

Originalarbeiten: Biomonitoring

Biomonitoring von organischen Luftschadstoffen mit Pflanzenblättern

Temperaturabhängige Sorption und Konzentrationseffekte

Jürgen Franzaring

Korrespondenzadresse: Dr. Jürgen Franzaring, Abt. Geobotanik, Universität Trier, D-54286 Trier

Zusammenfassung

Temperaturabhängige Sorptions- und Konzentrationseffekte sind die wichtigsten Faktoren, die zu Schwierigkeiten bei der Dateninterpretation und dem Vergleich verschiedener Untersuchungen zum Biomonitoring von organischen Luftschadstoffen mittels Pflanzen führen. Aus den Ergebnissen unterschiedlicher Studien, in denen die Akkumulation von PAH (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) in Pflanzen untersucht wurde, werden Empfehlungen zum Einsatz von Pflanzen im Biomonitoring und dem weiteren Forschungsbedarf abgeleitet.

Schlagwörter: Biomonitoring von organischen Luftschadstoffen; cold condenser effects; Konzentrationseffekte; PAH; Pflanzenblätter als Diffusivsammler; polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH); Pyren; temperaturabhängige Sorption

Abstract

In the paper some remarks concerning results in biomonitoring of organic air pollutants with plants are made. Temperature dependent sorption and concentration effects are the two most important factors leading to difficulties in data interpretation and comparing different studies. Using results of various studies in which the PAH accumulation in plants was investigated some conclusions are drawn and recommendations are made for the further study and use of plants as biomonitors.

Keywords: Biomonitoring, organic air pollutants; cold condenser effects; concentration effects; leaves, diffusive collector; PAH; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH); pyren; temperature dependent sorption

1 Einleitung

Eine große Zahl verschiedenster Pflanzenarten wird beim Biomonitoring organischer Luftschadstoffe eingesetzt. Moose, Flechten und Koniferennadeln werden zum passiven oder aktiven Monitoring herangezogen, um das Maß der Luftverschmutzung in den verschiedensten Teilen der Welt zu charakterisieren. Grünkohl wird in Deutschland erfolgreich als Bioindikator verwendet, um Informationen über Schadstoffgehalte in der Nahrungskette bzw. in der menschlichen Nahrung zu erhalten. Die Methode wird gegenwärtig standardisiert und soll in Zukunft routinemäßig, z.B. in den Wirkungskatastern der Länder, eingesetzt werden (RADERMACHER & RUDOLPH, 1994).

Da die Akkumulation von Xenobiotika in Pflanzen durch eine Reihe von atmosphärischen Prozessen sowie durch Morphologie und Physiologie der Pflanzen beeinflusst wird, können bisher durchgeführte Untersuchungen nur schwer untereinander verglichen werden. Das Biomonitoring von Umweltschadstoffen kann darüber hinaus physikalisch-technische Meßeinrichtungen nicht ersetzen, da ein Pflanzenblatt die umgebenden Immissionen über die Zeit nicht konstant akkumuliert.

Neben den immer noch bestehenden Defiziten bei der Standardisierung der Probenahme, besonders beim passiven

Monitoring, besteht das Hauptproblem der Interpretation im Mangel an Informationen zum Klimageschehen während der Exposition. *Temperaturabhängige Sorptionseffekte*, die die Anreicherung von organischen Luftschadstoffen in den Pflanzenblättern stark beeinflussen, werden bei der Auswertung nur selten berücksichtigt. HUTZINGER et al. (1992), SIMONICH et al. (1994) und UMLAUF (1995) wiesen darauf hin, daß die Akkumulation von organischen Luftschadstoffen vornehmlich über die Gasphase geschieht und damit erheblich von der Umgebungstemperatur abhängt. Niedrige Temperaturen führen zur verstärkten Sorption luftgetragener Xenobiotika (cold condenser effects) an den Blattoberflächen, so daß im Winter die gleichzeitig erhöhten Immissionen mehr als überschätzt werden können.

Mit der Aufnahme- und Desorptionskinetik einer Reihe von organischen Luftschadstoffen mit unterschiedlichem Dampfdruck im System Blatt/Atmosphäre beschäftigen sich unter anderem die Modelle und Experimente von RIEDERER (1990) und UMLAUF et al. (1994).

Konzentrationseffekte sind ein weiterer Unsicherheitsfaktor, der den Vergleich unterschiedlicher Bioindikationsstudien erschwert. Die unterschiedliche Blattgeometrie und -oberfläche der eingesetzten Arten bedingen eine unterschiedliche Verfügbarkeit von Sorptionsplätzen für staubassoziierte Stoffe bzw. ein unterschiedliches Potential für die Aufnahme

gasförmiger Stoffe in die epikutikulären Wachse. Konzentrationseffekte, die aus der unterschiedlichen Wuchsleistung der pflanzlichen Umweltproben während eines bestimmten Zeitraums resultieren, wurden von PAULUS et al. (1995) beschrieben. Die Anreicherung von PAH und Schwermetallen in Koniferennadeln der Umweltprobenbank des Bundes ist scheinbar negativ mit ihrem 1000 Nadelgewicht korreliert. Kleine Nadeln haben als Folge ungünstiger Wuchsbedingungen ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und können daher relativ gesehen, bezogen auf das Trockengewicht, mehr Xenobiotika anreichern als größere Nadeln.

Die Variabilität der Temperaturen an einem Expositionsort hat nicht nur einen Einfluß auf die oben genannten Sorptionsphänomene, sondern beeinflusst auch die Wuchsleistung (= Biomasseproduktion) der Testpflanzen in den betrachteten Zeiträumen. Besonders in langfristigen Studien müssen daher biometrische Parameter unbedingt berücksichtigt werden, um daraus resultierende Konzentrationseffekte auszuschließen.

Die Biomasseproduktion insgesamt ist abhängig von der Vitalität der als Akkumulationsindikator benutzten Pflanze, die ihrerseits neben klimatischen Faktoren (Temperatur, Trockenheit und Strahlung) auch durch zusätzlichen Stress wie Nährstoffmangel oder phytotoxische Immissionen beeinträchtigt wird.

In diesem Aufsatz werden Informationen über die erwähnten Temperatur- und Konzentrationseffekte zusammengefaßt und bewertet. Forschungsansätze werden skizziert und Empfehlungen zur Anwendung von Pflanzenblättern als Diffusivsammler gegeben.

2 Der Einfluß der Umgebungstemperaturen und die Bedeutung von Konzentrationseffekten

Um die temperaturgesteuerte Sorption und damit Akkumulation von organischen Luftschadstoffen in Pflanzenblättern zu beschreiben, werden in **Abbildung 1** Ergebnisse verschiedener Untersuchungen zusammengefaßt. Der PAH Pyren wird beispielhaft verwendet, weil diese Substanz in den zitierten Studien durchgehend bestimmt wurde. Generell zeigen die niedrigmolekularen leicht- bis mittelflüchtigen PAH Fluoren, Fluoranthen, Phenanthren, Benz(a)anthracen und Chrysen ein ähnliches Verhalten wie Pyren: bei niedrigen Temperaturen Sorption an der Blattoberfläche und bei hohen Umgebungstemperaturen Revolatilisation in die Gasphase. Hochmolekulare PAH bleiben selbst bei hohen Temperaturen partikel-sorbiert. Nur die höheren Staubbelastungen und Depositionsraten im Winter können eine indirekte negative Korrelation zwischen der Temperatur und der Anreicherung hochmolekularer PAH in Pflanzen ergeben.

Die negative Korrelation zwischen Pyrenkonzentrationen im Blatt und den Umgebungstemperaturen bedeutet: je geringer die mittlere Temperatur ist, desto stärker werden orga-

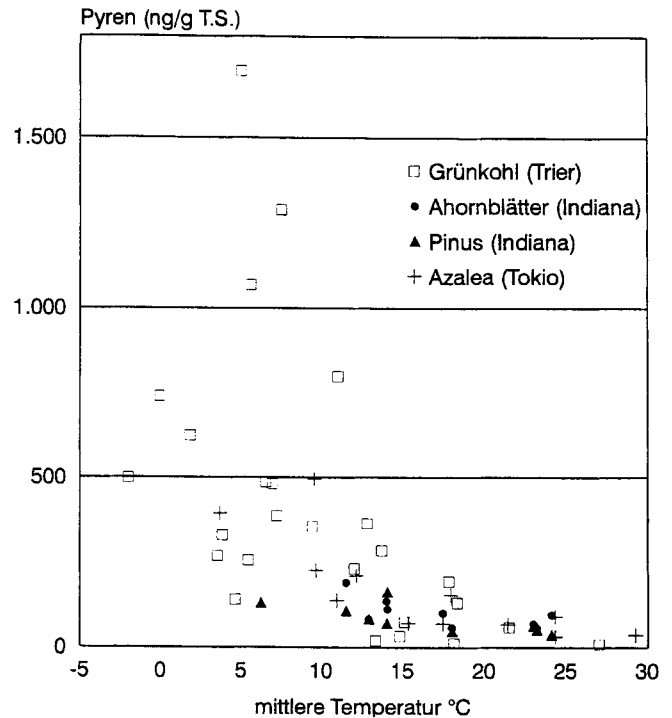


Abb. 1: Die Anreicherung von Pyren in Pflanzenblättern unter verschiedenen Umgebungstemperaturen. PAH in Ahornblättern und Kiefernnadeln (SIMONICH et al., 1994), PAH in Azaleenblättern, Gewichtsbezug unklar (NAKAJIMA et al., 1995) und PAH in Grünkohl (FRANZARING, 1996)

nische Luftschadstoffe an der Pflanzenoberfläche sorbiert. Hohe Temperaturen fördern dagegen die Desorption/Revolatilisation (clearance) der leichtflüchtigen Substanzen, während hochmolekulare schwerflüchtige Stoffe sorbiert bleiben.

Der Vergleich verschiedener Studien beinhaltet jedoch folgende Unwägbarkeiten:

- Da in Trier (FRANZARING, 1996) keine PAH-Messungen in der Luft durchgeführt wurden, kann die Hintergrundbelastung der drei Orte (Trier, Tokio und Bloomington) nicht verglichen werden. Es kann aus den bisher veröffentlichten Studien nicht ermittelt werden, ob die im Winter in Pflanzen erhöhten Konzentrationen organischer Luftschadstoffe mehr eine Folge stark erhöhter Luftkonzentrationen oder lediglich eine Folge verstärkter Oberflächensorption sind. Auch die Bedeutung einer unterschiedlichen Expositionsdauer bzw. des Alters der untersuchten Blätter ist nicht hinreichend geklärt.
- Der Bezugszeitraum, für den mittlere Temperaturen angegeben wurden, war in den drei Untersuchungen unterschiedlich. SIMONICH et al. (1994) benutzten den Mittelwert über 5 Tage, NAKAJIMA et al. (1995) die mittleren Temperaturen über 16h vor der Probenahme und FRANZARING (1996) berücksichtigte das Temperaturmittel der gesamten Expositionszeit (14d) der Pflanzen im aktiven Biomonitoring. Der dynamische Wechsel von Sorption und Desorption von Stoffen an der Blattoberfläche kann nur schwer durch mittlere Temperaturen beschrie-

ben werden, da sich besonders das Auftreten von Minima und Maxima auf die Sorptionsprozesse auswirkt.

- Die Untersuchungen von SIMONICH et al. (1994) und NAKAJIMA et al. (1995) beinhalten keine Messungen bei geringeren Umgebungstemperaturen. Es läßt sich daher nicht vergleichen, ob organische Luftschadstoffe bei geringen Temperaturen ähnlich stark an Ahorn- und Azaaleenblättern sorbieren wie an Grünkohlblättern.

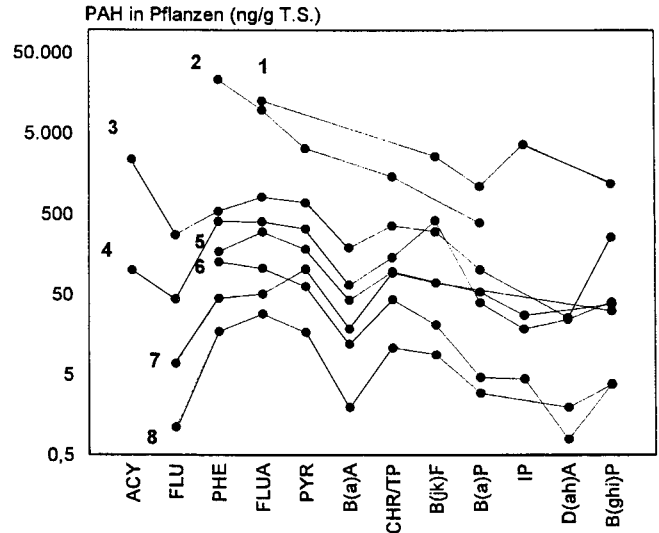
SIMONICH et al. (1994) und NAKAJIMA et al. (1995) konnten einen Vergleich der gemessenen PAH-Luftkonzentrationen, aufgedgliedert nach Gas- und Partikelphase, zu den in den Blättern gemessenen PAH-Konzentrationen durchführen. Regressionsmodelle, die aus solchen Vergleichen abgeleitet werden, können aber nicht ohne weiteres auf andere Pflanzenarten mit anderen Oberflächeneigenschaften übertragen werden.

Neben Sorptionseffekten haben auch andere temperaturgesteuerte bzw. jahreszeitlich variierende Faktoren Einfluß auf die Anreicherung organischer Luftschadstoffe in Pflanzen:

- Konzentrationseffekte, die aus der pflanzlichen Biomasseproduktion resultieren: Die Wachstumsraten der Diffusivsammler wurden in den genannten Studien nicht bestimmt, sind aber starken jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. In der Hauptwachstumsperiode führt die stärkere Biomasseproduktion zur Verdünnung der akkumulierten Luftschadstoffe.
- Konzentrationseffekte, die aus der pflanzlichen Produktion lipophiler Stoffe resultieren: Die Menge an Lipiden und Wachsen variiert von Art zu Art und zeigt starke jahreszeitliche Schwankungen, die in bisherigen Studien nicht berücksichtigt wurden. Die Lipidgehalte stiegen in Grünkohlpflanzen im Winter mit sinkender Temperatur an, aber selbst geringe Gehalte im Sommer reichten aus, um die umgebenden PAH-Immissionen effektiv zu akkumulieren (FRANZARING, 1996).

Neben diesen Konzentrationseffekten, die sich insgesamt aus der Wuchsleistung und dem Gehalt an lipophilen Stoffen ergeben, muß aber auch die Größe der Blattfläche berücksichtigt werden. Pflanzen mit einem großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis können wesentlich mehr luftgetragene Xenobiotika akkumulieren als Pflanzen mit einer geringen Blattfläche. In **Abbildung 2** werden PAH-Konzentrationen, gemessen in verschiedenen Pflanzenarten, zusammengefaßt. Generell reichern Koniferennadeln weniger organische Luftschadstoffe an als die breiten Blätter von Ahorn und Grünkohl. Gras- und Moosproben haben eine noch größere Oberfläche und können daher große Mengen organischer Luftschadstoffe anreichern.

Abgesehen von den sehr unterschiedlichen PAH-Konzentrationen in den Blättern der einzelnen Arten zeigen die PAH-Profile bis zum Chrysen einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Anteile einzelner PAH an der Gesamtsumme (fingerprints) können jedoch nicht zur Quellenidentifikation herangezogen werden, sondern müssen als mittleres Profil angesehen werden, das in verschiedenen Matrices (selbst in Luftproben)



Beschreibung der Pflanzenproben:

- 1) *Sphagnum*-Moosproben; aktives Biomonitoring; emittentennah; NL (WEGENER et al., 1992)
- 2) Grasproben; passives Biomonitoring; verkehrsnah; PL (LIPNIAK et al., 1993)
- 3) Grasproben; passives Biomonitoring; verkehrsnah; D (PREUSS et al., 1994)
- 4) Grünkohlblätter; aktives Biomonitoring, stadtnah; D (FRANZARING, 1996)
- 5) Ahornblätter; passives Biomonitoring, stadtnah; USA (SIMONICH et al., 1994)
- 6) Fichtennadeln; passives Biomonitoring; stadtnah; D (UBA, 1993)
- 7) *Casuarina*-Blätter Moosproben; passives Biomonitoring; verkehrsnah; AUS (PATHIRANA et al., 1994)
- 8) Fichtennadeln; passives Biomonitoring; stadtferrn; D (PREUSS et al., 1994)

Abb. 2: PAH-Konzentrationen in verschiedenen Pflanzenarten

nur geringfügig variiert. Diese Übereinstimmung im mittleren Profil unterstreicht aber gleichzeitig, daß es tatsächlich möglich ist, mittels der Methode der Bioindikation ein realistisches Bild der diffusen PAH-Immissionen zu erhalten.

Bei dem Vergleich der unterschiedlichen Untersuchungen muß folgendes beachtet werden:

- Unterschiede der PAH-Hintergrundimmissionen in den zitierten Untersuchungen können nicht bewertet werden. Es müßten verschiedene Pflanzenarten in der selben Studie am selben Ort und zur gleichen Zeit eingesetzt und gleichzeitig die gas- und partikelförmigen Immissionen gemessen werden.
- Obwohl die Gasphase als Hauptbelastungspfad angesehen wird, spielt die Partikeldeposition bei breitblättrigen Arten sicherlich eine gewisse Rolle.
- Unterschiedliche Lipid- und Wachsgehalte in den einzelnen Arten sind nicht bekannt. Besondere Bedeutung kommt den Wachsen zu, da sie die unmittelbare Kontaktfläche zwischen Atmosphäre und Blatt darstellen.
- Die Dauer der Exposition ist nur beim aktiven Biomonitoring bekannt. Langexponierte Pflanzen haben höhere Gehalte an organischen Luftschadstoffen, besonders die hö-

her molekularen Stoffe werden verstärkt akkumuliert, während leichtflüchtigere Substanzen leichter wieder desorbiert werden können.

3 Forschungsbedarf und Empfehlungen

Die erwähnten Temperatureffekte müssen in Kammer- und Feldversuchen getestet werden, um die Sorptionskinetik verschiedener organischer Luftschadstoffe an unterschiedlichen Blattoberflächen zu ermitteln. Als besonders sinnvoll könnten sich Langzeituntersuchungen erweisen, in denen Xenobiotika (Gas- und Partikelphase) gleichzeitig in der Luft und in verschiedensten Pflanzenarten untersucht werden. Folgende Aspekte sollten bei einer solchen Untersuchung Berücksichtigung finden:

- Verschiedene Fraktionen der Pflanzen (oberflächlich deponierte Partikel, Wachse und Restblatt) sollten im Waschversuch separat erfaßt werden. Ein solcher Kompartiment-Ansatz ermöglicht ein besseres Verständnis des Verteilungsprozesses bzw. des Übergangs eines Stoffes durch pflanzliche Barrieren. Für mittelflüchtige Chlororganika wurden solche Waschversuche exemplarisch von SCHÜÜRMANN et al. (1994) und STRACHAN et al. (1994) durchgeführt.
- Lipid- und Wachsgehalte der Versuchspflanzen müssen ermittelt und die Gehalte der Xenobiotika auf diese Fraktionen und auf die gesamte Biomasse bezogen werden, um das unterschiedliche Akkumulationspotential verschiedener Pflanzenarten bewerten zu können. Auch die Wachszusammensetzung der einzelnen Arten sollte näher betrachtet werden, um mögliche Veränderungen des Akkumulationspotentials organischer Schadstoffe in diesen feststellen zu können. Die Wachstruktur kann neben Klima und Vitalität der Pflanze auch durch anthropogene Immissionen beeinflusst werden (PRÜGEL ET AL., 1994).
- Die Gehalte an organischen Luftschadstoffen müssen auch auf die Blattoberfläche bezogen werden, um das Maß der Partikeldeposition bzw. der Aufnahme der Xenobiotika aus der Gasphase bestimmen zu können. Die Bedeutung des *wash-off* durch Niederschläge bzw. die Inkorporation von Partikeln in den Pflanzenwachsen muß näher untersucht werden.
- Schließlich muß der Zuwachs während eines Expositionszeitraums bestimmt werden, um Konzentrationseffekte beurteilen zu können. Unbedingt ist das Alter der Blattorgane zu berücksichtigen, um beurteilen zu können, inwiefern sich die Anreicherung von organischen Luftschadstoffen über die Zeit ändert. Auch ist zu klären, in welchem Verhältnis die Konservierung von Immissionsspitzen zur ständigen Biomasseproduktion steht (*memory*-Effekte).

Sicherlich können in einem routinemäßigen Biomonitoring-Programm viele für den Prozeß der Aufnahme von Luftschadstoffen relevante Größen nicht erfaßt werden. Umgebungstemperaturen, Blattfläche und Zuwachs der Testpflanzen während eines Expositionszeitraums sollten aber mindestens berücksichtigt werden, um zu einer möglichst aussagekräftigen Dateninterpretation zu gelangen.

4 Literatur

- FRANZARING, J. (1996): Einflußgrößen beim Biomonitoring luftgetragener Polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe mit dem Akkumulationsindikator Grünkohl. Dissertation Universität Trier. Shaker Verlag, Aachen
- HUTZINGER, O.; REISSINGER, M.; HAU, H.; REISCHL, A.; SCHWEITZER, S.; UMLAUF, G. (1992): Koniferennadeln als natürlicher Sammler organischer Luftinhalstoffe. Schlußbericht zu dem BMFT Forschungsvorhaben Förderkennzeichen 0743124-7
- LIPNIAK, M.; BRANDYS, J.; STEKNIIEWSKA, B. (1993): Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in grass. Roczn. Pzh. 44, 205-212
- NAKAJIMA, D.; YOSHIDA, Y.; SUZUKI, J.; SUZUKI, S. (1995): Seasonal changes in the concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in *Azalea* leaves and relationship to atmospheric concentration. Chemosphere 30, 409-418
- PATHIRANA, S.; CONNELL, D.W.; VOWLES, P.D. (1994): Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an urban roadway system. Ecotox. Environ. Safety 28, 263-273
- PAULUS, M.; KLEIN, R.; ZIMMER, M.; JACOB, J.; ROSSBACH, M. (1995): Biomonitoring und Umweltprobenbank. IV: Die Rolle der biometrischen Probencharakterisierung in der Umweltanalytik am Beispiel der Fichte (*Picea abies*). UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 7, 236-244
- PREUSS, E.; KLASCHEN, G. (1994): PAK-Profil zur Ursachenermittlung bei Bodenbelastungen. Wasser und Boden 1/94, 30-34
- PRÜGEL, B.; LOOSEVELDT, P.; GARREC, J.P. (1994): Changes in the content and constituents of the cuticular wax of *Picea abies* (L.) Karst. in relation to needle ageing and tree decline in five European forests. Trees 9, 80-85
- RADERMACHER, L.; RUDOLPH, H. (1994): Beitragsserie Biomonitoring. II. Bioindikationsmethoden - Aktive Verfahren. Grünkohl als Bioindikator. Ein Verfahren zum Nachweis von organischen Substanzen in Nahrungsmitteln. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 6, 384-386
- RIEDERER, M. (1990): Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: discussion of a fugacity based model. Environ. Sci. Technol. 24, 829-837
- SCHÜÜRMANN, G.; WENZEL, K.D.; WEIßFLOG, L. (1994): Exposition und Bioverfügbarkeit mittelflüchtiger Organika in der Umgebung von Leipzig. In: Alef, K., Hutzinger, O. (Hrsg.): Ecoinforma '94, Band 5: 183-200. UBA Österreich
- SIMONICH, S.L.; HITES, R.A. (1994): Vegetation-air partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 28, 939-943
- STRACHAN, W.M.J.; ERIKSSON, G.; KYLIN, H.; JENSEN, S. (1994): Organochlorine compounds in Pine needles: methods and trends. Environ. Tox. and Chemistry 13, 443-451
- UBA (1993): Umweltprobenbank. Jahresbericht 1991. Texte 7/93. Berlin
- UMLAUF, G. (1995): Atmosphärische Deposition lipophiler organischer Verbindungen auf Pflanzen am Beispiel *Picea abies*. Dissertation Universität Bayreuth. Shaker Verlag, Aachen
- UMLAUF, G.; HAU, H.; REISSINGER, M. (1994): Deposition of semivolatile organics to spruce needles. II. Experimental evaluation of the relative importance of different pathways. ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res. 1, 209-222
- WEGENER, J.W.M.; VAN SCHAIK, M.J.M.; AIKING, H. (1992): Active biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of mosses. Environmental Pollution 76, 15-18

Eingegangen am: 03.02.1997
Akzeptiert am: 18.02.1998