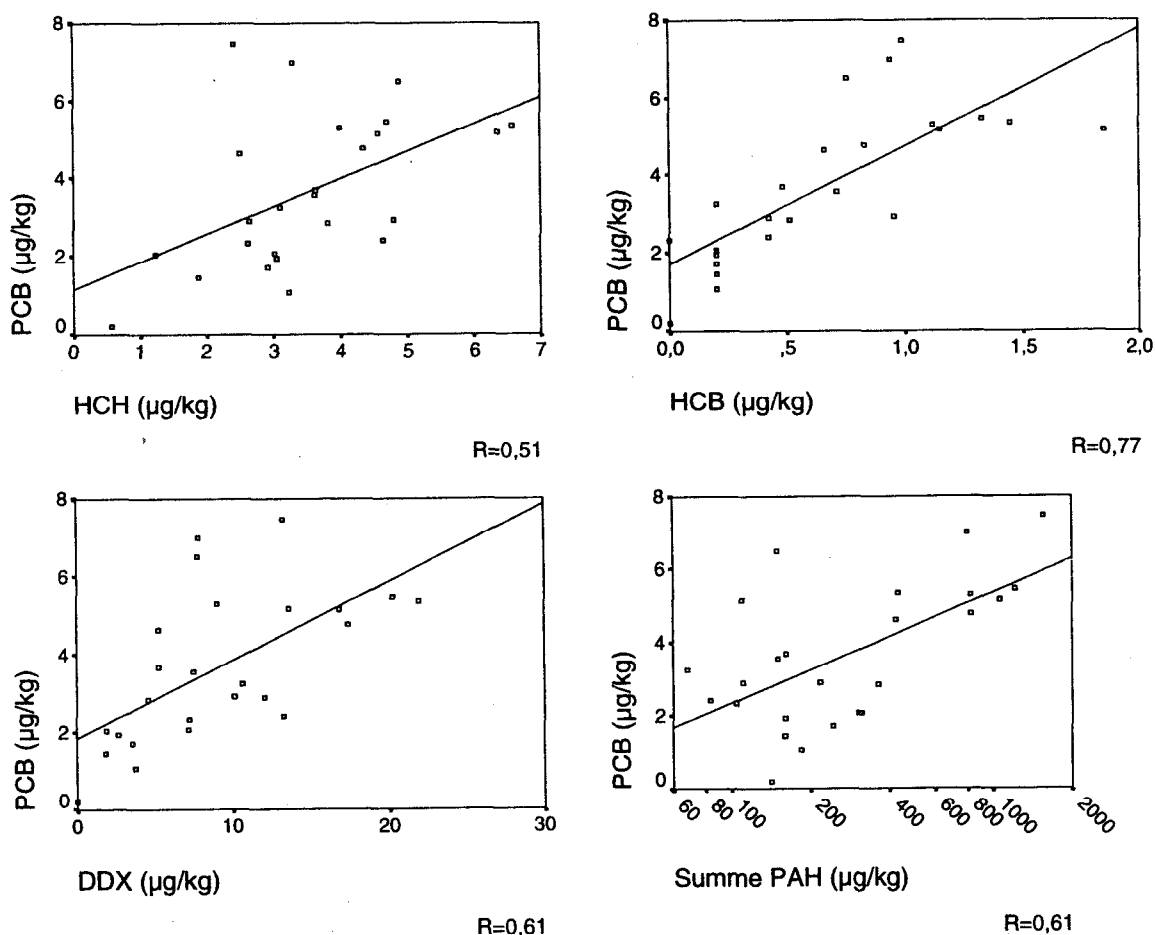


Abb. 3.9.34: Zusammenhänge zwischen PCB und HCH, HCB, DDX, PAH, Blei sowie Mangan im Auflagehumus (Fortsetzung nächste Seite!)

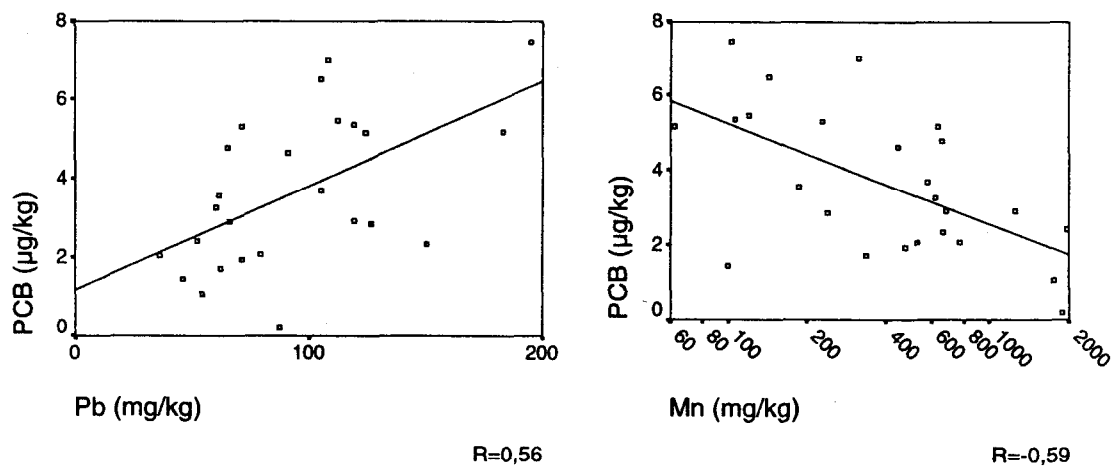


Abb. 3.9.34 Fortsetzung: Zusammenhänge zwischen PCB und HCH, HCB, DDX, PAH, Blei sowie Mangan im Auflagehumus

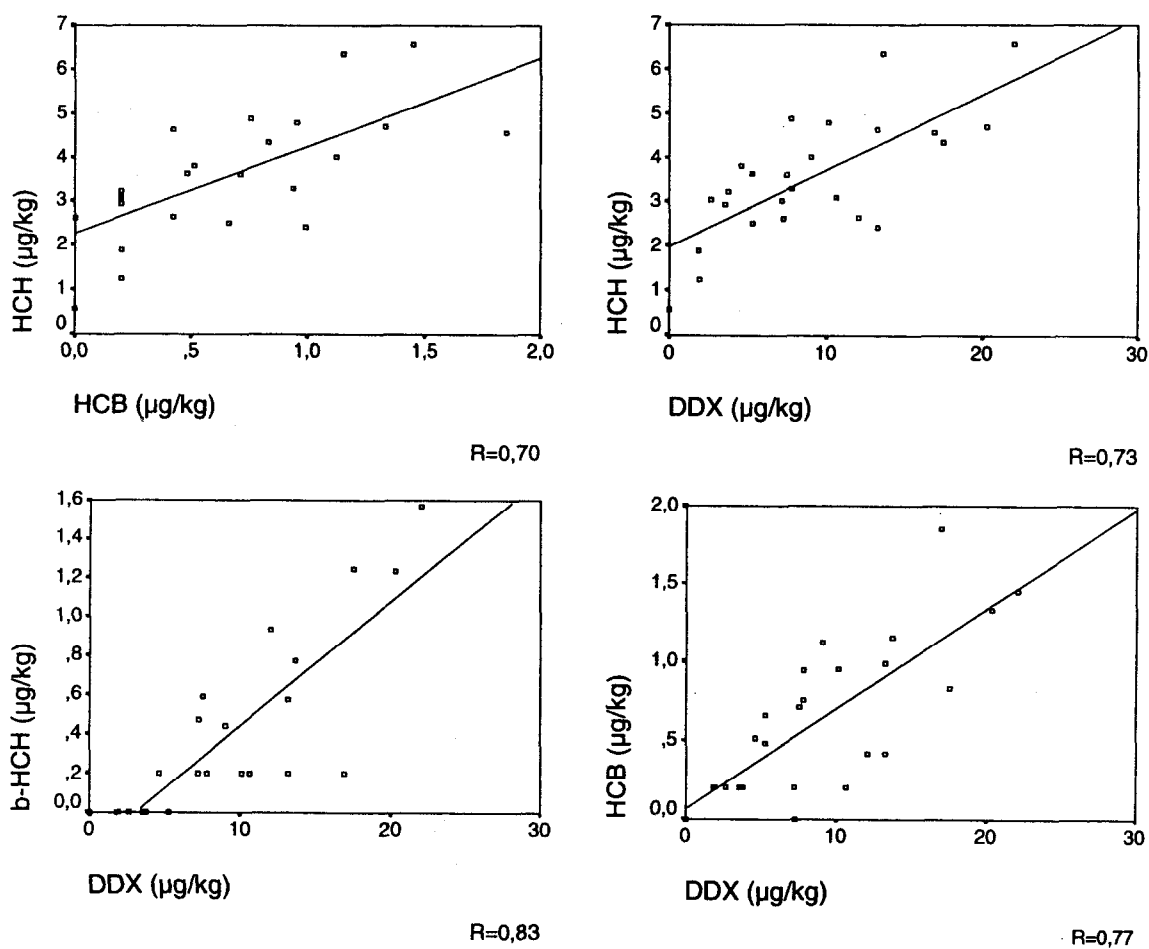


Abb. 3.9.35: Zusammenhänge zwischen HCH, HCB und DDX im Auflagehumus

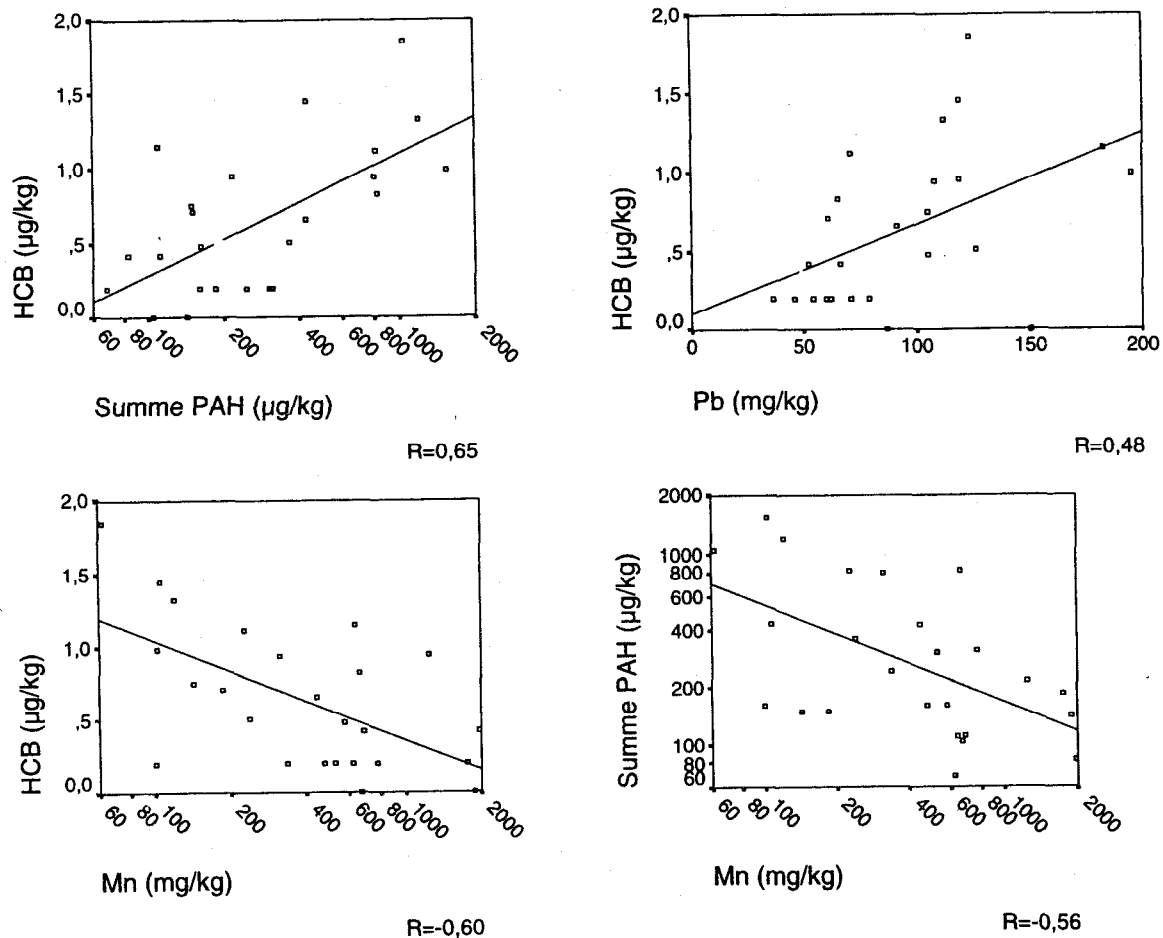


Abb. 3.9.36: Zusammenhänge zwischen HCB, PAH, Blei und Mangan im Auflagehumus

3.9.3 Clusteranalysen, Hauptkomponentenanalysen und Vergleiche der Belastungsmuster der Standorte

3.9.3.1 Fichtennadeln

Um Standorte mit ähnliche Mustern hinsichtlich der Absolutbelastung der Nadeln mit den untersuchten Schadstoffen zu identifizieren, wurden Clusteranalysen gerechnet. Neben den organischen Schadstoffen wurden zusätzlich auch die Blei- und Schwefelgehalte miteinbezogen, denen ebenfalls bioindikative Bedeutung für Schadstoffbelastungen zukommt.

Für eine Darstellung der unterschiedlichen Skalierungen der einzelnen Schadstoffe wurden die T-Werte herangezogen (vgl. Kap. 2.6.1). Balken der Schadstoffe bei den einzelnen Cluster, die nahe dem Nullpunkt liegen bedeuten, daß der jeweilige Cluster bei diesen Schadstoffen Konzentrationen aufweist die nahe dem Mittelwert aller Standorte liegen. Sehr hohe Balken bedeuten vergleichsweise dazu höhere Gehalte, Balken im Minusbereich vergleichsweise zum Mittelwert geringere Konzentrationen (Abb. 3.9.37).

Anhand der Clusteranalyse wurden zwei Cluster mit mehreren Standorten zusammengefaßt, und zwei Cluster beinhalten jeweils einen Standort. Anhand der T-Werte und des statistischen Zwei-Gruppen-Vergleichs für die beiden Cluster mit mehreren Standorten zeigt sich, daß Cluster 1 (sieben Standorte) signifikant höhere Nadelgehalte an HCH, HCB, DDX und

PAH aufweist als Cluster 4, der 14 Standorte beinhaltet (Abb. 3.9.37). Bezüglich der Gehalte der anderen Substanzen unterscheiden sich diese beiden Cluster nicht signifikant voneinander. Mit den jeweils einzigen F-Werten über 1 (Beschreibung in Kap. 2.6.1) zeigte sich aber auch, daß Cluster 1 bei den PCB und Cluster 4 bei den PCDD/F nicht homogen zusammengesetzt sind.

Mit Ausnahme des Standorts 25 liegen alle Standorte von Cluster 1 nördlich der Kalkalpen (Abb. 3.9.38). Allen Standorten des Cluster 1 ist gemein, daß sie vergleichsweise zu den anderen Standorten näher zu landwirtschaftlichen Intensivregionen liegen. Da es sich bei den Substanzen, bei denen die Standorte des Cluster 1 höhere Nadelgehalte aufweisen, in erster Linie um Pestizide handelt, entspricht dieses Ergebnis auch den Erwartungen. Alle 14 Standorte des Cluster 4 liegen im alpinen Bereich Österreichs, die generelle Belastungssituation für das Kollektiv von Schadstoffen ist anhand der Ergebnisse für die Fichtennadeln in dieser Region somit ähnlich (Abb. 3.9.38).

Die beiden Ausreißer Standort 3 im Waldviertel (Cluster 2) und Standort 8 im niederösterreichischen Alpenvorland (Cluster 3) sind jeweils durch eine besondere, von den anderen Standorten grob abweichende Belastungssituation bei den Fichtennadeln gekennzeichnet, die auf eine unterschiedliche Immissionssituation während der repräsentierten Vegetationsperiode schließen läßt. Standort 3 (Cluster 2) weist auffällig erhöhte Nadelgehalte bei den PCB, HCH, HCB, DDX, PAH und Schwefel auf (Abb. 3.9.37). Dieser Standort war somit bei fast allen untersuchten Substanzen einer markant höheren Schadstoffbelastung während der Vegetationsperiode ausgesetzt. Die Lage des Standorts im nordöstlichen Teil Österreichs und in Grenznähe legt nahe, dieses Ergebnis besonders grenzüberschreitendem Schadstofftransport zuzuschreiben (Abb. 3.9.38). Auf die Besonderheiten des Standorts 8 (Cluster 3) hinsichtlich der Nadelgehalte wurde bereits in einzelnen Kapiteln zu den untersuchten Schadstoffen näher eingegangen. Auch die Clusteranalyse separierte diesen Standort aufgrund des Belastungsmuster in den Nadeln. Ursache sind die vergleichsweise auffällig erhöhten Nadelgehalte von PCDD/F, PAH und Blei, aber auch der vergleichsweise geringe Schwefelgehalt in den Nadeln (Abb. 3.9.37).

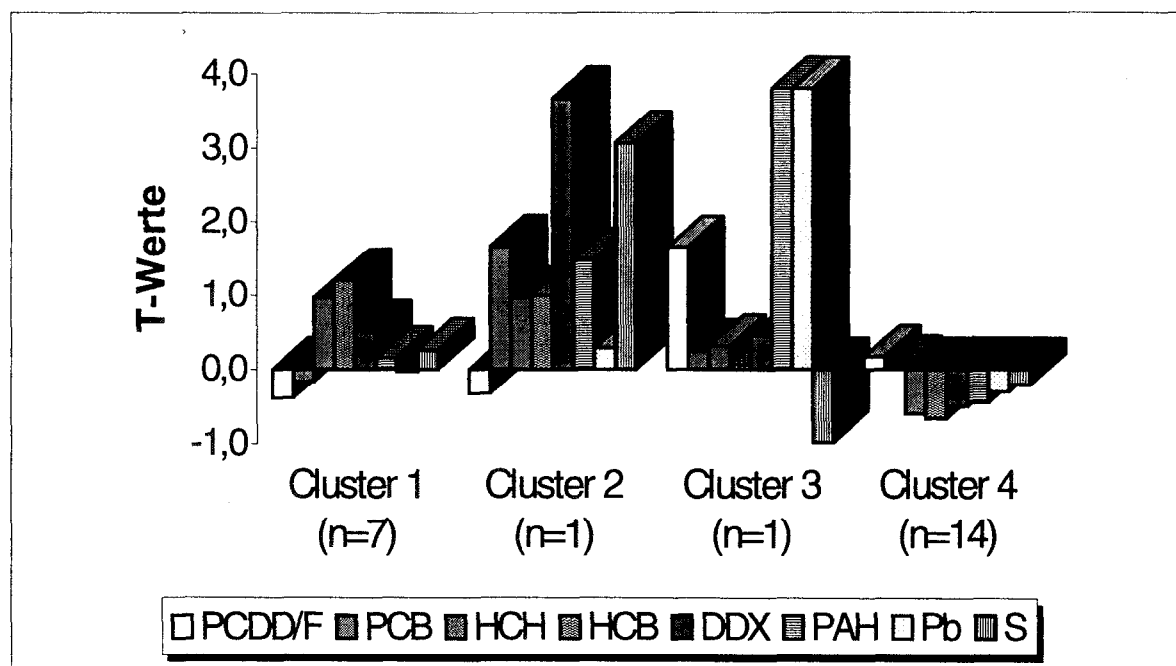


Abb. 3.9.37: T-Werte für die Nadelgehalte der einzelnen Cluster

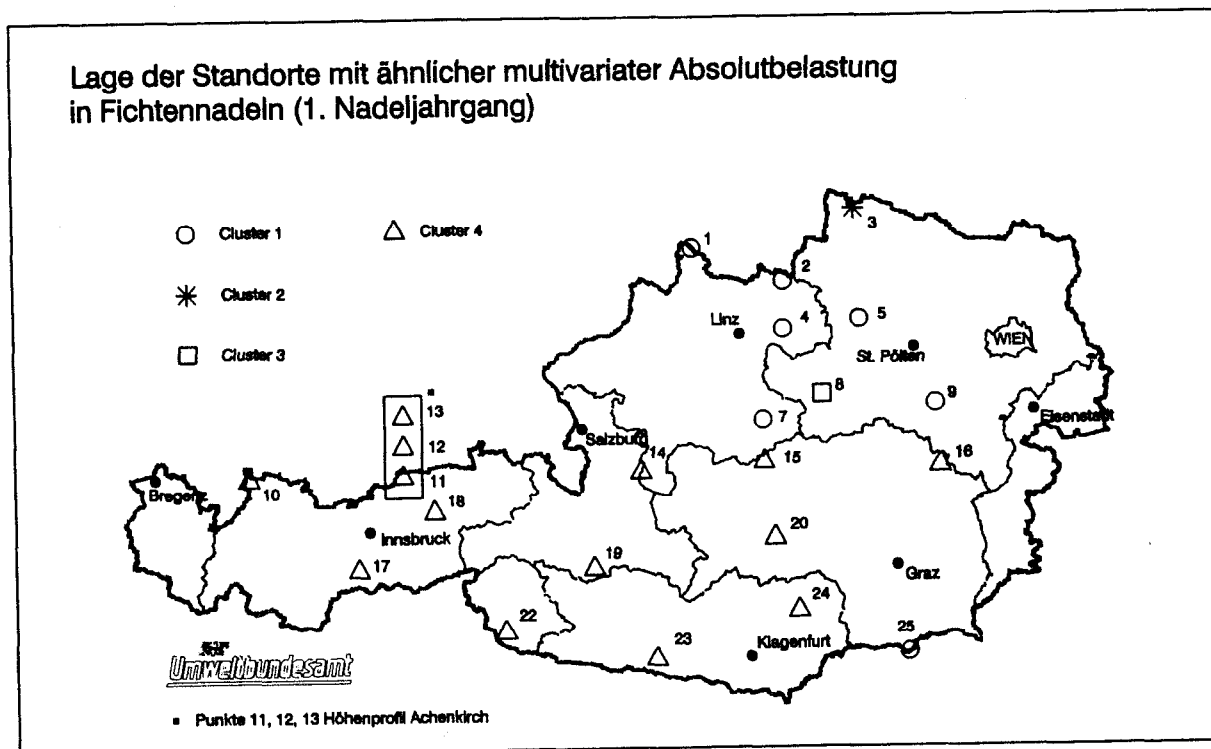


Abb. 3.9.38

3.9.3.2 Auflagehumus

Die Belastungssituation des Auflagehumus unterscheidet sich nach den Ergebnissen der Clusteranalyse von jener der Nadeln, was vermutlich auf die unterschiedliche Indikation der beiden Untersuchungsmedien zurückzuführen ist und anhand der Darstellungen in den Kapiteln für die einzelnen Schadstoffe bereits angenommen werden konnte.

Sämtliche F-Werte der Cluster für die Ergebnisse beim Auflagehumus liegen unter 1, was für eine generell homogene Zusammensetzung der Cluster hinsichtlich der Belastungssituation der zugehörigen Standorte spricht (vgl. Kap. 2.6.1).

Eine Gruppe von zehn Standorten (Cluster 4) weist bei allen herangezogenen Substanzen Auflagehumusgehalte auf, die nahe dem Mittel aller untersuchten Standorte liegt (Abb. 3.9.39, T-Werte um 0 – Erklärung siehe Kap. 3.9.3.2 und Kap. 2.6.1). Die Standorte des Cluster 4 liegen fast durchwegs im alpinen Bereich (Abb. 3.9.40). Signifikant geringere Auflagehumusgehalte zu Cluster 4 weist bei den Substanzen PCB, HCH, HCB und DDX die Gruppe von sieben Standorten auf, die dem Cluster 3 angehört (Abb. 3.9.39). Die Standorte dieses Clusters liegen über das Bundesgebiet verstreut, fast durchwegs jedoch im nördlichen Alpenbereich, bzw. nördlich der Zentralalpen (Abb. 3.9.40). Die generell unterschiedliche Belastungssituation zwischen den Standorten 11, 12 und 13 des untersuchten Höhenprofils offenbart sich – wie für die einzelnen Schadstoffe dargestellt – auch anhand der Ergebnisse der Clusteranalyse für das Kollektiv von Schadstoffen. Der höchstgelegene Standort 13 gehört dem Cluster 4, die Standorte 11 und 12 dem Cluster 3 mit vergleichsweise geringeren Gehalten im Auflagehumus an (Abb. 3.9.40).

Cluster 2 (sieben Standorte) weist bei allen Substanzen signifikant höhere Auflagehumusgehalte zu Cluster 3 und bei den PCB, HCH, HCB und DDX signifikant höhere zu Cluster 4 auf (Abb. 3.9.39). Es handelt sich dabei um die Standorte zwei bis sechs im Mühl- und Waldviertel bzw. im Alpenvorland, um Standort 16 im Semmering-Gebiet und um Standort 23 im südlichen Kärnten (Abb. 3.9.40).

Aufgrund seiner besonderen Belastungssituation im Auflagehumus wurde Standort 1 (Cluster 1) durch die Clusteranalyse separiert. Dieser Standort im Dreiländereck zu Deutschland und Tschechien weist vergleichsweise zu den anderen Standorten auffällig erhöhte Auflagehumusgehalte bei den PCDD/F, PCB, PAH und Blei auf (Abb. 3.9.39 und 3.9.40). Bemerkenswert dazu sind die unter dem Mittel aller Standorte liegenden Gehalte von HCH im Auflagehumus dieses Standorts (Abb. 3.9.39).

Insgesamt stützen diese Ergebnisse die Darstellungen in den einzelnen Kapiteln zu den Schadstoffen, wonach besonders das Mühl- und Waldviertel einem langfristig erhöhten Eintrag dieser Substanzen ausgesetzt zu sein scheint.

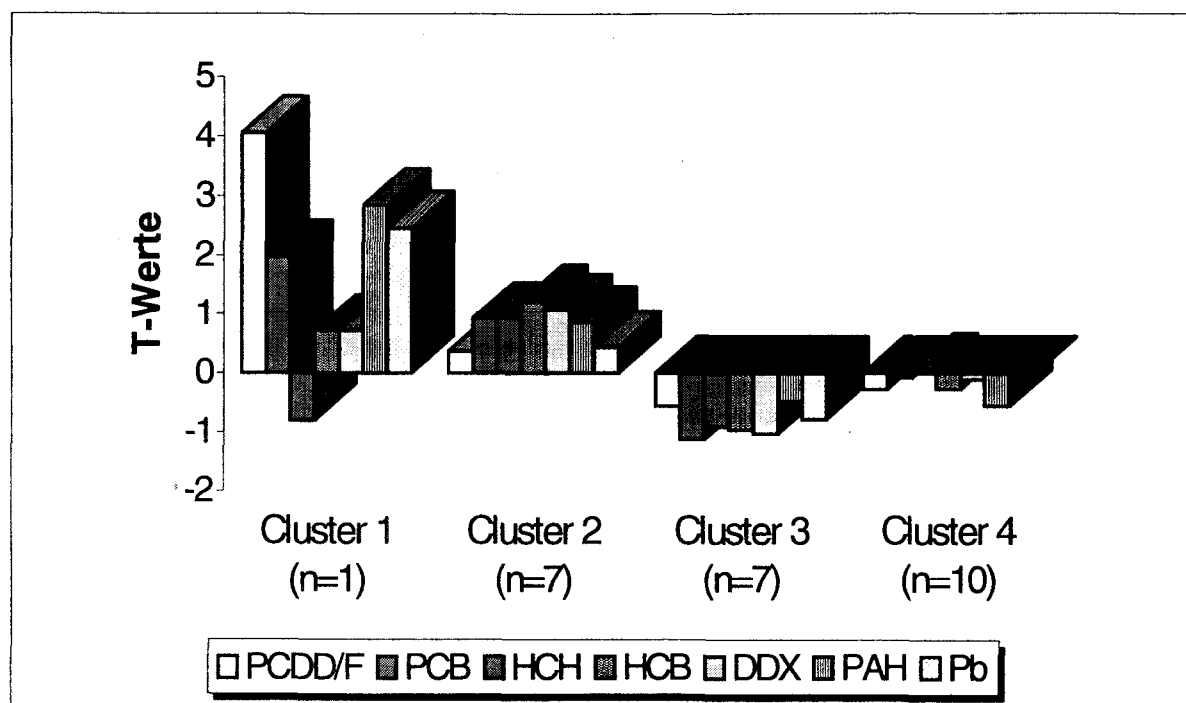


Abb. 3.9.39: T-Werte für die Auflagehumusgehalte der einzelnen Cluster

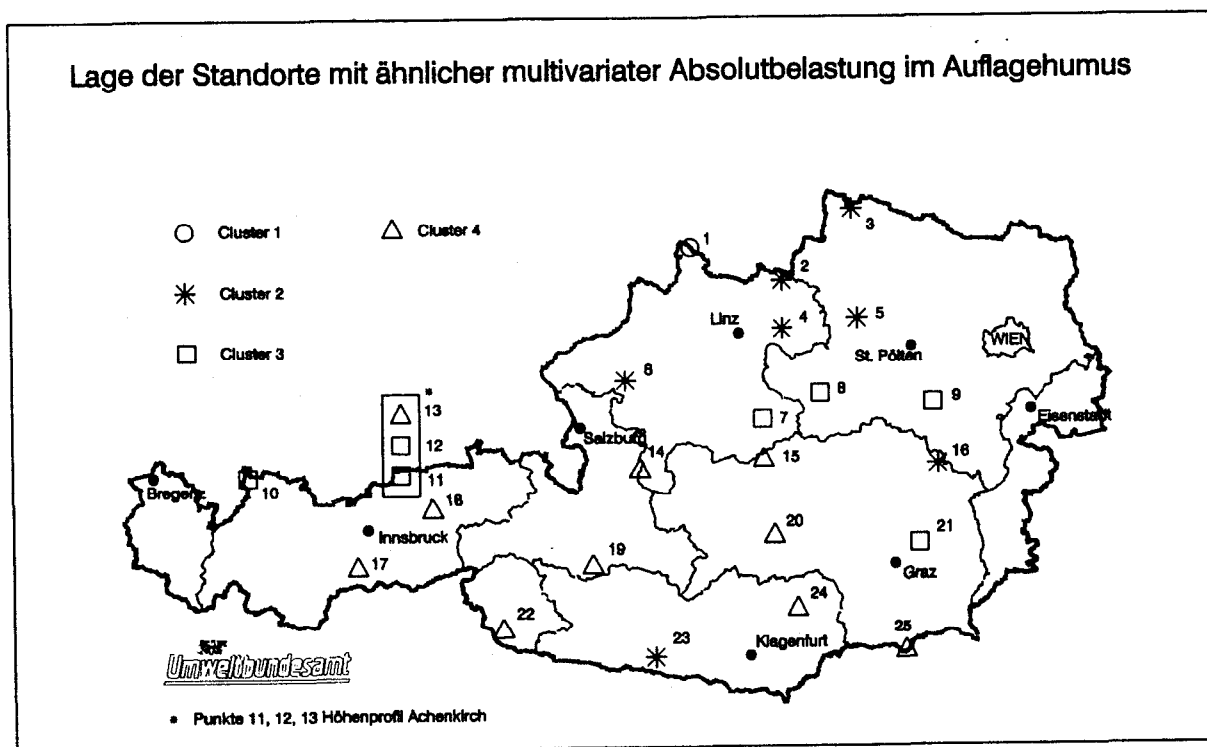


Abb. 3.9.40:

Eine weitere Berechnung, die durchgeführt wurde, umfaßt die Zusammenfassung des gesamten Datenkollektivs in Hauptkomponenten mittels Hauptkomponentenanalyse. Anhand statistischer Gütekriterien erbrachte dies für den Datensatz beim Auflagehumus brauchbare Ergebnisse (KMO-Maß von 0,74), für jenen bei den Fichtennadeln jedoch nicht. Die entsprechenden Angaben zu den Berechnungen finden sich in Kapitel 2.6.3.

Die beiden berechneten Hauptkomponenten decken 81 % der Varianz des gesamten Datenkollektivs für den Auflagehumus ab. Auf die erste Hauptkomponente entfallen bereits 61 % und auf die zweite 20 % der gesamten Varianz. Der gesamte Datensatz ist somit aufgrund von zwei Hauptkomponenten bereits gut repräsentiert.

Anhand der Faktorladungen für die Hauptkomponenten ist ersichtlich, daß die erste Hauptkomponente besonders durch die PCDD/F, PAH und Blei repräsentiert wird (Abb. 3.9.41). Da es sich dabei um Substanzen handelt, die ohne näheren Verwendungszweck in die Umwelt emittiert werden, könnte man dieser Hauptkomponente beispielsweise auch den Namen „Hauptkomponente ungewollt emittierter Substanzen“ geben. Hohe Ladungen auf der zweiten Hauptkomponente haben die Substanzen HCH, DDX und HCB, also Substanzen die als Pestizide bewußt in die Umwelt ausgebracht werden (Abb. 3.9.41). Der Name der zweiten Komponente könnte somit „Hauptkomponente Pestizide“ heißen. PCB weisen eine relativ hohe Ladung auf Hauptkomponente 1 auf, sind aber auch bei Hauptkomponenten 2 mit einem Wert von über 0,5 vertreten. Ähnliches gilt für HCB, das bei relativ hoher Ladung auf Hauptkomponente 2 auch bei Hauptkomponenten 1 mit einem Wert von über 0,5 vertreten ist (Abb. 3.9.41). Diese Ergebnisse sind insofern bemerkenswert, als beiden Substanzen gemein ist, daß sie nicht nur anwendungsbedingt in die Umwelt gelangen, sondern auch im Zuge von industriellen und Verbrennungs-Prozessen ungewollt freigesetzt werden (vgl. Kap.

3.2.1, 3.4.1). Die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse reflektieren diese Zwischenposition dieser beiden Substanzen sehr gut.

Offenbar – was anhand der Darstellungen zu den Korrelationen und Clusteranalysen bereits anzunehmen war – repräsentieren die Untersuchungsstandorte beim Auflagehumus zwei voneinander trennbare Eintragungssituationen, jene die auf die Quellen Industrie, Hausbrand und Verkehr (Hauptkomponente 1) und jene die auf Pestizidanwendungen (Hauptkomponente 2) zurückzuführen ist. Die Extremstandorte dieser Zuordnung sind folgende: Der Auflagehumus des Standorts 1 im Dreiländereck Österreich, Deutschland Tschechien ist mit extrem hohen Faktorwerten bei Hauptkomponente 1 überwiegend durch Verfrachtungen von den von Hauptkomponente 1 repräsentierten Quellen beeinflusst. Der Auflagehumus von Standort 22 in Osttirol ist mit den niedrigsten Werten bei Hauptkomponente 1 vergleichsweise zu den anderen Standorten gering durch die der Hauptkomponente 1 zugehörigen Quellen beeinflusst. Die Belastungssituation im Auflagehumus der Standorte 16 und 23 ist mit hohen Faktorwerten bei Hauptkomponente 2 besonders durch Verfrachtungen aus Pestizidanwendungen geprägt. Die Standorte 10, 7 und 12 weisen die niedrigsten Faktorwerte bei Hauptkomponente 2 auf und sind somit vergleichsweise zu den anderen Standorten bezüglich der Auflagehumusgehalte wenig durch Verfrachtungen aus Pestizidanwendungen geprägt (Abb. 3.9.42).

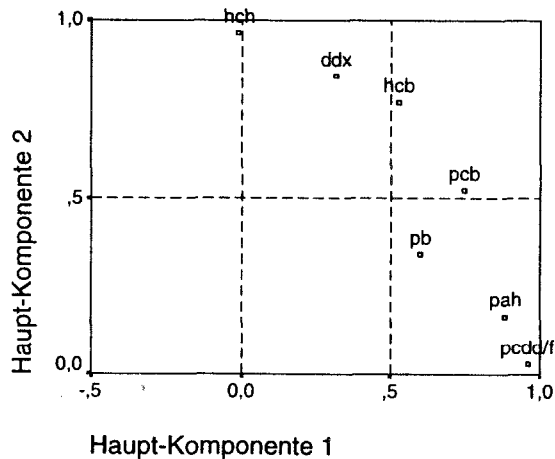


Abb. 3.9.41: Faktorladungen für Hauptkomponente 1 und 2 der einzelnen Substanzen im Auflagehumus

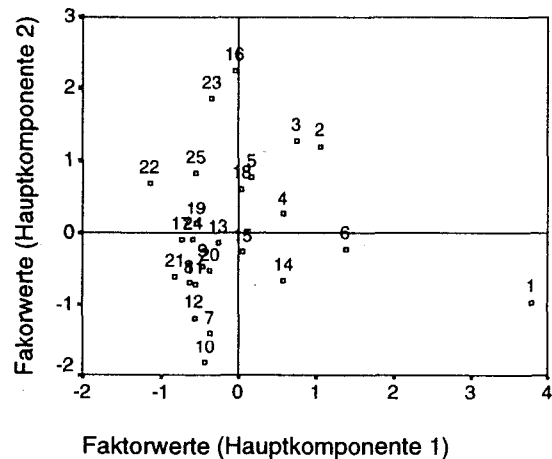


Abb. 3.9.42: Faktorwerte der einzelnen Standorte für Hauptkomponente 1 und 2

3.9.4 Zusammenfassung der Beziehungen zwischen den Parametern

Zwischen den untersuchten Schadstoffen und sonstigen zur Verfügung stehenden Parametern konnten teilweise signifikante Korrelationen identifiziert werden.

Tendenziell abnehmende Nadelgehalte mit zunehmender Seehöhe bei den PAH und HCH bestätigen die Ergebnisse in den Kapiteln zu diesen Schadstoffen. Im Unterschied zu den anderen Schadstoffen, die signifikante Korrelationen mit der Seehöhe zeigen, scheint der Parameter Seehöhe bei den PAH und HCH einen Einfluß auf deren Gehalte in den Nadeln zu haben.

Zwischen dem Bestandesalter und den HCH-Konzentrationen in den Nadeln zeigten sich negative, zwischen Bestandesalter und den HCH-Konzentrationen im Auflagehumus positive

Korrelationen. Während bei den Nadeln dieses Ergebnis auf das Lindan-Isomer zurückzuführen ist, war beim Auflagehumus vornehmlich das α -HCH verantwortlich. Sofern nicht Zufälligkeit als Ursache für dieses statistisch signifikante Ergebnis verantwortlich ist, kommt nur das Bestandesalter als Indikator für den Zeitpunkt des Lindan-Einsatz als Erklärungsmöglichkeit für dieses Ergebnis in Betracht.

Die Gehalte der organischen Schadstoffe in den Nadeln zeigten weder mit dem 100-Nadelgewicht noch mit dem Gehalt löslicher cuticulärer Lipide signifikante Korrelationen. Somit ist offenkundig, daß die Unterschiede der Nadelgehalte zwischen den einzelnen Standorten vorrangig durch die unterschiedliche Belastungssituation zustande kommen.

Mit einem Sinken der pH-Werte im Auflagehumus nehmen tendenziell die Gehalte der Elemente Aluminium, Mangan und Eisen in den Nadeln zu, was in Übereinstimmung zu Ergebnissen in der Literatur steht. 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 Hinweise in der Literatur ist ein kausaler Zusammenhang zwischen diesen Parametern 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 Gehalten zahlreicher organischer Verbindungen positiv korreliert ist.

Die Richtung der Abhängigkeit des festgestellten Zusammenhangs zwischen Vorrat an Auflagehumus und der Konzentration des Auflagehumus mit den korrelierenden organischen Schadstoffen ist nicht eindeutig geklärt, da die untersuchten organischen Schadstoffe auch negative Auswirkungen auf das Bodenleben und somit den Stoffumsatz im Boden haben können. Aufgrund der signifikanten partiellen Korrelation zwischen dem Vorrat an Auflagehumus und den DDX-Gehalten im Auflagehumus bei Konstanzhaltung des pH-Wertes als einflußreicher Variable auf den Vorrat an Auflagehumus ist derzeit nicht auszuschließen, daß die DDX-Belastung des Auflagehumus selbst für tendenziell höhere Massen an Auflagehumus mitverantwortlich ist. Es gilt, anhand von Experimenten dieser Möglichkeit nachzugehen, da sich bei einer Bewahrheitung dieser die Bewertung der Bodenbelastung mit DDX fundamental ändern müßte.

Gleiches gilt für die festgestellten negativen partiellen Korrelationen (pH-Wert als Kontrollvariable) zwischen den Magnesiumgehalten in den Nadeln und den Auflagehumusgehalten von Lindan, Blei und die Summe der Belastung von HCB, PCB, PCDD/F und Blei. Auf den ersten Blick bietet sich keine kausale Erklärungsmöglichkeit für eine Abnahme der Magnesium-Nadelgehalte mit Zunahme der Gehalte organischer Schadstoffe im Boden an. Wenn jedoch die mögliche Einflußnahme dieser Verbindungen auf das Bodenleben und somit auf den Stoffumsatz im Boden und die Bereitstellung von Nährstoffen mitberücksichtigt wird, erscheint ein kausaler Zusammenhang theoretisch vorstellbar. 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 im Auflagehumus.

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 Homologe, oder die Summe der PCDD/F. Höhere Anteile von niedrigchlorierten PCDD/F bzw. von PCDF sprechen für eine geringere Distanz der Belastungsursachen, so daß 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 besonders das verkehrstypische Benzo(ghi)perylene eine signifikant positive 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.

Die Ergebnisse der Clusteranalysen zum Belastungsmuster aller Schadstoffe zusammen zeigen, sowohl bei den Nadeln als auch beim Auflagehumus eine höhere Gesamtbelastungssituation von Standorten des Mühl- und Waldviertels. Einzelne Standorte dieser Region wurden entweder als belastungsmäßige Ausreißer separiert oder sie wurden zusammen mit weiteren Standorten ähnlichen Belastungsmusters zu einer Gruppe zusammengefaßt, die vergleichsweise zu anderen Gruppen eine höhere Gesamtbelastung aufweist. Bei den Fichtennadeln gehören beispielsweise vier Standorte dieser Region zu einer Gruppe von sieben Standorten, die signifikant höhere Nadelgehalte an HCH, HCB, DDX und PAH als ein weiterer Cluster von 14 Standorten des Alpenbereichs aufweist. Allen sieben Standorten dieser Gruppe ist gemein, daß sie vergleichsweise zu anderen Standorten näher zu landwirtschaftlichen Intensivregionen liegen. Dies ist besonders deswegen hervorzuheben, da es sich bei den Substanzen, für die diese Gruppe tendenziell höhere Nadelgehalte aufweist, - mit Ausnahme der PAH - um Pestizide handelt. Beim Auflagehumus gehören vier der fünf Standorte des Mühl- und Waldviertels ebenfalls einem Cluster von sieben Standorten an, der eine höhere Gesamtbelastung im Vergleich zu den zwei weiteren Gruppen von Standorten mit ähnlichen Belastungsmustern aufweist. Tendenzuell ähnliche Belastungsmuster weisen sowohl bei den Nadeln als auch beim Auflagehumus ein Großteil der Standorte im Alpenbereich auf. Als Ausreißer mit teilweise deutlich erhöhten Gehalten wurden bei den Nadeln Standort 3 im Waldviertel sowie Standort 8 im niederösterreichischen Alpenvorland und beim Auflagehumus Standort 1 im Mühlviertel identifiziert.

Die Berechnung von Hauptkomponenten für die multivariate Belastungssituation des Auflagehumus zeigte, daß rund 80 % der Varianz des Datensatzes durch die beiden ersten Hauptkomponenten abdeckbar ist. Die erste Hauptkomponente wird dominiert durch PCDD/F, PAH und Blei, also Substanzen die vornehmlich 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 den mehrjährigen Eintrag der Schadstoffe in den Wald und für die Belastungssituation des Auflagehumus der einzelnen Standorte offenbaren sich auch anhand dieses Ergebnisses. PCB, aber auch HCB, nehmen eine gewisse Zwischenposition zwischen diesen 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.

4 LITERATUR

- AAMOT E., STEINNES E. & SCHMID R. 1996: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soils: impact of long range atmospheric transport. *Environmental Pollution* 92 (3), 275-280.
- AHLBORG U.G., BECKING G.C., BIRNBAUM L.S., BROUWER A., DERKS H.J.G.M., FEELEY M., GOLOR G., HANBERG A., LARSEN J.C., LIEM A.K.D., SAFE S.H., SCHLATTER C., WAERN F., YOUNES M. & YRJÄNHEIKKI E. 1994: Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs. *Chemosphere* 28 (6), 1049-1067.
- ALCOCK R.E., JOHNSTON A.E., McGRATH S.P., BERROW M.L. & JONES K.C. 1993: Long-Term changes in the polychlorinated biphenyl content of United Kingdom soils. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1918-1923.
- AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1993: Oberösterreichischer Bodenkataster - Bodenzustandsinventur. Linz.
- AMT DER STEIERMÄRKISCHEN LANDESREGIERUNG 1996: Steiermärkischer Bodenschutzbericht 1996. Graz.
- ANDERSON H.A. 1989: General population exposure to environmental concentrations of halogenated biphenyls. In: KIMBROUGH R.D. & JENSEN A.A. (Hrsg.): Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. 2. Ausg., Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford, 325-344.
- ARNOLD M., KEITH G., LALOUE H., PRUDENT P., LOTFI F., DELMAS G., GUILLEMAUT P. & RETHER B. 1998: Detection of DNA adducts in lentils grown on contaminated soil. In: WEISS P., SCHRÖDER P., RETHER B., KEITH G., COLLINS C. & BACH T. (Hrsg.): Organic xenobiotics and plants: Impact, Metabolism and Toxicology - Proceedings of the 4th IMTOX-Workshop/Vienna. Umweltbundesamt Wien, Conference Papers Vol. 24, in Fertigstellung.
- ATLAS E. & GIAM C.S. 1988: Ambient concentration and precipitation scavenging of atmospheric organic pollutants. *Water, Air and Soil Pollution* 38, 19-36.
- AUSMUS B.S., KIMBROUGH S., JACKSON D.R. & LINDBERG S. 1979: The behavior of hexachlorbenzene in pine forest microcosms - Transport and effects on soil processes. *Environ. Pollut.* 0013-9327/79/0020-0103, 103-111.
- BACKHAUS K., ERICHSON B., PLINKE W. & WEIBER R. 1994: Multivariate Analysenmethoden. 7. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest.
- BALLSCHMITER K. & ZELL M. 1980: Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302, 20-31.
- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ 1995: Lufthygienischer Jahresbericht 1994. Schriftenreihe des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, Heft 133, München.
- BENFENATI E., VALZACCHI S., MARIANI G., AIROLDI L. & FANELLI R. 1992: PCDD, PCDF, PCB, PAH, cadmium and lead in roadside soil: Relationship between road distance and concentration. *Chemosphere* 24 (8), 1077-1083.
- BERDOWSKI J.J.M., BAAS J., BLOOS J.J., VISSCHEDIJK A.J.H. & ZANDVELD P.Y.J. 1997: The European atmospheric emission inventory of heavy metals and persistent organic pollutants. Umweltbundesamt Berlin, Forschungsbericht 104 02 672/03.
- BERGMANN, W., 1993: Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. 3. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart.

- BLESSING U. 1996: Kennzeichnung der PAK-Dynamik zweier Kleineinzugsgebiete im Flysch (Tegernseer Alpen). Bayreuther Bodenkundliche Berichte 50.
- BRO-RASMUSSEN F. 1986: Hexachlorbenzene - an ecological profile of an organochlorine compound. In: MORRIS C.R. & CABRAL J.R.P. (Hrsg.): Hexachlorbenzene: Proceedings of an international symposium. IARC Scientific Publications 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 231-242.
- BROWN J.F., FRAME G.M., OLSON D.R. & WEBB J.L. 1995: The sources of the coplanar PCBs. *Organohalogen Compounds* 26, 427-430.
- BRZUZY L.P. & HITES R.A. 1995a: A global mass balance for chlorinated dioxins and dibenzofurans. *Organohalogen Compounds* 24, 263-266.
- BRZUZY L.P. & HITES R.A. 1995b: Estimating the atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soils. *Environ. Sci. Technol.* 29 (8), 2090-2098.
- BRZUZY L.P. & HITES R.A. 1996: Global mass balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 30 (6), 1797-1804.
- BUA (Hrsg.) 1986: Pentachlorphenol. BUA-Stoffbericht 3, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- BUA (Hrsg.) 1994: Hexachlorbenzol. BUA-Stoffbericht 119, S. Hirzel Wiss. Verl.-Ges., Stuttgart.
- BUCKLEY E.H. 1982: Accumulation of airborne polychlorinated biphenyls in foliage. *Science* 216, 520-522.
- BUNDESMINISTER DES INNEREN (Hrsg.) 1985: Bodenschutzkonzeption der Bundesregierung. Bundestags-Drucksache 10/2977, Verlag Kohlhammer, Stuttgart, Berlin, Köln, Mainz.
- BUNDESUMWELTMINISTERIUM 1993: 2. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn.
- BUTLER J.D., BUTTERWORTH V., KELLOW S.C. & ROBINSON H.G. 1984: Some observations on the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) content of surface soils in urban areas. *The Science of the Total Environment* 33, 75-85.
- CALAMARI D., TREMOLADA P., Di GUARDO A. & VIGHI M. 1994: Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe: Fingerprint for the past and recent use. *Environ. Sci. Technol.* 28, 429-334.
- CRETNEY J.R., LEE H.K., WRIGHT G.J., SWALLOW W.H. & TAYLOR M.C. 1985: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate matter from a lightly industrialized urban area. *Environ. Sci. Technol.* 19 (5), 397-404.
- CYKRIT P. 1995: Toxische Wirkungen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, die für die Gefährdungsabschätzung beim Menschen von Bedeutung sind. *Organohalogen Compounds*, Vol. 22, 105-129.
- DE VOOGT P. & BRINKMAN U.A.T. 1989: Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls. In: KIMBROUGH R.D. & JENSEN A.A. (Hrsg.): Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. 2. Ausg., Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford, 3-46.
- DIETRICH A., WEBER-LOTFI F., PFOHL-LESKOWICZ A., KEITH G., PROST M., VALENTIN J.C., BADOT P.M., MARECHAL-DROUARD L., RETHER B. & GUILLEMAUT P. 1993: Molecular effects of xenobiotic pollutants on plants in controlled conditions and in the field. In: SCHRÖDER P., FRANK H. & RETHER B. (Hrsg.): Volatile organic pollutants: Levels, fate and ecotoxicological impacts. Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung Garmisch-Partenkirchen, IFU Schriftenreihe Bd. 23-93, 90-103.

- DOBSON S. & HOWE P. 1986: Evaluation of environmental impact of hexachlorbenzene. In: MORRIS C.R. & CABRAL J.R.P. (Hrsg.): Hexachlorbenzene: Proceedings of an international symposium. IARC Scientific Publications 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 203-209.
- DOMSCH K.H. 1992: Pestizide im Boden. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- DRESCHER-KADEN U. 1995: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen am Beispiel der Stoffgruppen Dioxine (PCDD/PCDF) und Phthalate. In: Kreysa G. & Wiesner J. (Hrsg.): Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. DECHEMA, Frankfurt, 21-58.
- DUINKER J.C. & BOUCHERTALL F. 1989: On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols and rain. Environ. Sci. Technol. 23, 57-62.
- EDWARDS N.T. 1983: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the terrestrial environment - a review. J. Environ. Qual. 12 (4), 427-441.
- EICHLER D. 1983: Physikochemische Eigenschaften, Verhalten und Analytik der HCH-Isomeren. In: DFG (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Verlag Chemie, Weinheim, 14-17.
- EILMSTEINER W.G. & LORBEER G.E. 1996: Pestizide, Chlorkohlenwasserstoffe und anorganische Inhaltsstoffe im Niederschlag. Umweltbundesamt Wien, Report 126.
- EITZER B.D. & HITES R.A. 1989a: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient atmosphere of Bloomington, Indiana. Environ. Sci. Technol. 23 (11), 1389-1395.
- EITZER B.D. & HITES R.A. 1989b: Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Environ. Sci. Technol. 23 (11), 1396-1401.
- ELLENBERG H., MAYER R. & SCHAUERMANN J. 1986: Ökosystemforschung - Ergebnisse des Solingprojektes. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart.
- EPA 1995: Health assessment document for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. EPA/600/BP-92/001c, U.S. Government Printing Office, Washington DC.
- ERIKSSON G., JENSEN S., KYLIN H. & STRACHAN W. 1989: The pine needle as a monitor for atmospheric pollution. Nature 341, 42-44.
- FALBE J. & REGITZ M. (Hrsg.) 1990: Römpp Chemie Lexikon. 9. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- FIEDLER H. 1993: Formation and sources of PCDD/PCDF. Organohalogen Compounds Vol. 11, 221-228.
- FIEDLER H., HUB M., HUTZINGER O. 1993: Stoffbericht Hexachlorcyclohexan (HCH). Landesanstalt für Umweltschutz, Bericht 9/93, Karlsruhe.
- FIEDLER H., LAU C., COOPER K., ANDERSSON R., KULP S.E., RAPPE C., HOWELL F. & BONNER M. 1995a: PCDD/PCDF in soil and pine needle samples in a rural area in the United States of America. Organohalogen Compounds, Vol. 24, 285-292.
- FIEDLER H., LAU C., SCHULZ S., WAGNER C., HUTZINGER O. & VON DER TRENNCK K.T. 1995b: Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Bericht 16/95, Karlsruhe.
- FIEDLER H., HUB M., WILNER S. & HUTZINGER O. 1995c: Stoffbericht Hexachlorbenzol. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Bericht 18/95, Karlsruhe.

- FIEDLER H., HILPERT M., HUB M. & HUTZINGER O. 1996: Stoffbericht Pentachlorphenol. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Bericht 25/96, Karlsruhe.
- FLURY B. & RIEDWYL H. 1983: Angewandte multivariate Statistik. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York.
- FOERST K., SAUTER U., NEUERBURG W. 1987: Bericht zur Ernährungssituation der Wälder in Bayern und über die Anlage von Walddüngungsversuchen. Schriftenreihe der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Universität München und der Bayerischen Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt, 79.
- FORSCHUNGSGESELLSCHAFT TECHNISCHER UMWELTSCHUTZ 1996: CORINAIR - Dioxin-Emissionsinventur 1994. In: KÖNIG G., RADUNSKY K. & RITTER M. 1997: Österreichische Luftschadstoffinventur 1994. Umweltbundesamt Wien, Report 139.
- FORSTLICHE BUNDESVERSUCHANSTALT 1992: Österreichische Waldboden-Zustandsinventur. Mitteilungen der Forstlichen Bundesversuchsanstalt Wien, 168. Heft, Band I, II.
- FRIES G.F. & MARROW G.S. 1981: Chlorobiphenyl movement from soil to soybean plants. J. Agric. Food Chem. 29, 757-759.
- FRITZ W. 1983: Untersuchungen zum Verhalten von Benzo(a)pyren im Boden und zum Übergang aus dem Boden. In: Erntegüter, Zbl. Mikrobiol. 138, 605-616.
- FRY D.M. & TOONE T.K. 1981: DDT-induced feminization of gull embryos. Science 213, 922-924.
- FUNCKE W., KÖNIG J., BALFANZ E., ROMANOWSKI T. & GROSSMAN I. 1982: Analyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Immissionsstäuben aus dem Ruhrgebiet und einer ländlichen Kleinstadt. Staub-Reinh.-Luft 42, 192-197.
- FÜRST A. 1996: Eisen-, Mangan und Zinkversorgungsgrad der Fichte im Jahr 1993 in Österreich. In: NEUMANN, M. (Hrsg.): Österreichisches Waldschaden-Beobachtungssystem. Forstliche Bundesversuchsanstalt Wien, Bericht 93, 111-120.
- GAGGI C. & BACCI E. 1985: Accumulation of chlorinated hydrocarbon vapours in pine needles. Chemosphere 14 (5), 451-456.
- GARDNER B., HEWITT C.N. & JONES K.C. 1995: PAHs in air adjacent to two inland water bodies. Environ. Sci. Technol. 29, 2405-2413.
- GESELLSCHAFT ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER 1992: Die Situation der Chlorchemie in Österreich, 8. Teil: Chlorhaltige Pflanzenschutz-, Holzschutz- und Wasserdesinfektionsmittel. Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung, Wien.
- GLATTES F. 1983: Rückstände von Lindan und Hexachlorbenzol in Sägemehl, Hackgut und Rindenstücken. Cbl. ges. Forstwesen 100 (4), 221-226.
- GOTTSCHALK C. 1996: Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung. In: SATTELBERGER R. & RISS A.: Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung. Umweltbundesamt Wien, Tagungsberichte 19, 74-80.
- GRIMMER G., NAUJACK K.W. & SCHNEIDER D. 1981: Comparison of the profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in different areas of a city by glass-capillary-gas-chromatography in the nanogram-range. Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 10, 265-276.
- GUILLETTE L.J., GROSS T.S., MASSON G.R., MATTER J.M. & PERCIVAL A.R. 1994: Developmental abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in Florida. Environ. Health. Perspect. 102, 680-688.

- GULDER H.J. & KÖLBEL M. 1993: Waldbodeninventur in Bayern. Schriftenreihe der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Universität München und der Bayerischen Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt, 132.
- HAGENMAIER H., LINDIG C. & SHE J. 1994: Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources. *Chemosphere* 29 (9-11), 2163-2174.
- HAGENMAIER H., KRAUSS P., VATTER J. & WALCZOK M. 1995a: Eintrag und Verbleib von PCDD/PCDF - Bedeutung der Einträge durch Automobilabgase und Holzfeuerungen. *Organohalogen Compounds*, Vol. 22, 49-54.
- HAGENMAIER H., KRAUSS P. & WALLENHORST T. 1995b: Einträge von Dioxinen in den Boden. In: Kreysa G. & Wiesner J. (Hrsg.): Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. DECHEMA, Frankfurt, 61-82.
- HANSEN L.G. 1987: Environmental toxicology of polychlorinated biphenyls. In: SAFE S. & HUTZINGER O. (Hrsg.): Polychlorinated biphenyls (PCBs): Mammalian and environmental toxicology. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 15-18.
- HAPKE H.J. 1983: Gesundheitliche Bedeutung der HCH-Rückstände. In: DFG (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Verlag Chemie, Weinheim, 281-285.
- HARRAD S.J., SEWART A.P., ALCOCK R., BOUMPHREY R., BURNETT V., DUARTE-DAVIDSON R., HALSALL C., SANDERS G., WATERHOUSE K., WILD S.R. & JONES K.C. 1994: Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends. *Environmental Pollution* 85, 131-146.
- HARRISON R.M., SMITH D.J.T. & LUHANA L. 1996: Source apportionment of atmospheric aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ. Sci. Technol.* 30, 825-832.
- HARTMANN R. 1995: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Waldböden. *Bayreuther Bodenkundliche Berichte* 44.
- HAUK H., UMLAUF G. & McLACHLAN M. 1994: Uptake of gaseous DDE in spruce needles. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2372-2379.
- HEINISCH E., WENZEL-KLEIN S., KNOLL R., FALANDYSZ J. & ROB O. 1994: Schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe in Wildvögeln und Fledermäusen. In: HEINISCH E., KETTRUP A. & WENZEL-KLEIN S. (Hrsg.): Schadstoffatlas Osteuropa - Ökologisch-chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in Osteuropa. Eco-med Verlag, Landsberg, 280-286.
- HEINZ G.H., PERCIVAL H.F. & JENNINGS M.F. 1991: Contaminants in American alligator eggs from Lake Apopka, Lake Griffin and Lake Okeechobee, Florida. *Environ. Monit. Assess.* 16, 277-285.
- HEMBROCK-HEGER A. & KÖNIG W. 1990: Vorkommen und Transfer von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden und Pflanzen. *VDI-Berichte* 837, Teil 2, VDI-Verlag, Düsseldorf, 815-831.
- HERBST M. 1983: Toxizität von γ -HCH (Lindan). In: DFG (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Verlag Chemie, Weinheim, 191-200.
- HERMAN F. 1994: Veränderungen der Bleigehalte von Fichtennadeln im Beprobungszeitraum von 1963 bis 1991. In: ALEF, K., FIEDLER, H., HUTZINGER, O., (Hrsg.): Umweltmonitoring und Bioindikation. *Eco-Informa-94*, Band 5. Umweltbundesamt Wien, 161-170.

- HORSTMANN M., BOPP U. & McLACHLAN M.S. 1995a: Comparison of bulk deposition of PCDD/Fs in a forest and an adjacent clearing. *Organohalogen Compounds*, Vol. 24, 505-508.
- HORSTMANN M., BOPP U. & McLACHLAN M.S. 1995b: PCDD/F-Depositionsmessungen in einem Fichtenbestand und einer benachbarten Freifläche. *Organohalogen Compounds*, Vol. 22, 341-346.
- HORSTMANN M. & McLACHLAN M.S. 1996: Evidence of a novel mechanism of semivolatile organic compound deposition in coniferous forests. *Environ. Sci. Technol.* 30 (5), 1794-1796.
- HORSTMANN M., BOPP U. & McLACHLAN M. 1997: Comparison of the bulk deposition of PCDD/Fs in a spruce forest and an adjacent clearing. *Chemosphere* 34, 1245-1254.
- HORSTMANN M. & McLACHLAN M. 1998: Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. *Atmos. Environ.*, in Druck.
- HÜLSTER A. & MARSCHNER H. 1993: Soil-Plant transfer of PCDD/PCDF to vegetables of the cucumber family (*Cucurbitaceae*). *Organohalogen Compounds*, Vol. 12, 175-178.
- IWATA H., TANABE S., SAKAI N. & TATSUKAWA R. 1993: Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1080-1098.
- JACOB J., GRIMMER G. & HILDEBRANDT A. 1991: Correlation between PAH concentration measured in air, biological passive samplers and in corresponding soil samples in FRG. 13th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Program and Abstracts, URA CNRS 348, Universite de Bordeaux I, PC 46.
- JAFFREZO J.L., CLAIN M.P. & MASCLLET P. 1994: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland - geochemical use of these atmospheric tracers. *Atmospheric Environment* 28 (6), 1139-1145.
- JAKLIN J., KRENMAYR P. & VARMUZA K. 1988: Polycyclische aromatische Verbindungen in der Atmosphäre von Linz (Österreich). *Fresenius Z. Anal. Chem.* 331, 479-485.
- JENSEN S., ERIKSSON G. & KYLIN H. 1992: Atmospheric pollution by persistent organic compounds: Monitoring with pine needles. *Chemosphere* 24 (2), 229-245.
- JOHNSTONE R.M., COURT G.S., FESSER A.C., BRADLEY D.M., OLIPHANT L.W. MacNEIL J.D. 1996: Long-term trends and sources of organochlorine contamination in Canadian tundra peregrine falcons, *Falco Peregrinus Tundrius*. *Environmental Pollution* 93 (2), 109-120.
- JONECK M. & PRINZ R. 1991: Dioxine in Böden Bayerns. Bayerisches Geologisches Landesamt, GLA-Fachberichte 7, München.
- JONECK M. & PRINZ R. 1993: Inventur organischer Schadstoffe in Böden Bayerns. Bayerisches Geologisches Landesamt, GLA-Fachberichte 9, München.
- JONES K.C., STRATFORD J.A., WATERHOUSE K.S., FURLONG E.T., GIGER W., HITES R.A., SCHAFFNER C. & JOHNSTON A.E. 1989a: Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technol.* 23, 95-101.
- JONES K.C., STRATFORD J.A., TIDRIDGE P., WATERHOUSE K.S., JOHNSTON A.E. 1989b: Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long-term changes in profile distribution. *Environmental Pollution* 56, 337-351.
- JONES K.C., DUARTE-DAVIDSON R. & CAWSE P.A. 1995: Changes in the PCB concentration of United Kingdom air between 1972 and 1992. *Environ. Sci. Technol.* 29, 272-275.

- KAGAN J., WANG T.P. & BENIGHT A.S. 1990: The phototoxicity of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons of environmental importance. *Chemosphere* 20 (5), 453-466.
- KAMPE W. 1983: Vorkommen von Hexachlorcyclohexan im Boden. In: DFG (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Verlag Chemie, Weinheim, 18-23.
- KAMPE W. 1987: Organische Stoffe in Böden und Pflanzen nach langjährigen, intensiven Klärschlammanwendungen. *Korrespondenz Abwasser* 8/87, 820-827.
- KASPEROWSKI E. & FRANK E. 1989: Boden- und Vegetationsuntersuchungen im Bereich der Scheitelstrecke der Tauernautobahn. Umweltbundesamt Wien, Monographie 15.
- KHALILI N.R., SCHEFF P.A. & HOLSEN T.M. 1995: PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29 (4), 533-542.
- KJELLER L.O., JONES K.C., JOHNSTON A.E. & RAPPE C. 1996: Evidence for a decline in atmospheric emissions of PCDD/Fs in the U.K.. *Environ. Sci. Technol.* 30 (4), 1398-1403.
- KLEIN W., KÖRDEL W., KRAUSE G.H.M. & WIESNER J. 1995: Dioxine und Phthalate im Boden - eine kritische und vergleichende Bewertung. In: KREYSA G. & WIESNER J. (Hrsg.): Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. DECHEMA, Frankfurt, 1-20.
- KÖCHL A. 1987: Die Belastung der Böden des Marchfelds mit Schadstoffen. Österreichische Gesellschaft für Natur- und Umweltschutz, Bodenschutz und Wasserwirtschaft, Fachgespräche im Raiffeisenhaus Wien, Oktober 1987, 26-49.
- KÖHLER J., PEICHL L., DÜMLER-GRADL R., THOMA H. & VIERLE O. 1995: Monitoring of PCDD/F-levels with bioindicator plants. *Organohalogen Compounds*, Vol. 24, 205-208.
- KOLIC T.M., MacPHERSON K.A., REINER E.J. & McILVEEN W.D. 1995: Norwegian spruce needles: A monitoring technique for PCDD/Fs during and after a tire fire. *Organohalogen Compounds*, Vol. 24, 195-199.
- KÖNIG W. & HEMBROCK A. 1989: Vorkommen und Transfer persistenter chlorierter organischer Schadstoffe in Böden, Nutzpflanzen und Nahrung. VDI-Berichte 745, VDI-Verlag, Düsseldorf, 423-440.
- KÖNIG W., HEMBROCK-HEGER A. & WILKENS M. 1991: Persistente organische Chemikalien im Boden. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 3 (1), 33-36.
- KÖNIG G., RADUNSKY K. & RITTER M. 1997: Österreichische Luftschadstoffinventur 1994. Umweltbundesamt Wien, Report 139.
- KORTE F. 1983: Verhalten von HCH-Isomeren im Boden. In: DFG (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Verlag Chemie, Weinheim, 46-64.
- KOVAR A. & PUXBAUM H. 1992: Nasse Deposition im Ostalpenraum. Bericht 14/92, Institut für Analytische Chemie, Technische Universität Wien.
- KRAUSE G.H.M., PRINZ B. & RADEMACHER L. 1995: PCDD-Transfer über die Pfade Boden/Pflanze und Luft/Pflanze. In: Kreyssa G. & Wiesner J. (Hrsg.): Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. DECHEMA, Frankfurt, 287-307.
- KRAUSS P., MAHNKE K. & FREIRE L. 1995: Determination of PCDD/F and PCB in forest soils from Brazil. *Organohalogen Compounds*, Vol. 24, 357-361.
- KUJAWA M., RAAB M. & HABERLAND W. 1995: Environmental levels of PCDD/PCDF in soils of Brandenburg, Germany. *Organohalogen Compounds*, Vol. 24, 319-321.

- KUMMEROVA M., SLOVAK L., MAZANKOVA J. & HOLOUBEK I. 1996: The effect of fluoranthene on the germination of plants. In: DUSEK L., VANCURA R., HOLOUBKOVA I. (eds.): Proceedings of international conference TOCOEN '96. TOCOEN Ltd., Brno, 233-236.
- KURATSUNE M. 1989: Yusho, with reference to Yu-Cheng. In: KIMBROUGH R.D. & JENSEN A.A. (Hrsg.): Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. 2. Ausg., Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford, 381-400.
- KYLIN H. 1996: Airborne lipophilic pollutants in pine needles. *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* 3 (4), 218-223.
- LAHMANN E., SEIFERT B., ZHAO L. & BAKE D. 1984: Immissionen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Berlin (West). *Staub Reinh. Luft* 44 (3), 149-157.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993a: Dioxine in Böden Baden-Württembergs. Materialien zum Bodenschutz Band 1, Karlsruhe.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993b: Bodendauerbeobachtung in Baden-Württemberg, Schwermetalle, Arsen Organochlorverbindungen. Materialien zum Bodenschutz Band 2, Karlsruhe.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1993c: Ökologisches Wirkungskataster Baden-Württemberg. Jahresbericht 1990/91, Band 1, Karlsruhe.
- LANG E., VIEDT H., EGESTORFF J. & HANERT H.H. 1992: Reaction of the soil microflora after contamination with chlorinated aromatic compounds and HCH. *FEMS Microbiology Ecology* 86, 275-282.
- LEUENBERGER C., CZUCZWA J., HEYERDAHL E. & GIGER W. 1988: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. *Atmospheric Environment* 22 (4), 695-705.
- LI C.K. & KAMENS R.M. 1993: The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modelling. *Atmospheric Environment* 27A (4), 523-532.
- LITZ N. & BLUME H.P. 1989: Verhalten organischer Chemikalien in Böden und dessen Abschätzung nach einer Kontamination. *Z. f. Kulturtechnik und Landentwicklung* 30, 355-364.
- MADERNER W. & HOBIGER G. 1996: PCB-Stoffbilanz Österreich. Umweltbundesamt Wien, Monographie 79.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. 1993: The effect of temperature on the rate of disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. *Environ. Pollut.* 79, 15-20.
- MARSCHNER H. 1995: Mineral nutrition of higher plants. 2. Auflage, Academic Press, London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto.
- MARTINEZ-TOLEDO M.V., SALMERON V., RODELAS B., POZO C. & GONZALEZ-LOPEZ J. 1993: Studies on the effects of a chlorinated hydrocarbon insecticide, lindane, on soil microorganisms. *Chemosphere* 27 (11), 2261-2270.
- MATZNER E., HÜBNER D. & THOMAS W. 1981: Content and storage of polycyclic aromatic hydrocarbons in two forested ecosystems in northern Germany. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 144, 283-288.
- MATZNER E. 1984: Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution* 21, 425-434.
- MEHARG A. 1995: Dioxins in the UK. *TEN*, Vol. 2, No. 1, 25.

- MEYBERG M., KAPPLER R. & KRISTEN U. 1988: Untersuchungen zur Cytotoxizität atmogener Organika des Standorts „Postturm“. In: BAUCH J. & MICHAELIS W. (Hrsg.): Das Forschungsprogramm Waldschäden am Standort „Postturm“, Forstamt Farchau/Ratzeburg. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, GKSS 88/E/55, 131-138.
- MÜLLER G., GRIMMER G. & BÖHNKE H. 1977: Sedimentary record of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Constance. *Naturwissenschaften* 64, 427-431.
- MÜLLER M.D. 1982: Hexachlorbenzol in der Schweiz - Ausmass und Hintergründe der Umweltkontamination. *Chimia* 36 (11), 437-445.
- MÜLLER A., FREIDHAGER R. & HACKL J. 1993: Pflanzenschutzmitteleinsatz in der Forstwirtschaft. Umweltbundesamt Wien, Monographie 34.
- MÜLLER-WEGENER U. 1995: Mobilität und abiotischer Abbau von Dioxinen im Boden. In: Kreysa G. & Wiesner J. (Hrsg.): Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. DECHEMA, Frankfurt, 195-212.
- MÜNCH D. 1992: Naturschutzgebiete in der Großstadt und ihre Bodenkontamination durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). *Natur und Landschaft* 67 (4), 153-157.
- MUTSCH F. 1995: Einstufung der Böden im Raum Achenkirch nach chemischen Parametern. In: Herman F. & Smidt S. (Hrsg.): Ökosystemare Studien im Kalkalpin. FBVA-Berichte 87, 55-68.
- NAKAJIMA D., YOSHIDA Y., SUZUKI J. & SUZUKI S. 1995: Seasonal changes in the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in azalea leaves and relationship to atmospheric concentration. *Chemosphere* 30 (3), 409-418.
- NATO-CCMS 1988: International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. North Atlantic Treaty Organization (NATO), Committee on the Challenges of Modern Society (CCMS), Report No. 178.
- NORUSIS M.J. 1994: SPSS professional statistics 6.1. SPSS Inc., Chicago.
- OEHME M. & STRAY H. 1982: Quantitative determination of ultra-traces of chlorinated compounds in high volume air samples from the Arctic using polyurethane foam as collection medium. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 311, 665-673.
- OEHME M. & MANO S. 1984: The long-range transport of organic pollutants to the Arctic. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319, 141-146.
- OHSAKI Y. & MATSUEDA T. 1994: Levels, features and a source of non-ortho coplanar polychlorinated biphenyl in soil. *Chemosphere* 28 (1), 47-56.
- PACYNIA J.M. & OEHME M. 1988: Long-range transport of some organic compounds to the Norwegian Arctic. *Atmospheric Environment* 22 (2), 243-257.
- PARKINSON A. & SAFE S. 1987: Mammalian biologic and toxic effects of PCBs. In: SAFE S. & HUTZINGER O. (Hrsg.): Polychlorinated biphenyls (PCBs): Mammalian and environmental toxicology. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 49-76.
- PAULUS M., KLEIN R., ZIMMER M., JACOB J. & ROSSBACH M. 1995: Die Rolle der biometrischen Probencharakterisierung in der Umweltanalytik am Beispiel der Fichte (*Picea Abies*). *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 7 (4), 236-244.
- PICHLER M., GUGGENBERGER G. & ZECH W. 1995: PAK-Dynamik in Waldböden unterschiedlicher biologischer Aktivität. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 76, 409-412.
- PICHLER M., GUGGENBERGER G., HARTMANN R. & ZECH W. 1996: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types. *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* 3 (1), 24-31.

- PITTS J.N., VAN CAUWENBERGHE K.A., GROSJEAN D., SCHMID J.P., FITZ D.R., BELSER W.L., KNUDSON G.B. & HYND S.P.M. 1978: Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science* 202, 515-519.
- PITTS J.N., LOKENSGARD D.M., RIPLEY P.S., VAN CAUWENBERGHE K.A., VAN VAECK L., SHAFFER S.D., THILL A.J. & BELSER W.L. 1980: Atmospheric epoxidation of benzo[a]pyrene by ozone: formation of metabolite benzo[a]pyrene-4,5-oxide. *Science* 210, 1347-1349.
- PITTS J.N. 1987: Nitration of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in simulated ambient urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes. *Atmos. Environ.* 21, 2531-2547.
- POISSANT L. & KOPRIVNJAK J.F. 1996: Fate and atmospheric concentrations of α - and γ -hexachlorocyclohexane in Quebec, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 30, 845-851.
- PORTMANN J.E. 1986: Organo chlorines - a review of uses, control and disposal options. In: KULLENBERG G. (Hrsg.): *The role of the ocean as a waste disposal option*. D. Reidel Publishing Company, 427-440.
- POSTER D.L. & BAKER J.E. 1996: Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation - 1. Concentrations and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in rainwater. *Environ. Sci. Technol.* 30, 341-348.
- POTT F. 1985: Pyrolyseabgase, PAH und Lungenkrebsrisiko - Daten und Bewertung. *Staub Reinh. Luft* 45 (7-8), 369-379.
- PREUSS E. & KLÄSCHEN G. 1994: PAK-Profil zur Ursachenermittlung bei Bodenbelastungen. *Wasser & Boden* 1/1994, 30-34.
- RABER B. & KÖGEL-KNABNER I. 1995: Desorption von PAK aus Böden unter dem Einfluß von gelöster organischer Substanz. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 76, 421-424.
- RAPAPORT R.A. & EISENREICH S.J. 1988: Historical atmospheric inputs of high molecular weight chlorinated hydrocarbons to eastern North America. *Environ. Sci. Technol.* 22, 931-941.
- RAPPE C. & KJELLER L.O. 1994: PCDDs and PCDFs in the environment - historical trends and budget calculations. *Organohalogen Compounds*, Vol. 20, 1-8.
- REICHLE D.E. 1981: *Dynamic properties of forest ecosystems*. International Biological Programme 23, Cambridge University Press.
- REISCHL A., REISSINGER M. & HUTZINGER O. 1987: Occurrence and distribution of atmospheric organic micropollutants in conifer needles. *Chemosphere* 16, 2647-2652.
- REISCHL A. 1988: *Akkumulation luftbürtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe in Koniferennadeln*. Diss. Univ. Bayreuth.
- REISCHL A., REISSINGER M., THOMA H. & HUTZINGER O. 1989a: Accumulation of organic air constituents by plant surfaces: Part IV. *Chemosphere* 18 (1-6), 561-568.
- REISCHL A., REISSINGER M. & HUTZINGER O. 1989b: Organic micropollutants and plants. In: Schulze E.D., Lange O.L. & Oren R. (Hrsg.): *Forest decline and air pollution*. Ecological Studies 77, Springer Verlag, Berlin, 193-209.
- REISCHL A., REISSINGER M. & HUTZINGER O. 1989c: Organische Luftschadstoffe und ihre Bedeutung für die terrestrische Vegetation. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 2, 32-41.
- REISCHL A., ZECH W., REISSINGER M., LENOIR D., SCHRAMM K.W. & HUTZINGER O. 1990a: Distribution of chlorinated aromatics in leaves, needles and two soils from the Fichtelgebirge (NE-Bavaria), FRG. *Organohalogen Compounds*, Vol. 4, 223-228.

- REISCHL A., REISSINGER M., THOMA H., MÜCKE W. & HUTZINGER O. 1990b: Biomonitoring of PCDD/F in Bavaria (Germany). *Organohalogen Compounds*, Vol. 4, 229-232.
- RENTSCHLER I. 1982: Eine Methode zur Trennung abgelagerter und eingebauter Stoffe bei Pflanzenblättern. *Naturwiss.* 69, 240.
- RETHÉ B., PFOHL-LESKOWICZ A., GUILLEMAUT P. & KEITH G. 1990: Benzo[a]pyrene induces nuclear DNA adducts in plant cell suspension culture - Detection by [³²P] post-labeling. *FEBS Lett.* 263, 172-174.
- RETHÉ B., SCHOLL H., LAOUEDJ A., GUILLEMAUT P. & FRANK H. 1993: Testing of the phytotoxicity of xenobiotics in plant cell cultures. In: SCHRÖDER P., FRANK H. & RETHÉ B. (Hrsg.): *Volatile organic pollutants: Levels, fate and ecotoxicological impacts*. Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung Garmisch-Partenkirchen, IFU Schriftenreihe Bd. 23-93, 79-89.
- RIPPEN G., 1997: *Handbuch Umweltchemikalien*. Stand 1997, Ecomed Verlag, Landsberg/Lech.
- RISS A., HAGENMAIER H., WEBERRUSS U., SCHLATTER C. & WACKER R. 1990: Comparison of PCDD/PCDF levels in soil, grass, cow's milk, human blood and spruce needles in an area of PCDD/PCDF contamination through emissions from a metal reclamation plant. *Chemosphere* 21 (12), 1451-1456.
- RISS A. & AICHINGER H. 1993: Reduction of dioxin emissions and regulatory measures in Austria. *Organohalogen Compounds*, Vol. 14, 341-344.
- RISS A., SCHWARZ S. & DVORAK A. 1993: Untersuchungen im Raum Amstetten: Dioxine und Schwermetalle in Böden, Dioxine in Fichtennadeln. Umweltbundesamt Wien, IB-431.
- ROB O., REISNEROVA H., RUZICKA V., BARTONICEK F., ROB L., BAUER J. & LADR J. 1994: Einfluß ausgewählter ökotoxikologischer Faktoren auf die Gesundheit und Fruchtbarkeit von Menschen, landwirtschaftlichen Nutztieren und freilebendem Wild. In: HEINISCH E., KETTRUP A. & WENZEL-KLEIN S. (Hrsg.): *Schadstoffatlas Osteuropa - Ökologisch-chemische und ökotoxikologische Fallstudien über organische Spurenstoffe und Schwermetalle in Osteuropa*. Ecomed Verlag, Landsberg, 115-123.
- ROGAN W.J. 1989: Yu-Cheng. In: KIMBROUGH R.D. & JENSEN A.A. (Hrsg.): *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*. 2. Ausg., Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford, 401-416.
- ROTH M. & FUNKE W. 1993: Auswirkungen von Stoffeinträgen auf Tiergesellschaften von Wäldern. *Forstw. Cbl.* 112, 75-88.
- SAFE S. & HUTZINGER O. (Hrsg.) 1987: *Polychlorinated biphenyls (PCBs): Mammalian and environmental toxicology*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London.
- SAFE S., YAO C. & DAVIS D. 1990: Development of toxic equivalency factors for polychlorinated biphenyls (PCBs). *Organohalogen Compounds*, Vol. 2, 55-59.
- SASAKI J., AREY J. & HARGER W.P. 1995: Formation of mutagens from the photooxidations of 2-4-ring PAH. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1324-1335.
- SATTELBERGER R. 1997: Umweltbundesamt Wien, persönliche Mitteilung.
- SAWHNEY B.L. & BROWN K. (eds.) 1989: *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. Soil Science Society of America, SSSA Special Publication no. 22.
- SCHEIDL K. 1996: Österreichische Emissionsinventur für die Luftschadstoffe PAH - Zwischenbericht. Version 1.0, i.A. des Umweltbundesamtes Wien.

- SCHIELER K., BÜCHSENMEISTER R. & SCHADAUER K. 1995: Österreichische Forstinventur - Ergebnisse 1986/90. FBVA-Bericht 92.
- SCHMIDT-VOGT H. 1986: Die Fichte. Band II/1, Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin.
- SCHREIBER L. & SCHÖNHERR J. 1992: Uptake of organic chemicals in conifer needles: Surface adsorption and permeability of cuticles. *Environ. Sci. Technol.* 26, 153-159.
- SCHREITMÜLLER J. & BALLSCHMITER K. 1992: Changes of PCB pattern during long-range transport in the troposphere. *Organohalogen Compounds*, Vol. 9, 259.
- SCHRÖDER J., WELSCH-PAUSCH K. & McLACHLAN M. 1997: Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil. *Atmospheric Environment* 31 (18), 2983-2989.
- SCHULZ E. 1995: Verhalten ausgewählter Vertreter der Gruppe der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden unter Freilandbedingungen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 76, 445-448.
- SCHÜÜRMAN G., WENZEL K.D. & WEISSFLOG L. 1994: Exposition und Bioverfügbarkeit mittel-flüchtiger Organika in der Umgebung von Leipzig. In: Alef K., Fiedler H. & Hutzinger O. (Hrsg.): Umweltmonitoring und Bioindikation. Umweltbundesamt Wien, Eco-Informa '94, Band 5, 183-200.
- SCHWENKE W. 1974: Probleme der chemischen Bekämpfung schädlicher Tiere im Wald. *Forstw. Cbl.* 93, 43-47.
- SEIBERT H. 1996: Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung. In: SATTELBERGER R. & RISS A.: Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung. Umweltbundesamt Wien, Tagungsberichte 19, 7-21.
- SELENKA F. & ECKRICH W. 1983: Vorkommen, Verhalten und Bedeutung von HCH in der Luft. In: DFG (Hrsg.): Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Verlag Chemie, Weinheim, 39-45.
- SIMONICH S.L. & HITES R.A. 1994: Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 28, 939-943.
- SIMS R.C. & OVERCASH M.R. 1983: Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Reviews* 88, 2-85.
- SINKKONEN S., RAITIO H., PAASIVIRTA J., RANTIO T., LAHTIPERÄ M. & MÄKELÄ R. 1995: Concentrations of persistent organochlorine compounds in spruce needles from western Finland. *Chemosphere* 30 (8), 1415-1422.
- SLOOF W. & MATHIJSEN A.J.C.M. 1987: Integrated criteria document hexachlorocyclohexane. RIVM, Bilthoven, Report 758473011.
- SMITH W.H., HALE R.C., GREAVES J. & HUGGETT R.J. 1993: Trace organochlorine contamination of the forest floor of the White Mountain National Forest, New Hampshire. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2244-2246.
- SOMMER R., GIEFING C., LACKNER M., FÖSSLEITNER B., SCHWARZ C., MINNIBERGER G. & KERNECKER T. 1993: Saurer Regen in Oberösterreich - Meßbericht 6 (10-Jahresmeßbericht). Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, Abt. Umweltschutz, Linz.
- STEFAN K. 1995: Österreichisches Bioindikatornetz - Ergebnisse der Schwefelanalysen der Probenahme 1993 und Vergleich der Resultate der von 1983 bis 1993 und von 1985 bis 1993 bearbeiteten Probepunkte. Forstliche Bundesversuchsanstalt, Wien, Bericht BIN - S 106/1995.

- STRACHAN W.M.J., ERIKSSON G., KYLIN H. & JENSEN S. 1994: Organochlorine compounds in pine needles: Methods and trends. *Environ. Toxicol. Chem.* 13 (3), 443-451.
- TEBAAY R.H., WELP G. & BRÜMMER G.W. 1993: Gehalte an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 156, 1-10.
- THANNER G. & MOCHE W. 1994: Dioxine in der Luft von Ballungsräumen - Meßergebnisse aus Graz, Linz, Steyregg und Wien. Umweltbundesamt Wien, Monographie 50, Teil 1.
- THANNER G. & MOCHE W. 1995: Dioxinimmissionsmessungen in Ulmerfeld/Amstetten. Umweltbundesamt Wien, Bericht 31.
- THANNER G. & MOCHE W. 1996: Dioxine in der Luft von Ballungsräumen - Meßergebnisse aus Graz, Linz, Steyregg und Wien. Umweltbundesamt Wien, Monographie 76, Teil 2.
- THIELE S. & BRÜMMER G.W. 1995: Mikrobielles Abbauverhalten von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gefäßversuchen mit Bodenmaterial von Altlastenstandorten. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 76, 461-464.
- THOMAS W., RÜHLING A. & SIMON H. 1984: Accumulation of airborne pollutants (PAH, chlorinated hydrocarbons, heavy metals) in various plant species and humus. *Environmental Pollution (Series A)* 36, 295-310.
- THOMPSON T.S. & TREBLE R.G. 1995: Use of pine needles as an indicator of atmospheric contamination by pentachlorophenol. *Chemosphere* 31 (11/12), 4387-4392.
- TREMOLADA P., CALAMARI D., GAGGI C. & BACCI E. 1993: Fingerprints of some chlorinated hydrocarbons in plant foliage from Africa. *Chemosphere* 27 (11), 2235-2252.
- TREMOLADA P., BURNETT V., CALAMARI D. & JONES K.C. 1996: A study of the spatial distribution of PCBs in the UK atmosphere using pine needles. *Chemosphere* 32 (11), 2189-2203.
- TIEFENBACHER K., TUSCHL P. & WOIDICH H. 1983: Studium der Aufnahme von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen durch höhere Pflanzen mit Hilfe chromatographischer Methoden und Isotopentechnik. *Die Bodenkultur* 34 (2), 147-160.
- TRIMBACHER C. & WEISS P. 1992: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und Schwermetallanalysen von Fichtennadeln aus dem Raum Linz. In: *Schadstoffe im Raum Linz*. Umweltbundesamt Wien, Monographie 20, Teil C.
- TRIMBACHER C., ECKMÜLLNER O. & WEISS P. 1995: Die Wachsqualität von Fichtennadeln österreichischer Hintergrundstandorte. Umweltbundesamt Wien, Monographie 57.
- TRIMBACHER C. & ECKMÜLLNER O. 1997: A method for quantifying changes in the epicuticular wax structure of Norway spruce needles. *Eur. J. For. Path.* 27, 83-93.
- TRIMBACHER C. & WEISS P. 1997: Wachsqualität, Nähr- und Schadstoffkonzentrationen von Fichtennadeln an belasteten und unbelasteten Standorten in Österreich. Umweltbundesamt Wien, Monographie 90.
- TYSKLIND M., FÄNGMARK I., MARKLUND S., LINDSKOG A., THANING L. & RAPPE C. 1993: Atmospheric transport and transformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2190-2197.
- ULRICH B. & MATZNER E. 1983: Abiotische Folgewirkungen der weiträumigen Ausbreitung von Luftverunreinigungen. Umweltbundesamt Berlin, Forschungsbericht 104 02 615.

- UMLAUF G., REISCHL A., REISSINGER M., RICHARTZ H., HUTZINGER O., WEISSFLOG L., WENZEL K.D. & MARTINEZ D. 1990: Atmosphärische Belastung in Nordbayern und im Ballungsraum Halle - Leipzig. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 2 (4), 193-194.
- UMLAUF G., RICHARTZ H., REISSINGER M., FREIBERGER A. & HUTZINGER O. 1991: Vergleichende Messungen atmosphärischer chlorierter Kohlenwasserstoffe in Luft und Fichtennadeln. VDI-Berichte 901, VDI-Verlag, Düsseldorf, 205-216.
- UMLAUF G., HAUKE H., REISSINGER M. & HUTZINGER O. 1994a: Untersuchungen zur atmosphärischen Deposition lipophiler organischer Verbindungen auf Pflanzen am Beispiel *Picea Abies*. In: Alef K., Fiedler H. & Hutzinger O. (Hrsg.): Umweltmonitoring und Bioindikation. Umweltbundesamt Wien, Eco-Informa '94, Band 5, 129-146.
- UMLAUF G., HAUKE H., REISSINGER M. & HUTZINGER O. 1994b: Langzeituntersuchungen zum Akkumulationsverhalten von atmosphärischen lipophilen organischen Verbindungen in Fichtennadeln. In: Alef K., Fiedler H. & Hutzinger O. (Hrsg.): Umweltmonitoring und Bioindikation. Umweltbundesamt Wien, Eco-Informa '94, Band 5, 147-160.
- UMLAUF G., HAUKE H. & REISSINGER M. 1994c: Deposition of semivolatile organic compounds to spruce needles - II. Experimental evaluation of the relative importance of different pathways. ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res. 1 (4), 209-222.
- UMLAUF G., HAUKE H. & REISSINGER M. 1994d: The distribution of semivolatile organic compounds in conifer needles following gas phase contamination. Chemosphere 28, 1689-1699.
- UMWELTBUNDESAMT 1985: Sachstand Dioxine - Stand November 1984. Berichte 5/85, Umweltbundesamt Berlin.
- UMWELTBUNDESAMT 1987: Umweltchemikalie Pentachlorphenol. Berichte 3/87, Umweltbundesamt Berlin.
- UMWELTBUNDESAMT 1996: Umweltsituation in Österreich, Vierter Umweltkontrollbericht - Teil A. Umweltbundesamt Wien.
- UNGER H.J. & PRINZ D. 1997: Bodenbelastung an Straßen mit Schwermetallen und organischen Fremdstoffen. In: ROSENKRANZ D., BACHMANN G., EINSELE G. & HARRESS H.M. (Hrsg.): Bodenschutz. 23. Lfg. IV/97, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- VALENTIN H. & KENTNER M. (Hrsg.) 1988: Abschätzung des Krebsrisikos beim Menschen. IARC-Monographien, Fischer Verlag, Stuttgart, New York.
- VAN BRUMMELEN T.C., VERWEIJ R.A., WEDZINGA S.A., VAN GESTEL C.A.M. 1996: Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soils near a blast furnace plant. Chemosphere 32 (2), 293-314.
- VAN LEEUWEN F.X.R. 1997: WHO Toxic equivalency factors (TEFs) for dioxin-like compounds for humans and wildlife. Vortrag bei „DIOXIN '97, 17th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds“, 25. - 29. August 1997, Indianapolis, USA.
- VAN STRALEN N.M., VAN GESTEL C.A.M. & RÖMBKE J. 1995: Review of dioxin toxicity to soil organisms and terrestrial wildlife. In: Kreysa G. & Wiesner J. (Hrsg.): Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. DECHEMA, Frankfurt, 485-496.
- VDLUFA 1985: Rahmenkonzept für die Routineanalytik von Polychlorierten Biphenylen (PCB). VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 12.
- VOGEL W., KIENZL K. & RISS A., 1991: Die Treibacher Chemischen Werke - Wirkungen auf die Umwelt. Umweltbundesamt Wien, Monographie 26.

- VOGEL W.R. & RISS A. 1992: Grünlandaufwuchs und Fichtennadeln als Akkumulationsindikatoren zur Anlagenkontrolle. VDI-Berichte 901, VDI-Verlag, Düsseldorf, 323-336.
- VOLDNER E.C. & LI Y.-F. 1995: Global usage of selected persistent organochlorines. *Sci. Total Environ.* 160/161, 201-210.
- WEBER-LOTFI F., PFOHL-LESKOWICZ A., KEITH G., PILLAY D.T.N.; DIETRICH A., RETHER B. & GUILLEMAUT P. 1992: Formation of abnormal hypermodified nucleotides on plant DNA upon xenobiotic action: *Plant Sci.* 86, 13-19.
- WEISS P. & RISS A. 1992: Bodenuntersuchungen von Grünland- und Waldböden im Raum Linz auf Schwermetalle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und chlorierte Kohlenwasserstoffe. In: *Schadstoffe im Raum Linz. Umweltbundesamt Wien, Monographie 20, Teil B.*
- WEISS P., RISS A., HARTL W., LORBEER G. & HAGENMAIER H. 1993: Chlorinated hydrocarbons in soil profiles of two forest sites in the Linz area (Upper Austria). *Organohalogen Compounds*, Vol. 12, 255-258.
- WEISS P., RISS A., GSCHMEIDLER E. & SCHENTZ H. 1994: Investigation of heavy metal, PAH, PCB Patterns and PCDD/F profiles of soil samples from an industrialized urban area (Linz, Upper Austria) with multivariate statistical methods. *Chemosphere* 29 (9-11), 2223-2236.
- WEISS P., MOCHE W. & THANNER G. 1997: Changes of PCDD/F homologue profiles from forest canopy to forest soil. *Organohalogen Compounds Vol. 33*, 205-208.
- WHO 1979: DDT and its derivatives. *Environmental Health Criteria* 9. WHO, Genf.
- WHO 1987: Pentachlorophenol. *Environmental Health Criteria* 71, WHO, Genf.
- WHO 1989: DDT and its derivatives - Environmental Aspects. *Environmental Health Criteria* 83. WHO, Genf.
- WILCKE W., ZECH W. & KOBZA J. 1996: PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient. *Environmental Pollution* 92 (3), 307-313.
- WILD S.R., HARRAD S.J. & JONES K.C. 1992: Pentachlorophenol in the UK environment I: A budget and source inventory. *Chemosphere* 24 (7), 833-845.
- WILD S.R. & JONES K.C. 1995: Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88, 91-108.
- WITTE H., LANGENOHL T., OFFENBÄCHER G. 1989: Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. *Texte 26/89*, Umweltbundesamt Berlin.
- WYTTEBACH A., TOBLER L., BAJO S. & CONRADIN H. 1991: Chemischer Bodenzustand und Einfluß von Bodenparametern auf den Elementgehalt von Fichtennadeln. In: PANKOW W. (Hrsg.): *Belastung von Waldböden*. Verlag der Fachvereine, Zürich, 73-84.
- ZECHMEISTER H. 1994: Biomonitoring der Schwermetalldepositionen mittels Moosen in Österreich. *Umweltbundesamt Wien, Monographie 42.*
- ZECHMEISTER H. 1997: Schwermetalldeposition in Österreich - erfaßt durch Biomonitoring mit Moosen. *Umweltbundesamt Wien, Monographie 94.*
- ZVACEK L. 1988: Mikronährstoffe und toxische Metalle an Waldstandorten. *Universität Wien, Dissertation.*