

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Berlin

Untersuchungen zur Aufnahme von PAK, HCB und Lindan durch Zucchini*)

Investigation of the uptake of PAH, HCB and lindane by zucchini

Detlef Schenke

Zusammenfassung

In einem standardisierten Laborversuch wurde die Aufnahme von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Zucchini (*Cucurbita pepo* L.) untersucht. OECD-Kunstaboden und Feldboden wurden mit PAK, die in einem verwitterten Gaswerkssubstrat enthalten waren, sowie mit HCB und Lindan dotiert. Fluoren, Phenanthren und Pyren wurden in unterschiedlichen Konzentrationen in den oberirdischen Pflanzenteilen nachgewiesen. Die Transferfaktoren von HCB und Lindan spiegeln die unterschiedlichen Eigenschaften der Versuchserden wider.

Stichwörter: Zucchini, *Cucurbita pepo*, PAK, HCB, Lindan, Pflanzenaufnahme

Abstract

The uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by zucchini plants (*Cucurbita pepo* L.) was investigated with a standardized laboratory test design. Artificial soil (OECD) and field soil were spiked with weathered gas plant soil containing PAH and additionally HCB and lindane were added. Fluorene, phenanthrene and pyrene were found in different concentrations in the aerial plant parts. The transfer factors of HCB and lindane reflects the different properties of the soils.

Key words: Zucchini, *Cucurbita pepo*, PAH, HCB, Lindane, plant uptake

Einleitung

Das Beispiel der chlororganischen Insektizide DDT und Lindan zeigt, dass selbst mit einem weitreichenden Verbot der Nutzung dieser Verbindungen mit einem langen Verbleib im Naturhaushalt zu rechnen ist und die Auswirkungen für den Menschen und seine Umwelt nicht abschließend zu klären sind. Die Ächtung persistenter organischer Schadstoffe (UNECE, 1998) ist aber kein Garant dafür, dass diese Stoffe durch menschliche Aktivitäten nicht weiterhin in die Umwelt freigesetzt werden.

Der Boden ist neben seiner Funktion als Wachstumsmatrix und Nährstofflieferant für Pflanzen u. a. auch ein Depot für langlebige Verbindungen. Daraus ergeben sich Gefährdungspotentiale für die Funktionen des Bodens und über verschiedene Transferpfade für die Menschen. Die Aufnahme und Anreicherung

von Stoffen aus dem Boden durch die Pflanzen ist dabei ein wesentliches Element der Risikobewertung.

Die langlebigen organischen Verbindungen, im Allgemeinen charakterisiert mit einem $\log K_{ow} > 3$, sind lipophil und hydrophob. Die daraus resultierende hohe Sorptionsneigung wird von den Wechselwirkungen mit der amorphen organischen Bodenmatrix und – nach neuen Erkenntnissen – insbesondere mit den unter der Bezeichnung „schwarzer Kohlenstoff“ (CORNELISSEN u. a., 2005) zusammengefassten kohlenstoffartigen Materialien natürlicher und anthropogener Herkunft bestimmt.

Die Vorhersage der Verfügbarkeit einer organischen Substanz im Wechselspiel mit komplexen heterogenen Bodenstrukturen und mit der natürlichen Pflanzenvielfalt ist eine schwer zu durchschauende Dreiecksbeziehung. Chemisch extrahierbare Substanzmengen können nicht automatisch als bioverfügbar deklariert werden. So fördert z. B. die Ausscheidung von Wurzelexsudaten gegenläufige Prozesse wie die Aufnahme von Kontaminanten durch die Pflanzen (SCHNOOR u. a., 1995), gleichzeitig wird dadurch aber auch deren mikrobieller Abbau beschleunigt (LISTE u. a., 2000). Mit zunehmender Verweildauer von organischen Verunreinigungen im Boden nimmt deren Verfügbarkeit für die Organismen ab (ALEXANDER, 2000). Das Phänomen der gebundenen Rückstände lässt eine chemische Analyse des Gesamtgehaltes der Schadstoffe fragwürdig erscheinen. Voraussetzung für Entscheidungen über Nutzungsmöglichkeiten von Böden, die Altlasten darstellen oder auch immer noch industriellen Emissionen ausgesetzt sind, sollte jedoch die Einschätzung des bioverfügbaren Anteils sein.

Die Suche nach einer chemischen Extraktionsmethode, mit der die Bioverfügbarkeit beschrieben werden kann, ist schwierig (BERGKNUT u. a., 2004). Für die Annäherung an das Problem von der anderen Seite, der Suche nach geeigneten biologischen Indikatoren zur Messung der Pflanzenaufnahme von organischen Schadstoffen, besteht dringender Forschungsbedarf (KÖRDEL und RÖMBKE, 2001).

Im Allgemeinen ist die Aufnahme hydrophober organischer Verunreinigungen durch die Wurzeln und ihr Transport durch den Transpirationsstrom höherer Pflanzen begrenzt und nicht der signifikante Anreicherungsprozess (SIMONICH u. a., 1995; CHAUDHRY u. a., 2005). Im Gegensatz dazu stellten HÜLSTER u. a. (1994) in Früchten von Zucchinipflanzen, die auf kontaminierter Erde angebaut wurden, eine 10- bis 100fach höhere Konzentration an polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen fest als in anderen untersuchten Gemüsearten. Sie postulierten als

*) Herrn Direktor und Professor Prof. Dr. agr. Dr. habil. W. PESTEMER zum 65. Geburtstag gewidmet.

Hauptaufnahme-pfad die Aufnahme durch die Wurzeln und den Transport über den Spross in die Früchte.

Zu ähnlichen Schlussfolgerungen führten Studien zur Aufnahme von gealterten Chlordan- (MATTINA u. a., 2000 und 2002) bzw. p,p'-DDE-Rückständen (WHITE, 2001 und 2002) durch Zucchini-pflanzen und der analytische Nachweis des sehr hydrophoben Chlordans im wässrigen Xylemsaft von Zucchini-pflanzen (MATTINA u. a., 2004).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Aufnahme von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus verwittertem Gaswerkssubstrat durch Zucchini (*Cucurbita pepo* L.) untersucht. Es sollte der Frage nachgegangen werden, ob Zucchini-pflanzen auch Schadstoffe dieser Stoffklasse in überdurchschnittlichem Maße aufnehmen. Die Eignung des Versuchsdesigns wurde mit der Aufnahme von HCB und Lindan charakterisiert, die in einen standardisierten Kunstboden (OECD, 1984) und in einen Feldboden frisch eingemischt wurden.

Material und Methoden

Versuchserden

Der Kunstboden bestand aus 69,6 % Quarzsand, 20 % Kaolin, 10 % Sphagnum-Torf (gemahlen) und 0,4 % CaCO₃. Der eingesetzte Feldboden (BBA: Berlin-Dahlem, gesiebt auf 5 mm) wurde zweieinhalb Wochen vor Versuchsbeginn angefeuchtet, manuell durchmischt und im Freien bedeckt gelagert. Eine Woche vor Versuchsbeginn wurde der Boden nochmals gut durchmischt und bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt. Die Kenndaten der Versuchserden und auch des Gaswerkssubstrats sind in Tabelle 1 dargestellt.

Prüf- und Referenzsubstanzen

Hexachlorbenzol (HCB, 20122) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan, 80319) für die Dotierung der Böden und für die Analysen wurden von der Fa. Dr. Ehrenstorfer erworben. Für die Analyse der PAK wurde der PAH-Mix 9 (je 10 ng/ μ l in ACN, L20950900AL) der Fa. Dr. Ehrenstorfer, in dem neun Verbindungen enthalten sind (Anthracen, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Chrysen, Fluoren, Phenanthren, Pyren), verwendet. Das mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen beladene Gaswerksubstrat entstammte dem Unterboden einer Teerfalle und wurde mit LUFA Sandboden (1:2) verschnitten, luftgetrocknet und auf eine Korngröße von 2 mm gesiebt.

Applikation der Prüfsubstanzen

HCB und Lindan (Zielkonzentration in den Versuchsböden jeweils 1 mg/kg) wurden in Dichlormethan gelöst und auf Quarzsand aufgetragen. Das Lösungsmittel verdunstete innerhalb von 24 Stunden vollständig.

Zur Herstellung von 1 kg TS (Trockensubstanz) dotierter Versuchserde wurden 25 g dotierter Quarzsand (1 mg HCB und 1 mg Lindan) und 50 g Gaswerksubstrat mit Feld- bzw. Kunstboden in einem Küchenmixer (Bosch Universal: Metallschüssel, Knethaken, 3-mal 1 min auf Stufe 3) zugemischt und in Mitscherlich-Gefäße ($\varnothing = 20$ cm, h = 18 cm) gefüllt. Die homogene Verteilung der Zusätze in jedem mit dotierten Erden gefüllten Gefäß (n = 2

je Variante) wurde überprüft. Die unbehandelten Böden wurden mit äquivalenten Mengen undotiertem Quarzsand vermischt.

Versuchsaufbau

Die Durchführung der Versuche erfolgte in Klimazellen der BBA in Berlin-Dahlem. Pro Topf wurden drei Zucchini-Samen (Sorte Diamant F1, Partie-Nr. 77838, inkrustiert mit Thiram, HILD Samen GmbH, Marbach) 1 cm tief in die Erde gedrückt und nach dem Auflaufen auf eine Pflanze pro Topf vereinzelt. Das Konstanthalten der Bodenfeuchte von 40–50 % der maximalen Wasserhaltekapazität (WK_{max}) gelang über eine Dochtbewässerung (3 Glasfaserdochte, $\varnothing = 1$ cm (Fa. Ortman, Hilden) pro Mitscherlich-Gefäß) mit einer den Verbrauch ausgleichenden Dauerapplikation einer 0,1%igen Nährlösung (Flory®-9 »Hydro«, Planta-Düngemittel GmbH, Regenstauf). Die Wachstumsbedingungen für die Zucchini-pflanzen waren über 8 Wochen gleichbleibend: Tag/Nacht: 16/8 h, Temperatur: 23/16 °C (± 2 °C), rel. Luftfeuchte: ~ 50 %, Licht: 11 000–15 000 LUX.

Mikrobiologische Bodenuntersuchung

Von den Versuchserden wurden vor Versuchsbeginn und nach Versuchsabbruch die Bodenatmung (E DIN ISO 16072, 2002) und die Dehydrogenaseaktivität (E DIN ISO 23753-1, 2004) bestimmt.

Rückstandsanalyse

Die Analyse des Gaswerksubstrats fand vor der Verwendung für die Untersuchungen statt. Die Versuchserden wurden zum Beginn und zum Ende des Versuches entnommen. Die Zucchini-pflanzen wurden nach acht Wochen geerntet und Früchte, Spross (ohne Blätter) und Blätter getrennt analysiert. Die Bestimmung des Wassergehalts der Proben erfolgte mit einem Feuchte-Analyser (Sartorius MA 40). Bis zur Aufarbeitung lagerten die Proben bei –18 °C.

Blatt-, Spross- und Fruchtproben mit einem Frischgewicht von 50 g je Probe wurden mit Aceton im Waring-Blendor extrahiert. Nach der Filtration wurde ein Aliquot (100 ml) mit je 150 ml Wasser, 40 ml gesättigter Natriumchloridlösung und zweimal 50 ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde bis zur Trockne eingeeengt.

Die Extraktion des luftgetrockneten Bodens (5 g) erfolgte im Ultraschallbad bei Raumtemperatur mit 25 ml Dichlormethan (30 min). Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt.

Die mit interner Standardlösung (β -HCH) aufgefüllten Proben wurden mittels GC-ECD (HCB, Lindan: SGE –BPX-5: 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m; He: 1 ml/min; 70 °C (1 min), 10 °C/min, 300 °C (1 min)) bzw. mittels HPLC (PAK: Fluoreszenzdetektor Agilent G 1321 A, 1100: 0–8,6 min (260/380 nm) 8,6–35 min (260/400 nm); Merck LiChorspher PAH: 25 cm, 4 mm; Acetonitril : Wasser (60 : 40 + je 16,4 mMol Diocetylsulfosuccinat, Cetyltrimethylammoniumbromid, BRIJ®30 (Tetraethylglycoldodecylether) 1,3 ml/min) vermessen. Die Wiederfindungsraten von Pyren als PAK-Referenz sowie HCB und Lindan lagen mit Zusätzen von 1 mg/kg Boden und 0,1 mg/kg Pflanzenmatrix bei 80 bis 120 %.

Ergebnisse und Diskussion

Applikation der Prüfsubstanzen

Das Einmischen von Prüfsubstanzen ermöglicht sowohl systematische Untersuchungen zu einzelnen Verbindungen als auch vergleichende Studien zum Verhalten der Substanzen beim Einsatz von komplexen Stoffgemischen, wie z. B. Klärschlämme oder Gaswerksubstrate.

Tab. 1. Kenndaten des Gaswerksubstrats und der Versuchserden

Boden/Substrat	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]	pH	C _{org} [%]	WK _{max} [%]
Gaswerksubstrat	85,3	9,3	5,4	7,8	3,8	13,3
Kunsterde	79,7	7,8	12,5	5,7	10,3	61,1
Feldboden	86,8	9,5	3,7	6,8	2,8	20,8

Tab. 2. Mikrobiologische Bodenkenndaten

Parameter	Probenahme	Feldboden			Kunstaboden		
		UK		Dotiert	UK		Dotiert
		ohne	mit Pflanzen		ohne	mit Pflanzen	
	[d]						
Basalatumung [mg CO ₂ /100 g TS*h]	0 56	0,12 0,07	0,12 0,25	0,20 0,11	0,10 0,11	0,10 0,30	0,11 0,34
Dehydrogenase-Aktivität [µg TPF/g TS*24 h]	0 56	121,1 72,0	121,1 257,6	118,9 131,4	78,3 233,4	78,3 460,4	205,3 674,3

TPF: Triphenylformazan

Das homogene Einmischen organischer Substanzen mit hydrophobem Verhalten stellt dabei eine besondere Herausforderung dar. NORTHCOTT und JONES (2000) halten es für eine Illusion, dass dabei keine Veränderungen der Eigenschaften des Prüfsystems angenommen werden. Die zum Lösen der lipophilen Verbindungen notwendigen Lösungsmittel können beispielsweise die Bodenstruktur verändern und damit die Aktivität der mikrobiellen Biomasse beeinflussen. Organische Lösungsmittel können den C_{org}-Gehalt erhöhen, da sie oft schwer aus den Erden zu entfernen sind. Um diese Einflüsse zu minimieren, wurden HCB und Lindan zunächst mit Dichlormethan auf Quarzsand aufgezogen und erst nach dem Abtrocknen mit dem Gaswerksubstrat schonend in die Erden eingemischt.

Versuchsaufbau

Die Entscheidung für die Verwendung von Kunsterde als standardisiertes Wachstumsmedium ist sinnvoll, da es immer in gleicher Qualität herstellbar ist. Der Kunstaboden repräsentiert die natürlichen Verhältnisse zwar nicht vollständig, rückt aber die Einflüsse heterogener Bodenstrukturen auf die Versuchsergebnisse in den Hintergrund. Als wichtige Voraussetzung für die Ermittlung der Aufnahme von persistenten organischen Substanzen ermöglicht der Kunstaboden ein gesundes Wachstum der Zucchinipflanzen. Die Topfgröße von 5 l mit einem Fassungsvermögen von ca. 4,5 kg Versuchserde war angemessen für das Wachstum einer Zucchini pflanze über den Versuchszeitraum von acht Wochen. Die Dochtbewässerung gewährleistete die Einhaltung einer konstanten Bodenfeuchte, so dass Veränderungen in der Extrahierbarkeit der PAK, wie sie WHITE u. a. (1998) für Phenanthren bei mehrmaligem Wechsel der Bodenfeuchte feststellten, vermieden werden sollten. Im Gegensatz zu WANG u. a. (2004), die fünf Pflanzen in Töpfen dieser Größe kultivierten, kamen die Zucchini zur Blühreife, und es konnten Früchte geerntet werden. Die Biomasse der geernteten Zucchini-Pflanzen betrug im Mittel 1100 g auf dotiertem Kunstaboden bzw. 980 g auf dotiertem Feldboden. Bei den Kontrollen war das Biomasse-Verhältnis umgekehrt.

Mikrobielle Aktivität der Versuchserden

Die Erfassung des mikrobiellen Status der Versuchserden ist von erheblicher Bedeutung für die Interpretation der Aufnahme von persistenten Verbindungen durch Pflanzen.

Die Bodenmikroflora kann durch die Umsetzung von organischem Bodenmaterial die Sorptionseigenschaften des Bodens verändern und so die Schadstoffe in höherem Maße verfügbar machen. Diese können in konkurrierenden Prozessen sowohl von den Pflanzen aufgenommen als auch im Boden mineralisiert werden. Die in Tabelle 2 dargestellte mikrobielle Bodenatmung und die Dehydrogenaseaktivität liegen im erwarteten Bereich. Die erhöhten Werte zum Zeitpunkt der Versuchsauflösung sind auf die gute Nährstoffversorgung und das Pflanzenwachstum zurückzuführen.

PAK-Konzentration im Gaswerksubstrat und in den Versuchserden

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe gehören zu den am häufigsten verbreiteten organischen Kontaminanten in der Umwelt und gelangen in der Regel direkt über die atmosphärische Deposition oder indirekt (z. B. Klärschlamm) sogar in industriefernen Regionen in Böden (LITZ u. a., 2005; GOCHT und GRATHWOHL, 2004). Unterschiedliche Versuchsansätze, die oft nicht miteinander vergleichbar sind, lassen bisher kein einheitliches Bild der Verfügbarkeit gealterter und damit nicht vollständig extrahierbarer PAK für Pflanzen erkennen (KNOCHÉ u. a., 1995; FRISCHE u. a., 2003). Um die Verfügbarkeit von Schadstoffen im Boden zu ermitteln, muss innerhalb von Konzentrationsbereichen gearbeitet werden, die keine Schädigung für die Pflanzen erwarten lassen. Aus den Analysenwerten des Gaswerksubstrats resultierte rechnerisch beim Zumischen von 50 g Gaswerksubstrat zur Herstellung von 1 kg Versuchserde eine PAK-Konzentration von ca. 10 mg/kg (Tab. 3). Die Überprüfung der homogenen Verteilung der Testsubstanzen (Probenahme ein Tag nach dem Einmischen = Versuchsbeginn) in den Versuchserden ergab in überraschender Weise Werte, die um ein Vielfaches über den ermittelten Konzentrationen des Gaswerksubstrats lagen (Σ -PAK in Kunsterde: 93,5 mg/kg und Feldboden: 88,2 mg/kg) (Tab. 3). Mit Ausnahme von Fluoren waren in beiden dotierten Versuchserden die PAK in gleichem Umfang chemisch-analytisch zugänglich.

Die Vermutung liegt nahe, dass die Struktur des Gaswerksubstrats beim Einmischen in die Versuchserden gestört wurde und darin die Ursache für die erhöhte chemische Extrahierbarkeit liegen könnte. Allerdings fand BERGKNUT (2004) selbst nach Vermahlen von Gaswerkboden keine bessere chemische Extraktion der PAK. HOLLENDER u. a. (2003) zeigten, dass die chemische Extraktion der PAK von der verwendeten Methode und dem Lösungsmittel abhängt und auch von der zu extrahierenden Matrix beeinflusst wird. JONER u. a. (2004) stellten fest, dass bei Bodenhomogenisierungen Sorptionsverhältnisse derart stark geändert werden können, dass eine Übertragbarkeit der unter Standardbedingungen durchzuführenden Anreicherungsversuche auf Freilandverhältnisse schwierig wird. In den Analysen nach dem Versuchsabbruch konnte keine Abnahme der PAK-Konzentrationen festgestellt werden.

An dem hier gezeigten Beispiel zeigt sich sehr deutlich das Dilemma, dass die chemische Konzentrationsbestimmung als Handlungsbasis für die Einhaltung, Überprüfung oder das Erreichen von Zielvorgaben nicht ausreichend sein kann und eine Überprüfung mit anderen Methoden unerlässlich ist. Auf der Grundlage falscher Konzentrationswerte kann auch die Bewertung der Aufnahme durch Pflanzen auf der Basis von Transferfaktoren zu falschen Schlüssen führen.

HCB und Lindan in den Versuchserden

HCB und Lindan wurden in einer nominalen Konzentration von 1 mg/kg den Versuchserden zugemischt. Wie bei den PAK fan-

Tab. 3. PAK-Konzentrationen im Gaswerkssubstrat und in den Versuchserden (TS)

PAK	Gaswerkssubstrat		Versuchserden gemessen (n = 4)	
	gemessen	berechnet	Kunstaboden	Feldboden
	[mg/kg] (Stabw)			
Fluoren	9,25	0,46	11,2 (3,08)	6,92 (1,28)
Phenanthren	2,06	0,10	8,27 (0,41)	8,68 (0,32)
Anthracen	0,39	0,02	7,96 (0,31)	8,42 (0,35)
Pyren	3,87	0,19	12,70 (1,42)	11,20 (1,52)
Benzo(a)anthracen	5,70	0,28	9,53 (1,29)	8,30 (0,80)
Chrysen	10,5	0,52	8,37 (1,32)	7,23 (0,76)
Benzo(b)fluoranthren	19,3	0,97	24,60 (7,60)	27,80 (3,53)
Benzo(k)fluoranthren	20,8	1,04	5,97 (2,28)	5,80 (0,55)
Benzo(a)pyren	12,6	0,63	4,83 (1,08)	3,96 (0,53)

den Probenahme und Versuchsbeginn einen Tag nach dem Einmischen der Prüfsubstanzen statt. Mit der chemischen Analyse konnten HCB und Lindan nur zum Teil bestimmt werden (Tab. 4). Eine Verflüchtigung in der Einmischphase ist auf Grund der Stoffeigenschaften der beiden Verbindungen nicht ausgeschlossen. Nach acht Wochen unterschieden sich die Analysenwerte in allen Fällen nicht signifikant von den korrespondierenden Initialwerten.

Aufnahme von PAK in die Zucchinipflanzen

Von den PAK der Versuchserden konnten nur die niedermolekularen Verbindungen Fluoren, Phenanthren (3-Ring-PAK) und Pyren (4-Ring-PAK) in den oberirdischen Teilen der Zucchinipflanzen nachgewiesen werden. Auf die Analyse der Wurzeln wurde verzichtet, da das vollständige Entfernen der anhaftenden Erde von den Wurzeln (hoher Feinwurzelanteil) auch mit einem hohen Aufwand und großen Wassermengen nicht garantiert werden konnte.

In der Reihenfolge Fluoren, Phenanthren, Pyren nehmen Wasserlöslichkeit und Dampfdruck ab, aber der $\log K_{ow}$ nimmt zu. Diese unterschiedlichen Stoffeigenschaften kommen auch in einem differenziert zu betrachtenden Aufnahmeverhalten durch die Zucchinipflanze zum Tragen. Die Transferfaktoren, die in Tabelle 5 zusammengefasst sind, wurden als Quotient aus der Analytenkonzentration in den Pflanzenbestandteilen und in den Versuchserden errechnet. Fluoren konnte im Spross der Zucchinipflanzen nicht nachgewiesen werden. Die Transferfaktoren für die auf Feldboden gewachsenen Blätter und Früchte haben den annähernd doppelten Wert gegenüber der Kunstabodenvariante. Die Aufnahme in die Blätter, und noch deutlicher in die Früchte, lässt zumindest einen Teil der PAK-Übertragung über den Boden-Luft-Pfad vermuten. Phenanthren wurde in alle analysierten Pflanzenteile aufgenommen. Der Transfer in die Früchte und in den Spross ist in vergleichbarem Ausmaß und liegt deutlich über den Werten für die Blattaufnahme. Die geringste Aufnahme durch die Zucchini erfährt Pyren, wobei alle drei untersuchten Pflanzenkompartimente vergleichbare Pyren-Konzentrationen aufweisen.

Tab. 5. Transferfaktoren berechnet aus den Konzentrationen in den Versuchserden und in den Pflanzenbestandteilen (beide TS) (n. b. – nicht bestimmt)

	Früchte		Blätter		Spross	
	Kunstaboden	Feldboden	Kunstaboden	Feldboden	Kunstaboden	Feldboden
Fluoren	0,052	0,116	0,038	0,061	0,010	0,000
Phenanthren	0,035	0,037	0,019	0,018	0,030	0,028
Pyren	0,007	0,012	0,008	0,010	0,008	0,010
HCB	1,089	1,533	0,164	0,339	1,421	1,802
Lindan	0,553	1,174	n. b.	n. b.	4,076	10,16

Tab. 4. Gemessene Konzentrationen von HCB und Lindan in den Versuchserden (n = 4)

	Probenahme [d]	Kunstaboden		Feldboden	
		[µg/kg] (Stabw)			
HCB	0	703	(97)	604	(45)
	56	695	(33)	523	(78)
Lindan	0	444	(88)	324	(61)
	56	494	(5)	278	(27)

Der Vergleich zwischen den beiden Versuchserde-Varianten zeigt, dass für Phenanthren und Pyren keine Unterschiede zwischen den entsprechenden Transferfaktoren bestehen.

Eine Verrechnung mit den PAK-Gehalten, wie sie ursprünglich im Gaswerkssubstrat bestimmt worden waren (Tab. 3), würde rechnerisch zu erheblich höheren Transferfaktoren führen.

Die in einer Literaturübersicht (HANDBUCH BODEN Bd. 5, 1998) zitierten Transferfaktoren (auf Basis der Trockensubstanz) für den Pfad Boden – Pflanze überstreichen u. a. für Phenanthren mit Werten von 0,007 (Grünkohl) bis 1,3 (Haferstroh) und für Pyren mit Werten von 0,001 (Salat) bis 0,1 (Zuckerrübe) mehrere Größenordnungen. Die Autoren schränken die Interpretierbarkeit der Daten ein, da im Prinzip mit zunehmenden Bodenkonzentrationen die Transferfaktoren abnehmen. Grundsätzlich ist die Abgrenzung der Transferpfade Boden – Pflanze und Boden – Luft – Pflanze schwierig. FISMES u. a. (2002) diskutieren die Aufnahme der höhermolekularen PAK in Salat, Kartoffeln und Möhren hauptsächlich über die Wurzeln und die der niedermolekularen PAK (2- und 3-Ring) eher über die Luft, ohne differenzierte Angaben über die einzelnen PAK zu machen. Mit ^{14}C -markiertem Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren konnten HARMS (1996) und KOLB u. a. (1996) zeigen, dass die Aufnahme von PAK über die Wurzeln auch in Tomatenpflanzen mit Transferfaktoren von 0,014 und 0,023 (5 und 10 mg/kg) erfolgte.

WILD u. a. (2005) machten kürzlich unter Ausnutzung der fluoreszierenden Eigenschaften von Phenanthren und Anthracen die Aufnahme der Verbindungen in die Wurzeln von Mais und Weizen sichtbar. Beide Verbindungen bewegen sich in den Cortezellen der Wurzeln, erreichen aber nicht das vasculäre Transportsystem (Phloem/Xylem).

Die in den Versuchen eingesetzte Zucchini ist als Indikatorpflanze für die Aufnahme von PAK aus dem Boden nur eingeschränkt geeignet. Insbesondere Benz(a)pyren und Fluoranthren, die Leitsubstanzen bei der Bewertung der Auswirkungen von PAK sind, konnten nicht in den oberirdischen Teilen der Zucchinipflanze nachgewiesen werden.

Aufnahme von HCB und Lindan

HCB und Lindan wurden zur Charakterisierung der Versuchsanlage eingesetzt. Mit einem hohen (HCB) und niedrigeren (Lindan) $\log K_{ow}$ überspannen die beiden Verbindungen nahezu den gesamten Wertebereich dieses Parameters bei den PAK. Dampfdruck und Wasserlöslichkeit sind jedoch eher mit

den niedermolekularen Vertretern der PAK vergleichbar. Die ermittelten Transferfaktoren für HCB und Lindan liegen um ein bis zwei Größenordnungen über denen der PAK (Tab. 5). HCB reichert sich im Zucchini-Spross und in den Früchten an. Die Konzentration in den Blättern betrug dagegen nur 10–20% dieser Werte. Das steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von ECKER u. a. (1987), bei denen Ölkürbis (*Cucurbita pepo* var. *Citrullinia f. styriaca* Greb.) in den Spross und in die Blütenknospen mehr ¹⁴C-HCB aus einer Nährlösung aufnahm als in die Blätter. Außerdem wurde auch ein Transport von ¹⁴C-HCB aus der Dampfphase über die Blätter in die Samen festgestellt. In einem Konzentrationsbereich von ca. 0,001 bis 0,1 mg HCB/kg Boden ergab sich eine gute Korrelation (0,836) mit den HCB-Konzentrationen im Öl, wobei es sich hier um gealterte Rückstände in Feldböden handelte (ECKER und HORAK, 1991). In Gefäßversuchen mit frisch zugesetztem HCB in Konzentrationen von 1–40 mg/kg Boden war keine Konzentrationsabhängigkeit des Gehaltes im Kürbiskernöl zu sehen. Auch wenn die ermittelten deutlichen Transferfaktoren für den Spross der Zucchinipflanzen die Aufnahme von HCB aus den Versuchserden vermuten lassen, ist auch im hier beschriebenen Versuch der Umweg über den Luftpfad nicht auszuschließen.

Eine sehr deutliche Akkumulation mit einem Faktor von 5–10 erfährt Lindan im Spross und übersteigt dabei deutlich die Aufnahme durch die Früchte. Für Zucchini wurde von SCHAAF (1990) ein Transferfaktor für die grünen, vegetativen Pflanzenteile von 0,4 angegeben. Unter der Annahme, dass es sich dabei um den Faktor für die Früchte handelt, liegt dieser Wert nahe bei den in dieser Arbeit ermittelten Daten. Die Blattgehalte waren im Rahmen dieser Arbeit nicht auswertbar.

Das Prüfsystem Boden/Pflanze reagiert bei den frisch eingebrachten HCB und Lindan sensibel auf die Eigenschaften der Versuchserden. Wie auch von anderen Autoren beschrieben, werden die Transferfaktoren von HCB (WANG und JONES, 1994) und noch deutlicher von Lindan (HEINRICH und SCHULTZ, 1996) durch die Wechselwirkungen mit der organischen Substanz des Bodens beeinflusst. Die geringeren Transferfaktoren für HCB und Lindan in den Zucchini, die auf dem Kunstboden wuchsen, sollten dem etwa dreifach höheren C_{org}-Gehalt im Kunstboden geschuldet sein.

Mein Dank gilt Frau M. HOFFMANN für die Realisierung der Versuche und die PAK-Analytik, Herrn Dr. D. FELGENTREU und Frau B. FLESSNER für die Messung der mikrobiellen Aktivitäten und den Herren M. GLITSCHKA und H. NOWAK für die GC-Messungen. Herrn Dr. J. PFLUGMACHER danke ich für die intensiven Gespräche.

Literatur

ALEXANDER, M., 2000: Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **34** (20), 4259–4265.
 BERGKNUT, M., A. KITTI, S. LUNDSTEDT, M. TYSKLIND, P. HAGLUND, 2004: Assessment of the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons from gaswork soil using different extraction solvents and techniques. *Environ. Toxicol. Chem.* **23** (8), 1861–1866.
 CHAUDRY, Q., M. BLOHM-ZANDSTRA, S. GUPTA, E. J. JONER, 2005: Utilising the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment. *ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res.* **12** (1) 34–48.
 CORNELISSEN, G., Ö. GUSTAFSSON, T. D. BUCHELI, M. T. O. JONKER, A. A. KOELMANN, P. C. M. VAN NOORT, 2005: Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* **39** (18), 6881–6895.
 ECKER, S., O. HORAK, 1987: Untersuchungen über die Aufnahme von Hexachlorbenzol durch Ölkürbis. Österreichischer Arbeitskreis für Pflanzenphysiologie, 27.–30. September 1987, Salzburg.

ECKER, S., O. HORAK, 1991: Der Ölkürbis als Indikator für lokale Belastungen mit Hexachlorbenzol. *VDI Berichte* **901**, 851–862.
 E DIN ISO 16072, 2002: Bodenbeschaffenheit – Laborverfahren zur Bestimmung der mikrobiellen Bodenatmung.
 E DIN ISO 23753-1, 2004: Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in Böden – Teil 1: Verfahren mit Tetraphenyltetrazoliumchlorid (TIC).
 FISMES, J., C. PERRIN-GANIER, P. EMPEREUR-BISSONNET, J. L. MOREL, 2002: Soil-to-root transfer and translocation of Polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *J. Environ. Qual.* **31** (5), 1649–1656.
 FRISCHE, T., K.-H. MEBES, J. FILSER, 2003: Assessing the bioavailability of contaminants in soils: a review on recent concepts. UBA (Hrsg.), Texte 66/03.
 GOCHT, T., P. GRATHWOHL, 2004: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aus diffusen Quellen. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox* **16** (4), 245–254.
 HANDBUCH Boden/Texte und Berichte zum Bodenschutz, Band 5, 1998: Literaturstudie zum Transfer von organischen Schadstoffen im System Boden/Pflanzen und Boden/Sickerwasser. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, ISSN 0949-9032.
 HARMS, H., 1996: Bioaccumulation and metabolic fate of sewage sludge derived organic xenobiotics in plants. *Sci. Total Environ.* **185** (1–3), 83–92.
 HEINRICH, K., E. SCHULZ, 1996: Aufnahme ausgewählter Organochlorpestizide (CKW) aus einer Tiefland-Fahlerde und einer Löß-Schwarzerde durch Mais in einem Gefäßversuch. *Mitteilg. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **80**, 117–120.
 HOLLENDER, J., B. KOCH, C. LUTHERMANN, W. DOTT, 2003: Efficiency of different methods and solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **83** (1), 21–32.
 HÜLSTER, A., J. F. MÜLLER, H. MARSCHNER, 1994: Soil-plant transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucurbit family (*Cucurbitaceae*). *Environ. Sci. Technol.* **28** (6), 1110–1115.
 JONER, E. J., D. HIRMAN, O. H. J. SZOLAR, D. TODOROVIC, C. LEYVAL, A. P. LOIBNER, 2004: Priming effects on PAH degradation and ecotoxicity during a phytoremediation experiment. *Environmental Pollution* **128** (3) 429–435.
 KNOCH, H., M. KLEIN, W. KÖRDEL, U. WAHLE, K. HUND, J. MÜLLER, W. KLEIN, 1995: Literaturstudie zur Ableitung von Bodengrenzwerten für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). UBA-Texte 71/95, ISSN 0722-186X.
 KOLB, M., C. BOCK, H. HARMS, 1996: Bioakkumulation und Persistenz organischer Schadstoffe aus Bioabfallkomposten in Pflanzen. In: Neue Techniken zur Kompostierung (Hrsg. R. STEGMANN), Kompendium zum BMBF-Verbundvorhaben, 345–360, Economica Verlag.
 KÖRDEL, W., J. RÖMBKE, 2001: Anforderungen an physikalisch-chemische und biologische Testmethoden zur Einschätzung von Böden und Bodensubstraten. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **13** (6), 334–340.
 LISTE, H.-H., M. ALEXANDER, 2000: Plant-promoted pyren degradation in soil. *Chemosphere* **40** (1), 7–10.
 LITZ N., W. WILCKE, B.-M. WILKE (Hrsg.), 2005: Bodengefährdende Stoffe. *ecomed Medizin Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm*, ISBN 3-609-52001-9.
 MATTINA, M. J. I., W. IANNUCCI-BERGER, L. DYKAS, 2000: Chlordane uptake and its translocation in food crops. *J. Agric. Food Chem.* **48** (5), 1909–1915.
 MATTINA, M. J. I., J. C. WHITE, B. D. EITZER, W. IANNUCCI-BERGER, 2002: Cycling of weathered chlordane residues in the environment: compositional and chiral profiles in contiguous soil, vegetation, and air compartments. *Environ. Toxicol. Chem.* **21** (2), 281–288.
 MATTINA, M. J. I., B. D. EITZER, W. IANNUCCI-BERGER, W.-Y. LEE, J. C. WHITE, 2004: Plant uptake and translocation of highly weathered, soil-bound technical chlordane residues: Data from field and rhizotron studies. *Environ. Toxicol. Chem.* **23** (11), 2756–2762.
 NORTHCOTT, G. L., K. C. JONES, 2000: Spiking hydrophobic organic compounds into soil and sediment: A review and critique of adopted procedures. *Environ. Toxicol. Chem.* **19** (10), 2418–2430.
 OECD, 1984: Guideline for testing of chemicals no. 207. Earthworm, acute toxicity test. Adopted 4. April 1984.
 SCHAAF, H. (Hrsg.), 1990: Datensammlung und statistische Auswertung über Gehalte an chlorierten Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen in Klärschlämmen, Böden, Pflanzen und tierischen Produkten, Band 31, VDLUFA-Schriftenreihe. VDLUFA-Verlag, Darmstadt, ISSN 0173-8712.
 SCHNOOR, J. L., L. A. LICHT, S. C. MCCUTCHEON, N. L. WOLFE, L. H. CARREIRA, 1995: Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **29** (7), 318A–323A.

- SIMONICH, S. L., R. A. HITES, 1995: Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ. Sci. Technol.* **29** (12), 2905–2914.
- UNECE, 1998: Protocol on Persistent Organic Pollutions (POPs). <http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.htm>
- WANG, M. J., K. C. JONES, 1994: Uptake of chlorobenzenes by carrots from spiked and sewage sludge-amended soil. *Environ. Sci. Technol.* **28** (7), 1260–1267.
- WANG, X., J. C. WHITE, M. P. N. GENT, W. IANNUCCI-BERGER, B. D. EITZER, M. J. I. MATTINA, 2004: Phytoextraction of weathered p,p'-DDE by Zucchini (*Cucurbita pepo*) and Cucumber (*Cucumis sativus*) under different cultivation conditions. *Int.J. Phytoremediation* **6** (4), 363–385.
- WHITE, J. C., A. QUINONES-RIVERA, M. ALEXANDER, 1998: Effect of wetting and drying on the bioavailability of organic compounds sequestered in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* **17** (12), 2378–2382.
- WHITE, J. C., 2001: Plant-facilitated mobilization and translocation of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene (p,p'-DDE) from agricultural soil. *Environ. Toxicol. Chem.* **20** (9), 2047–2052.
- WHITE, J. C., 2002: Differential bioavailability of field-weathered p,p'-DDE to plants of the *Cucurbita* and *Cucumis* genera. *Chemosphere* **49** (2), 143–152.
- WILD, E., J. DENT, G. O. THOMAS, K. C. JONES, 2005: Direct observation of organic contaminant uptake, storage, and metabolism within plant roots. *Environ. Sci. Technol.* **39** (10), 3695–3702.

Zur Veröffentlichung angenommen: Oktober 2005

Kontaktanschrift: Dr. Detlef Schenke, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Königin-Luise-Straße 19, 14195 Berlin, Deutschland, E-Mail: d.schenke@bba.de