

Nitrierte Phenole in Nebelwasser

– Beitrag zur Waldschadensforschung

F. Trautner¹, A. Reischl, O. Hutzinger

¹ Geowissenschaftliches Institut der Universität Bayreuth, Abteilung Meteorologie, D-8580 Bayreuth
Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth

Zusammenfassung. Das Vorkommen nitrierter Phenole in Nebelwasser aus dem nordbayerischen Raum wurde untersucht. 4-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol konnten in Konzentrationen bis zu mehreren ppb nachgewiesen werden. Vor allem in den Hochlagen der Mittelgebirge, die eine Vielzahl von Nebelereignissen aufweisen, muß der Beitrag dieser phytotoxischen Inhaltsstoffe an den Waldschäden diskutiert werden.

Untersuchungen über **anorganische Spurenstoffe im Nebel** existieren seit geraumer Zeit (HOUGHTON, 1955). Der Vergleich der Konzentrationen dieser Stoffe im Nebel- und Regenwasser deutet auf erhöhte Gehalte anorganischer Ionen im Nebel gegenüber Regen hin (SCHMITT, 1987; TRAUTNER, 1988). Die Ursachen hierfür liegen in der geringen Verdünnung der Salzpartikel, die als Kondensationskeime dienen (Nebeltropfen $r \approx 1-20 \mu\text{m}$; Regentropfen $r \geq 400 \mu\text{m}$). Zudem können Spurengase aufgrund des größeren Oberflächen/Volumenverhältnisses schneller in die kleinen Nebeltropfen aufgenommen werden. Für die chemische Zusammensetzung des Nebelwassers sind somit *Partikel-, Gas- und Wasserphase* von Bedeutung. Der Einfluß der einzelnen Phasen variiert mit *Verdunstung* und *Kondensation* (MUNGER et al., 1983).

Im Gegensatz zu den anorganischen Bestandteilen wurden **organische Substanzen im Nebelwasser** bisher nur selten analysiert (GROSJEAN, WRIGHT, 1983; KAWAMURA, KAPLAN, 1984). Spektakulär waren dabei vor allem die in Regionen intensiver landwirtschaftlicher Nutzung vorgefundenen, extrem hohen **Pestizidkonzentrationen** (GLOTFELTY et al., 1987), von denen jedoch angenommen werden kann, daß sie nicht typisch sind.

Im Zusammenhang mit **Waldschäden** wird saurem Nebel vor allem in den Hochlagen der deutschen Mittelgebirge (bis über 200 Nebeltage/Jahr) eine Mitverursacherrolle zugeschrieben; der Einfluß **organischer Bestandteile des Nebels** wurde in dieser Hinsicht bisher nicht diskutiert. Im Herbst 1987 wurden an verschiedenen Standorten Nordostbayerns Nebelproben gesammelt und auf ihre organischen Bestandteile untersucht. Das Hauptaugenmerk richtete sich neben einer allgemeinen Substanzidentifizierung vor allem auf die Stoffgruppe der *nitrierten Phenole*, die

aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften eine Anreicherung in der wäßrigen Phase erwarten lassen (SCHWARZENBACH et al., 1988) und ein hohes phytotoxisches Potential aufweisen (SHEA et al., 1983).

Zum Sammeln von Nebelwasser wurde ein Fadenabscheider verwendet, der an anderer Stelle ausführlich beschrieben wird (TRAUTNER, 1988). Als Abscheideflächen dienten dabei Edelstahlnetze. Aufgrund des bekannten Luftdurchsatzes kann ein empirischer Flüssigwassergehalt als Nebelkenngröße angegeben werden (\rightarrow Tabelle).

Tabelle: Hintergrunddaten und Nitrophenolkonzentrationen der gesammelten Nebelproben

Datum	Ort	Emp. LWC	Nebel-typ	pH	LF ₂₀	4-NP	2,4-DNP
04. 09. 87	Bayreuth	0.065	rad.	5.2	130	n.q.	n.q.
21. 10. 87	Bayreuth	0.040	rad.	4.7	170	0.86	0.23
06. 11. 87	Lankendorf	–	rad.	–	–	15.64	2.64
25. 11. 87	Ochsenkopf	0.041	clou.	3.4	380	0.65	n.n.

Emp.LWC = empirischer Flüssigwassergehalt des Nebels [g Wasser/m³ Luft]; rad. = Strahlungsnebel; clou. = Wolkennebel; LF₂₀ = elektrische Leitfähigkeit bei 20 °C in $\mu\text{S}/\text{cm}$; Konzentrationen an 4-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol in Nebelwasser in $\mu\text{g}/\text{l}$; n.q. = nicht quantifiziert; n.n. = nicht nachgewiesen

Die erste Probe (04. 09. 87) war mit 75 ml die bei weitem umfangreichste und diente vor allem der qualitativen Analyse am GC/MS, wobei ein Schwerpunkt auf der Suche nach nitrierten Aromaten lag. Anhand der Retentionen und Massenspektren im Vergleich mit Standardsubstanzen konnten 4-Nitrophenol sowie das 2,4-Dinitrophenol identifiziert werden. Eine spezifische Suche nach weiteren Nitroaromaten (3-Methyl-4-Nitrophenol, Dinoseb sowie nach DNOC – Dinitro-ortho-Cresol) war nicht erfolgreich, obwohl deren Vorkommen in nasser Deposition schon beschrieben wurde (LEUENBERGER et al., 1988; RIPPEN et al., 1987). Gleiches gilt für das 2-Nitrophenol.

Da gerade für die extrem belastete Probe vom 06. 11. 87 aufgrund des geringen Probenvolumens pH- und Leitfähigkeitsmessungen nicht durchgeführt werden konnten, ist es nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen der Belastung mit organischen und anorganischen Stoffen – angegeben als LF₂₀ – zu erkennen.

¹ Korrespondenz: Dr. F. Trautner

Die Nitrophenolkonzentrationen weisen Schwankungen bis zu einem Faktor von 20 auf und liegen in allen Fällen im Maximalbereich beobachteter Regenkonzentrationen (RIPPEN et al., 1987; Leuenberger et al., 1988). Sie weisen darauf hin, daß in der Nebelphase die untersuchten organischen Schadstoffe bevorzugt auftreten.

Eine Beteiligung des Nebels – aufgrund der Anreicherung von stark phytotoxischen organischen Chemikalien, wie sie Nitrophenole repräsentierten – an Vegetationsschäden in Hochlagen sollte deshalb durchaus in Betracht gezogen werden².

Literatur

- GLOTFELTY, D. E.; SEIBER, J. N.; LILJEDAHL, A.: Pesticides in Fog. *Nature* 32, 602 (1987)
 GROSJEAN, D.; WRIGHT, B.: Carbonyls in Urban Fog, Ice Fog, Cloudwater and Rainwater. *Atmos. Environ.* 17, 2093 (1983)

² vgl. auch Heft 2, S. 58 „Stand der Waldschadensforschung in Bayern“

- HOUGHTON, H. G.: On the Chemical Composition of Fog and Cloud Water. *J. Met.* 12, 355 (1955)
 KAWAMURA, K.; KAPLAN, I. R.: Biogenic and Anthropogenic Organic Compounds in Rain and Snow Samples Collected in Southern California. *Atmos. Environ.* 20, 115 (1986)
 LEUENBERGER, C.; CZUCZUWA, J.; TREMP, J.; GIGER, W.: Nitrated Phenols in Rain. Atmospheric Occurrence of Phytotoxic Pollutants. *Chemosphere* 17, 511 (1988)
 MUNGER, J. W.; JACOB, D. J.; WALDMAN, J. M.; HOFFMANN, M. R.: Fogwater Chemistry in an Urban Atmosphere. *J. Geophys. Res.* 88, 5109 (1983)
 RIPPEN, G.; ZIETZ, E.; FRANK, R.; KNACKER, T.; KLÖPFER, W.: Do Airborne Nitrophenols Contribute to Forest Decline? *Environ. Technol. Letters* 8, 475 (1987)
 SCHWARZENBACH, R. P.; STIERLI, R.; FOLSOM, B. R.; ZEYER, J.: Compound Properties Relevant for Assessing the Environmental Partitioning of Nitrophenols. *Environ. Sci. Technol.* 22, 83 (1988)
 SHEA, P. J.; WEBER, J. B.; OVERCASH, M. R.: Biological Activities of 2,4-Dinitrophenol in Plant-Soil-Systems. *Res. Res.* 87, 1 (1983)
 TRAUTNER, F.: Dissertation. Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth, Bayreuth (1988)
 TRAUTNER, F.; EIDEN, R.: A Measuring Device to Quantify Deposition of Fogwater and Ionic Input by Fog, on Small Spruce Trees. *Trees*, 2, 92 (1988)

Kurznachrichten aus der Chemiewirtschaft

Top 50 List of Chemical Products

Die jährlich von der Zeitschrift „Chemical & Engineering News“ erstellte „Top 50 list of chemical products“ der USA für das Jahr 1988 liegt vor. Im Vergleich zu 1987 wurde bei den 50 führenden Chemieprodukten eine Gesamtproduktionssteigerung um 7,6 % auf 610 Milliarden lb¹ erreicht. Bei den Organika lag die Steigerungsrate bei 5,9 % auf 214 Milliarden lb, bei den Anorganika bei 8,5 % auf 396 Milliarden lb.

	Milliar- den lb	Steigerung gegenüber 1987 [in %]		Milliar- den lb	Steigerung gegenüber 1987 [in %]		Milliar- den lb	Steigerung gegenüber 1987 [in %]
1. Schwefelsäure	85,56	10,4	17. Ethylbenzen	9,94	5,6	33. Phenol (synth.)	3,53	8,9
2. Stickstoff	52,10	9,9	18. Terephthalsäure u. -ester	9,60	18,4	34. Pottasche (als K ₂ O)	3,35	20,4
3. Sauerstoff	37,09	14,9	19. Kohlendioxid (flüssig und fest)	9,38	- 4,9	35. Butadien (Kautschuk- qualität)	3,19	6,4
4. Ethylen	36,56	4,5	20. Vinylchlorid	9,06	10,0	36. Essigsäure	3,16	- 2,0
5. Ammoniak	33,89	4,9	21. Styren	8,59	6,2	37. Propylenoxid	3,11	19,2
6. Kalk (außer Dolomit)	32,34	6,5	22. Methanol	7,34	0,7	38. Kohlenstoff	2,92	7,0
7. Natrium- hydroxid	23,97	4,0	23. Formaldehyd (37 %ig)	6,73	10,7	39. Aluminium- sulfat	2,59	6,1
8. Phosphorsäure	23,43	11,9	24. Toluol (alle Qualitäten)	6,47	- 3,9	40. Acrylnitril	2,58	1,0
9. Chlor	22,66	3,2	25. Xylen	5,93	3,6	41. Vinylacetat	2,56	2,2
10. Propylen	19,97	7,8	26. Salzsäure	5,87	17,6	42. Cyclohexan	2,32	3,1
11. Soda (natürliches u. synthet.)	19,10	7,4	27. p-Xylen	5,60	8,7	43. Aceton	2,29	9,8
12. Salpetersäure	15,78	11,1	28. Ethylenoxid	5,37	- 4,6	44. Titandioxid	2,04	7,2
13. Harnstoff (100 %ig)	15,76	5,9	29. Ethylenglycol	4,90	8,5	45. Natriumsulfat (alle Qualitäten)	1,69	5,0
14. Ammonium- nitrat (Original- Lösung)	14,38	12,0	30. Cumen	4,80	15,6	46. Natriumsilicat	1,64	- 13,8
15. Dichlorethan	13,65	- 1,1	31. Methyl-tert.- butyl-ether	4,68	38,9	47. Adipinsäure	1,59	1,0
16. Benzen	11,84	1,5	32. Ammoniumsul- fat	4,67	7,1	48. Isopropylalkohol	1,42	8,0
						49. Calciumchlorid	1,31	- 15,0
						50. Caprolactam	1,26	8,6

¹ libra = pound = 453,59 g (Handelsgewicht)

Quelle: C & EN, April 10, 1989

Dr. D. Martinetz, Forschungsstelle für chemische Toxikologie
der AdW der DDR, Leipzig