© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

umweltbundesamt

Bioindikation durch Blatt- und Nadelanalysen von Bäumen im Raum Linz

BFW

Oö. Landes-Forstdienst

Wald LAND OBERÖSTERREICH

OÖ. UMWELT ANWALTSCHAFT

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

umweltbundesamt

BIOINDIKATION DURCH BLATT- UND NADELANALYSEN VON BÄUMEN IM RAUM LINZ

Ivo Offenthaler
Johann Reisenberger
Peter Schröder
Cristina Trimbacher
Johann Wimmer
Peter Weiss

B F W

Oö. Landes-Forstdienst

Wald LAND OBERÖSTERREICH

OÖ. UMWELT ANWALTSCHAFT

REPORT
REP-0110

Wien, 2009

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Projektleitung

Peter Weiss

Autoren

Teil A: Nährelemente, Metalle und Halogenide: Ivo Offenthaler [a], Johann Reisenberger [b], Johann Wimmer [c], Peter Weiss [a]

Teil B: Organische Schadstoffe: Ivo Offenthaler, Peter Weiss

Teil C: Phytochelatine und Enzyme: Ivo Offenthaler, Peter Schröder [d], Peter Weiss

Teil D: Nadeloberflächenparameter: Ivo Offenthaler, Cristina Trimbacher [a], Peter Weiss

[a] Umweltbundesamt, [b] Oberösterreichische Landesforstdirektion, [c] Oberösterreichische Umweltanwaltschaft, [d] GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

Probennahme

Johann Reisenberger (s. o.), Bernhard Schwarzl [a]

Analysen

Schwermetalle: Abt. Umwelt- und Anlagentechnik (Amt d. OÖ. Landesregierung)

Nährelemente: Bundesamt und Forschungszentrum für Wald

Organische Schadstoffe: Umweltbundesamt

Feinstruktur (Nadeloberflächenparameter): Umweltbundesamt

Enzymanalytik: Institut für ökologische Chemie am GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

Übersetzung

Brigitte Read [a], Ivo Offenthaler

Lektorat

Maria Deweis [a]

Satz/Layout

Lisa Riss [a]

Umschlagfoto

iStockphoto

Dank

Die Autoren bedanken sich recht herzlich:

- bei der oberösterreichischen Landesforstdirektion für Organisation und Durchführung der Probennahme,
- bei der Bundesanstalt für Agrarbiologie (nunmehr Bereich Landwirtschaft der AGES – Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH) für die Durchführung der Probenaufarbeitung,
- beim BFW – Bundesamt und Forschungszentrum für Wald – für die Analyse der Nährelementgehalte,
- bei der Abteilung Umwelt- und Anlagentechnik des Amtes der oberösterreichischen Landesregierung für Bestimmung der Schwermetallgehalte,
- bei Herrn Dipl.-Ing. Wilfried Hager (Amt für Natur- und Umweltschutz des Magistrats der Stadt Linz) für Informationen zu Klima und Staubdeposition im Linzer Raum,
- bei Herrn Dr. Herbert Pirkl (GeoÖko – Technisches Büro für Ökologie) für Erläuterungen zur Geologie des Untersuchungsraumes,

die alle durch tatkräftige und unbürokratische Unterstützung wesentlich zu dieser Studie beigetragen haben.

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes unter: **http://www.umweltbundesamt.at/**

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Eigenvervielfältigung, Gedruckt auf Recyclingpapier

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2009

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 3-85457-908-X

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Publikation beschreibt das Bild, das sich aus der Analyse von Blättern und Nadeln aus dem Großraum Linz von der Umweltsituation dieses urban-industriellen Ballungsraumes im Jahr 1996 ergibt. Als drittgrößte Stadt Österreichs[1] und als Standort der voestalpine Stahl GmbH sowie weiterer namhafter Unternehmen der Branchen Chemie und Metall unterliegt dieser Raum beträchtlichen Stoffemissionen in die Atmosphäre. Die Einstufung großer Teile des Stadtgebietes und der angrenzenden Stadtgemeinde Steyregg als „belastet" (BMLFUW 2002) illustriert diesen Umstand im Hinblick auf das Schwebstaubaufkommen. Dabei handelt es sich um nur eine Facette der atmosphärischen Anreicherung mit einer Vielzahl an Verbindungen, von denen einige außerordentliche gesundheitliche und/oder ökologische Relevanz besitzen. Eine zunehmende öffentliche Aufmerksamkeit führte im Verein mit behördlichen Vorgaben (Magistrat Linz) zu zahlreichen emissionsmindernden Maßnahmen seitens der Industrie. Wenngleich diese Aktivitäten im Laufe der Jahre zu einer deutlichen Verbesserung der Umweltsituation führten, beeinflussten lokale Emittenten im Vorfeld dieser Studie nach wie vor die Anreicherung kritischer Substanzen in verschiedenen Umweltmedien. So stand beispielsweise das Auftreten erhöhter Quecksilbergehalte in diversen Nutzpflanzen in auffälligem, räumlich und sachlich schlüssigem Zusammenhang mit der Erzsinterung auf dem Gelände der Eisen- und Stahlwerke. Ein solch eindeutiger Nachweis atmosphärischer Schadstoffimmissionen mit den Methoden der *Bioindikation* legte die Ausweitung und Vertiefung des Konzeptes zu einer flächendeckenden Bestandsaufnahme nahe. Unter der Initiative der Oberösterreichischen Umweltanwaltschaft in Kooperation mit dem Umweltbundesamt wurde unter tatkräftiger Beteiligung des Bundesamtes und Forschungszentrums für Wald, der OÖ. Landesforstdirektion, des Linzer Amtes für Umwelt- und Naturschutz, der Bundesanstalt für Agrarbiologie[2], der Abteilung für Umwelt- und Anlagentechnik der OÖ Landesregierung und des Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit die hier vorgestellte *Bioindikationsstudie Linz 1996* durchgeführt. Sowohl räumlicher als auch inhaltlicher Umfang der Untersuchung sind nach Kenntnis der Autoren für eine Erhebung in urban-industriellem Umfeld bislang einmalig:

Von insgesamt 236 Probenbäumen (Fichte, Pappel, Ahorn) wurden im Herbst 1996 Blatt- bzw. Nadelproben geworben. Damit wurde ein 320 km^2 großes Grundraster abgedeckt, das in Schwerpunktzonen von 2 km Basisauflösung auf bis zu 500 m Knotenabstand verdichtet wurde. Für alle Standorte wurde die Konzentration von Nähr- und Spurenelementen (einschließlich Schwermetalle) im Pflanzenmaterial bestimmt. Für ausgewählte Standorte wurde der Gehalt der Fichtennadeln an einer Palette organischer Schadstoffe quantifiziert. Bei Nährelementen und der Mehrzahl der untersuchten Schadstoffe wurden außerdem kurzfristige und mit dem Nadelalter verbundene Konzentrationsänderungen untersucht. Darüber hinaus wurde, wiederum für ausgesuchte Probennahmepunkte, die mikroskopische Beschaffenheit der Nadeloberflächen untersucht. Neben dem chemisch-analytischen Ansatz wurde das gewonnene Bild schließlich durch die Analyse ausgewählter Enzymaktivitäten von der physiologischen Seite her ergänzt. Durch die Anwendung verschiedener statistischer Verfahren gelang es, aus der resultierenden Fülle an Informationen die folgenden Erkenntnisse zu gewinnen:

[1] rd. 200000 EinwohnerInnen

[2] nunmehr: AGES Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, Bereich Landwirtschaft (Betriebsstätte Linz)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Hauptnährelemente

Die Probenbäume waren mit den sechs Hauptnährelementen[3] durchschnittlich bis reichlich versorgt. Der Median der meisten Hauptnährelemente lag rund ein Fünftel über den österreichweiten Vergleichswerten (STEFAN et al. 1997). Besonders Stickstoff und Schwefel erreichten hohe Konzentrationen im Blatt- bzw. Nadelmaterial. Zwei Drittel der ½-jährigen Nadelproben überschritten den gesetzlichen Schwefelhöchstgehalt (0,11 % der Trockenmasse). Ein durchschnittlicher bis hoher Versorgungsgrad trat auch bei den weiteren Hauptnährelementen Kalzium und Magnesium, sowie (bei der Fichte) Phosphor auf.

Schwermetalle und Halogenide (Fluor, Chlor)

Gemessen wurden Eisen (Fe), Mangan (Mn), Zink (Zn), Nickel (Ni), Kupfer (Cu), Quecksilber (Hg), Blei (Pb), Kadmium (Cd), Chrom (Cr), Arsen (As), Antimon (Sb), Kobalt (Co), Barium (Ba), Vanadium (V), Chlor (Cl) und Fluor (F).

Das Untersuchungsmaterial zeigte höhere Konzentrationen von Fe, Hg, Cr, Pb, V, As (Fichte) und Cd (Pappel) als Vergleichswerte aus emittentenfernen Regionen. Bei einer – theoretischen[4] – Umlegung bestehender Futtermittelgrenzwerte auf die Ergebnisse der vorliegenden Studie wäre jeweils rund ein Fünftel der Pappelblattproben wegen zu hoher Blei- oder Quecksilbergehalte als Alleinfuttermittel ungeeignet, mehr als 40 % schieden wegen überhöhter Kadmiumgehalte aus.

Anders als bei den meisten Hauptnährelementen wiesen ältere Fichtennadeln typischerweise höhere Schwermetallkonzentrationen auf. Dieser Trend erstreckte sich bei einigen Schwermetallen über vier Nadeljahrgänge – ein Hinweis auf die Akkumulation dieser Elemente. In Einzelfällen (Hg, Pb, Cd, V) zeigte sich eine signifikante Konzentrationszunahme innerhalb von nur sieben Wochen.

Der Gehalt bestimmter Elemente (Cd, Co, Mn, Ni) hing stark mit den Pufferfähigkeit des Untergrundes zusammen. Saurere Böden gingen mit höheren Konzentrationen in den Nadeln einher. Da saure Standorte aber in größerer Entfernung vom Industriegelände lagen, wurden bei diesen Elementen auch höhere Durchschnittswerte in industriefernen Lagen als in Industrienähe beobachtet. Der beschriebene Zusammenhang war bei Pappel und Ahorn nur undeutlich, allerdings wuchsen diese Baumarten auf geologisch viel einheitlicherem Untergrund als Fichte.

Erwartungsgemäß zeigten die Baumarten unterschiedlich hohe Elementgehalte. Generell waren Pappelblätter reicher an Mikronähr- bzw. Spurenelementen als Fichtennadeln (Ausnahme: Mn, Sb und Ba). Neben der für die Pappel typischen Zinkakkumulation war auch die Cd- und Co-Anreicherung gegenüber Fichte und Ahorn markant.

---

[3] Stickstoff (N), Schwefel (S), Phosphor (P), Kalium (K), Magnesium (Mg) und Kalzium (Ca)

[4] Dieser Vergleich hat keine praktische Relevanz, da es sich bei Pappelblättern und Fichtennadeln nicht um Futtermittel handelt und die untersuchten Standorte nur tlw. in landwirtschaftlichem Untersuchungsgebiet liegen. In Ermangelung von Schwermetallgrenzwerten für Pappelblätter und Fichtennadeln soll diese Gegenüberstellung lediglich einer groben Einordnung in Bezug auf die mögliche Bedeutung für nachfolgende Pflanzenfresser (z. B. Wildtiere) dienen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Auf und in der Nähe des Industrieareals wurden gehäuft hohe Konzentrationen von Fe, Cr, Mg, Pb, V und As in den Blättern bzw. Nadeln gemessen. Das stimmt räumlich mit dem dortigen Auftreten der höchsten Staubniederschläge des Untersuchungsgebietes (HAGER 2000a, b) überein. Die Blatt-/Nadelspiegel von Fe, Hg, Pb, Cr und V erreichten hier ein Vielfaches des für das Untersuchungsgebiet charakteristischen urbanen Hintergrundniveaus. Vor allem erhöhte Fe- und Pb-Gehalte waren sehr eng aneinander gekoppelt und wurden von gesteigerten Cr-, V- und As-Konzentrationen begleitet. Gesteigerte Hg-Gehalte fanden sich innerhalb einer Zone, die sich in markanter Form entlang der vorherrschenden Windrichtungen ausbreitete und das Industriegelände querte. Die räumliche Verteilung erhöhter Werte und die Zuordenbarkeit der Elemente zu bestimmten Prozessen (Sinterung, Brennstoffeinsatz, Stahllegierung) sind ein sehr starkes Indiz dafür, dass die Eisen- und Stahlproduktion die Hauptquelle der betreffenden Immissionen im Untersuchungsgebiet darstellte. Multivariate statistische Analysen ergaben, dass sich die Gehalte der genannten Elemente gebündelt auf 1–2 Einflussfaktoren zurückführen ließen, deren räumliche Ausprägung wiederum auf einen maßgeblichen Einfluss der Industrie hinwies.

Darüber hinaus identifizierte die multivariate Betrachtung einen weiteren Einflussfaktor, der eng mit den Schwankungen der Cu-, Cl-, und Sb-Gehalte der Fichtennadeln verbunden war. Nicht nur die räumliche Ausprägung des Faktors, sondern auch der bekannte Verkehrsbezug der besagten Elemente legen einen maßgeblichen Einfluss des Straßenverkehrs nahe. Jüngere Untersuchungen zur Kanzerogenität bestimmter Sb-Oxide (MATHIAS 2002) bestätigen frühere Mahnungen (DIETL et al. 1998), den Sb-Emissionen verstärktes Augenmerk zu widmen.

Die pflanzlichen Schwermetallgehalte stimmten nur schwach mit den Staubniederschlagsdaten einer jüngeren Untersuchung (1998–1999; HAGER 2002a, b) überein. Trotz der eingeschränkten zeitlichen Vergleichbarkeit der beiden Studien dürfte sich die räumliche Immissionssituation zwischen den beiden Erhebungen nur geringfügig verändert haben. Unter dieser Voraussetzung dürfte somit das Pflanzenmaterial ein zuverlässigeres Bild der Exposition und Gefährdung von Mensch und Tier geben als Staubniederschlagsmessungen[5].

Erfreulicherweise enthielten die Fichtennadeln deutlich weniger Fluor und Chlor als in den gesetzlichen Grenzwerten vorgeschrieben (BMLF 1984). Damit hat sich die Fluorbelastung im Gebiet seit den 1970er und 80er Jahren wesentlich verringert und sollte somit keine akuten Schäden an Waldbäumen mehr verursachen.

Organische Schadstoffe

An 18 ausgewählten Standorten des Erhebungsnetzes wurden Fichtennadeln des ersten und zweiten Nadeljahrgangs auf die Gehalte an akkumulierenden organischen Schadstoffen (polychlorierte Dibenzodioxine und -furane: PCDD/F, polychlorierte Biphenyle: PCB, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: PAK, Pentachlorphenol: PCP) untersucht. Die Probennahme erfolgte im Bereich des dicht bebauten Stadtgebietes, im Nahbereich des Industrieareals, auf dem der Industrie zugewandten Prallhang des Pfenningberges und im Bereich des Kürnberger Waldes. An sechs dieser Standorte wurden zusätzlich die Nadelkonzentrationen eini-

[5] Die Nahrungsaufnahme ist der vorrangige Expositionspfad für Schwermetalle.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ger leicht flüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe (Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Dibromchlormethan, Bromoform), sowie Trichloressigsäure und Nitrophenole untersucht.

Die Konzentrationen der untersuchten persistenten organischen Schadstoffe (PAK, PCDD/F und PCB) waren deutlich, meist um ein Vielfaches, höher als solche an emittentenfernen Standorten Österreichs. Es ist deswegen von einer im Raum Linz „hausgemachten" Zusatzbelastung mit diesen Substanzen auszugehen. Während für die Schadstoffgruppen PAK und PCDD/F mit einer ständigen Neubeaufschlagung durch Industrie, Verkehr und Hausbrand gerechnet werden muss, erscheint es bei den mittlerweile nicht mehr technisch eingesetzten PCB zusätzlich auch notwendig, eine mögliche Emission aus belasteten Flächen oder bestehenden technischen PCB-Reservoirs näher zu prüfen. Dies v. a. auch deswegen, weil bei der vorliegenden Studie die PCB-Gehalte eine höhere Toxizitätsäquivalenzkonzentration repräsentierten als die PCDD/F. Bemerkenswerterweise wies auch das – mittlerweile in Österreich verbotene – Biozid PCP höhere Konzentrationen im Raum Linz auf als an entlegenen Waldstandorten.

Der erste Nadeljahrgang enthielt fast durchwegs höhere Konzentrationen an PCDD/F, PAK und PCB als die älteren Nadeln – obwohl die genannten Substanzen ja wegen ihrer Persistenz in biologischen Medien akkumulieren. Berücksichtigt man aber die bevorzugte Anreicherung dieser Verbindungen in fettartigen Substanzen, dann kommen etwa jahrgangsspezifische Unterschiede im Cuticulaanteil an der Gesamttrockenmasse als mögliche Ursache in Betracht.

Nachfolgend einzelne Ergebnisse zu den untersuchten Schadstoffgruppen:

Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

Der Gesamtgehalt an PCDD/F betrug mehr als das Fünffache (Median) der an entlegenen Waldstandorten gemessenen Werte (WEISS 2001). Bereits die niedrigsten im Untersuchungsgebiet festgestellten Messwerte lagen über den Höchstwerten der genannten Hintergrundstudie. Das betrifft sowohl den Gesamtgehalt an PCDD/F als auch die Toxizitätsäquivalenzkonzentrationen. Der Absolutgehalt der PCDD/F in den ½-jährigen Fichtennadeln zeigte keinen räumlichen Belastungsschwerpunkt. Die Toxizitätsäquivalentskonzentration war jedoch an einem Standort im Nahbereich der VOEST deutlich erhöht (derselbe Standort fiel auch durch die hohen Gehalte an PAK, PCB und einer Reihe von Schwermetallen auf). Die bedeutende Rolle von Sinteranlagen als PCDD/F-Emissionsquellen ist in der Literatur beschrieben (CIEPLIK et al. 2003).

Im Hinblick auf frühere Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Homologenmuster und Transportdistanz wies der vergleichsweise hohe Anteil niedrig chlorierter Homologen auf eine nahe gelegene Herkunft der PCDD/F-Gehalte in den Fichtennadeln hin. Auch das Verhältnis von Dioxinen zu Furanen, das sich mit zunehmender Entfernung zugunsten der Dioxine verschiebt, entspricht im Fall Linz eher einer nahe gelegenen PCDD/F-Herkunft.

In diese Richtung deuten auch die beobachteten Zusammenhänge der PCDD/F mit dem Nadelgehalt verschiedener Schwermetalle. Für einen Großteil der Standorte waren beim 1. Nadeljahrgang hohe Korrelationen zwischen dem Quecksilbergehalt und den tetrachlorierten Dioxin- sowie fast allen Furanhomologen (Ausnahme OCDF) statistisch absicherbar. Beim 2. Njg. gingen hohe Gehalte einzelner PCDD/F-Ho-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

mologen auch mit hohen Konzentrationen anderer Metalle als Hg einher, z. B. mit Arsen. Die PCDD/F-Summe (ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten) war hoch und statistisch signifikant mit den Nadelgehalten an Arsen, Vanadium, Eisen und Antimon korreliert. Antimon wies nach Quecksilber die meisten Korrelationen mit PCDF-Homologen auf.

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Auch die PCB-Gehalte beliefen sich auf das Fünffache der Werte entlegener Waldstandorte (WEISS 2001), gleichgültig ob die Summe der sechs häufig analysierten PCB, die Summe der dioxinähnlichen PCB, oder deren toxische Äquivalentkonzentration betrachtet wurden. Die Maximalkonzentration im Untersuchungsgebiet betrug sogar ein Zigfaches der an entlegenen Standorten gemessenen Hintergrundwerte.

Die höchsten PCB-Summengehalte wurden an zwei Standorten westlich des Industriegebietes festgestellt. Bei einem dieser Standorte südwestlich des Industriegebietes waren die Werte mit 8,91 ng TE kg^{-1} bereits derart hoch, dass nähere Untersuchungen zur Abklärung und Sanierung der Belastungsursachen unverzichtbar sind. Schon bei einer früheren Studie (WEISS et al. 1992) waren an diesem Ort vergleichsweise höhere PCB-Gehalte im Oberboden festgestellt worden.

Innerhalb des Kongenerenspektrums wurden unterschiedliche regionale Verteilungen beobachtet. Niedrig chlorierte, leichterflüchtige PCB fanden sich verstärkt in Nadeln von randlichen, zumeist höher gelegenen Standorten mit niedrigeren Durchschnittstemperaturen. Die zentraler gelegenen Standorte zeigten dagegen stärkere Konzentrationen hoch chlorierter schwer flüchtiger PCB. Geht man von einem Hauptquellgebiet der PCB aus, dann deutet die Veränderung des Kongenerspektrums in den Fichtennadeln auf einen Zusammenhang zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften und Ausbreitungsdistanz der einzelnen PCB hin.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Schon der Median der Fichtennadelgehalte im Raum Linz betrug rund das Zehnfache desjenigen emittentenferner österreichischer Standorte (WEISS 2001). Besonders zwei Standorte im Nahbereich der VOEST fielen durch ihre selbst für das Untersuchungsgebiet deutlich erhöhten Gehalte auf. Unweit dieser Standorte (deren einer schon früher durch seinen Boden-PAK-Gehalt hervortrat; WEISS et al. 1992), befindet sich eine Kokerei als potenziell starke PAK-Emittentin und mögliche Quelle der Belastungen. Erwartungsgemäß nahmen die PAK-Gehalte nach den Randlagen hin ab.

In zahlreichen Studien wurde versucht, innerhalb des beobachteten PAK-Musters Indikator-PAK für unterschiedliche Quellen zu identifizieren. Auch im Untersuchungsgebiet ermöglichte die Variation des PAK-Musters die Unterscheidung von 2–3 Standortclustern mit deutlich unterschiedlichem Muster. Mehrere der im Linzer Raum vor allem für den Abwindbereich des Industriegebietes nachgewiesenen PAK (JAKLIN et al.1988) traten prominent in den ½-jährigen Nadeln des östlich und nördlich des Industriegeländes gelegenen Standortclusters auf. Darüber hinaus erlaubte der Vergleich des PAK-Musters mit (tlw. widersprüchlichen) Literaturangaben und der räumliche Bezug der Cluster zu vermutlichen Emittenten aber keine

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

schlüssige Zuordnung zwischen PAK-Muster und Quellen. Vielmehr unterschieden sich die Standortcluster nach den Anteilen gasförmig bzw. partikulär verfrachteter PAK-Spezies. Wiederum dürfte also das an die physikalisch-chemischen Eigenschaften geknüpfte Ausbreitungsverhalten der einzelnen Vertreter – wie bei den PCB – wesentlich zu den lokalen Immissionsunterschieden beitragen. Damit übereinstimmend wurde das Muster jener Cluster mit den weitaus höchsten PAK-Gehalten durch schwere, partikulär verfrachtete PAK dominiert.

Besonders bedenklich im Hinblick auf eine Mehrfachbelastung ist die signifikante Korrelation vieler PAK mit dem Quecksilbergehalt, die bei den ½-jährigen Nadeln (nicht bei den älteren Nadeln) beobachtet wurde. Von den übrigen Metallen fiel abermals Antimon auf, das nach Quecksilber am häufigsten mit den verschiedenen PAK-Spezies korrelierte. Die beiden untersuchten Benzfluoranthen-Isomeren waren mit nicht nur mit den Sb- sondern auch mit den Chlorgehalten gekoppelt. Das gemeinsame Auftreten dieser in der Literatur oft mit Kfz-Abgasen in Verbindung gebrachten Isomere mit Sb und Cl spricht für den weiter oben vermuteten Verkehrsbezug von Sb und Cl.

Von den untersuchten PAK wiesen Chrysen und Pyren die meisten signifikanten Korrelationen mit Schwermetallen auf.

Pentachlorphenol (PCP)

Die PCP-Konzentrationen im Raum Linz lagen etwa doppelt so hoch wie an entlegenen Waldstandorten. Da in Österreich der Einsatz von PCP seit 1991 verboten ist, sind Neueinträge nur durch Ferntransport oder als Folge von (Re-)Emissionen aus PCP-hältigen Materialien und belasteten Böden anzunehmen. Der höchste in Linz vorgefundene PCP-Nadelgehalt betrug 1.91 µg kg^{-1} Trockenmasse. Der zugehörige Standort befindet sich am Stadtrand. Bemerkenswert ist das Auftreten erhöhter PCP-Konzentrationen in Industrienähe bzw. im Stadtbereich: die Quellen für diese Gehalte sind nicht bekannt.

Nitrophenole

Verschiedene Nitrophenole wiesen in Linz etwa 4–10 mal so hohe Gehalte (Median) wie emittentenferne Standorte (WEISS 2000b) auf. Vier der sechs Linzer Punkte waren auch im Vergleich zu quellnahen österreichischen Standorten hoch belastet (WEISS et al. 2001): der Maximalwert für die Nitrophenolsumme (250 µg kg^{-1} Frischsubstanz) wurde an einem Standort im Kürnbergerwald gemessen. Damit werden für organische Schadstoffe sehr hohe Nadelgehalte erreicht. Hoch insbesondere deswegen, weil als Hauptursache für Nitrophenole in der Umwelt luftchemische Umwandlungsprozesse von (entsprechend stärker konzentrierten) Vorläufersubstanzen angenommen werden.

Anhand von Musteranalysen aller untersuchten emittentennahen Standorte (WEISS et al. 2001) wurden drei der sechs Linzer Punkte jener Gruppe von Standorten zugeordnet, deren Nitrophenolmuster und Lage auf Verkehrseinfluss schließen lässt. Dieser Gruppe gehörten nahezu alle Standorte an, die höhere Nitrophenolsummen aufwiesen. Weiters waren die zwei Standorte nahe der VOEST aufgrund ihres ähnlichen Musters in einem Cluster vereint.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) und Trichloressigsäure (TCA)

Bei den untersuchten LHKW fielen in Linz im Vergleich zu anderen österreichischen emittentennahen Standorten vor allem hohe Konzentrationen an Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Trichlorethylen auf (WEISS et al. 2001).

Die tier- und pflanzentoxische und daher früher auch als Herbizid eingesetzte Trichloressigsäure (TCA) kann durch die atmosphärische Umwandlung von Vorläufersubstanzen (leicht flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe) entstehen und danach auch fernab von Quellen der Vorläufersubstanzen nachgewiesen werden. Bei den Linzer Proben wurde – wie bei den Nitrophenolen – auch der höchste TCA-Gehalt (7,5 µg kg^{-1} FS) im Gebiet des Kürnberger Waldes festgestellt. Selbst unter Einbezug dieses Extremwertes liegen die TCA-Gehalte der Linzer Nadeln aber durchaus im Bereich der in verschiedenen Studien erhobenen Hintergrundwerte (WEISS 2000b) und (ohne den Extremwert) niedriger als an anderen österreichischen Industriestandorten.

Statistische Analysen der LHKW- und TCA-Muster emittentennaher österreichischer Standorte (WEISS et al. 2001) identifizierten einen Cluster von Standorten, dem fast ausschließlich die und nahezu alle sechs Linzer Standorte angehörten. Kennzeichnend für dieses „Linzer Muster“ sind die vergleichsweise hohen Anteile und Konzentrationen an Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Trichlorethylen sowie die niedrigen TCA-Anteile/Konzentrationen. Chloroform (TCM), als die diese Musterbesonderheit am deutlichsten bestimmende Substanz, wurde an zwei Standorten im unmittelbaren Nahbereich der Linzer Eisen- und Stahlindustrie in höheren Konzentrationen nachgewiesen. Dementsprechend waren hohe TCM-Konzentrationen auch von hohen Eisen- und Bleigehalten in den Nadeln begleitet. Aufgrund der Befunde wurde vermutet, dass spezifische industrielle Emissionen direkt (primäre Emissionen) oder indirekt (sekundäre Bildungsmechanismen) für das Zustandekommen des „Linzer Musters“ und die festgestellte Belastungsverteilung verantwortlich sind.

Phythochelatine und Enzyme

Zwischen der Konzentration organischer Schadstoffe in den Fichtennadeln und der Aktivität der untersuchten Enzyme mit möglicher Entgiftungswirkung bestand in einigen Fällen ein starker Zusammenhang. Besonders bei der Glucosyltransferase (GT) wurden deutliche negative Korrelationen zwischen Enzymaktivität und den Konzentrationen von PAK, PCB, Nitrophenolen und CKW festgestellt. Diese Beobachtungen stimmen mit einer vermuteten enzymatischen Umwandlung der Schadstoffe überein, die Bestätigung eines kausalen Zusammenhanges müsste jedoch im Experiment erfolgen. Gleicher Art, aber schwächer ausgeprägt, war das Zusammenspiel von Glutathion-S-Transferase (GST) und organischen Schadstoffgehalten. Unklar bleibt zudem, ob die Variabilität der Enzymaktivitäten zwischen den Standorten als Reaktion auf unterschiedliche Schadstoffbelastungen zu deuten ist, oder ob die Schadstoffkonzentrationen nur mittelbar (über einen anderen zugrundeliegenden Einflussfaktor) mit der Enzymaktivität variierten. Als weitere Ursachen für die Variation der Enzymaktivitäten kommen nämlich z. B. die Schwermetallgehalte in Frage. So wurde beobachtet, dass die Aktivitäten mit steigenden Nadelkonzentrationen von Arsen, Antimon, Chrom oder Kupfer sinken (hierbei wurde die bemerkenswerte Abnahme des Gesamtproteingehaltes mit steigender Bleikonzentration bereits berücksichtigt). Ebenso muss mit dem möglichen Einfluss anderer abiotischer Stressfaktoren gerechnet werden.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Obgleich die Komplexierung von Schwermetallen durch Phytochelatine als Entgiftungsmechanismus bekannt ist, wurde in der vorliegenden Studie keine nennenswerte Übereinstimmung von Phytochelatin- und Metallgehalten beobachtet.

Nadeloberflächenparameter

An 23 ausgewählten Standorten des Untersuchungsgebietes wurden verschiedene Eigenschaften der Nadeloberfläche erhoben. Dazu zählten die Wachsqualität und die Häufigkeit und Zusammensetzung von Partikelablagerungen auf den Spaltöffnungen. Außerdem wurde die Besiedelung mit Epibionten (Pilze, Algen) untersucht. Die Qualität der Spaltöffnungswachse von Fichtennadeln im Linzer Raum schwankte zwischen eins (unbeeinträchtigt) und drei (mittelstark beeinträchtigt) auf einer fünfteiligen Skala, wobei zwischen Wachsqualität und Nähe zur Industrie kein Zusammenhang bestand. Die dichtesten Partikelablagerungen von Gips (als Indikator für die SO_2-Belastung), Eisen und Aluminiumsilikaten auf den Nadeln fanden sich im Nahbereich der Industrie, wobei Eisenpartikelbelegung und Fe-Gehalt (sowie Pb- und Cr-Konzentrationen) signifikant positiv zusammenhingen. Nadeln mit nachweisbaren Rußpartikeln hatten höhere PAK-Gehalte. Diese Ergebnisse unterstreichen die Tauglichkeit der Nadeloberflächenparameter für die Indikation bestimmter partikelgebundener Schadstoffimmissionen.

Schlussfolgerungen

Blatt- und Nadelproben im Raum Linz wiesen 1996 – oftmals viel – höhere Gehalte an Nährstoffen, Schwermetallen und organischen Schadstoffen als vergleichbares Material emittentenferner Standorte auf. Innerhalb des Untersuchungsgebietes wurden wiederum kleinräumige Verteilungsunterschiede festgestellt, die in den meisten Fällen in räumlichem Zusammenhang mit lokalen anthropogenen Quellen standen. Schadstoffmuster, fallweise auch Quellspezifität lieferten zusätzliche Hinweise auf die Herkunft der Immissionen.

Diese Indizien ließen auf einen maßgeblichen Einfluss der eisen- und stahlverarbeitenden Industrie auf erhöhte Blatt- bzw. Nadelgehalte folgender Substanzen schließen: Fe, Pb, Hg, Cr, Cd, As, V und F, PCDD/F, PCB, PAK. Das unterstreicht die Wichtigkeit emissionsmindernder Maßnahmen im Bereich der Industrie, gerade im Zusammenhang mit der jüngst durchgeführten beträchtlichen Ausweitung der Produktionskapazität.

Weiters wurde in den Fichtennadeln eine stärkere Assoziation von Antimon, Kupfer und Chlor beobachtet, die räumlich und inhaltlich mit Emissionen durch den Straßenverkehr in Einklang steht. Antimon verdient also nicht nur wegen seiner noch unzureichend untersuchten umwelthygienischen Bedeutung, sondern auch als Marker für andere verkehrsbedingte Umweltbelastungen in Zukunft verstärkte Beachtung.

Die Schwefelgehalte im ersten Fichtennadeljahrgang lagen bei zwei Dritteln aller Proben über dem gesetzlichen Grenzwert, allerdings ohne Hinweis auf lokale Emissionsschwerpunkte.

Schließlich konnten an einzelnen Probenstandorten Schadstoffgehalte gemessen werden, die singuläre Extremwerte darstellten. Eine nähere Überprüfung dieser Standorte könnte der Lokalisation und ggf. Sanierung kleinräumig wirksamer Punktquellen dienen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Die Ergebnisse dieser Studie bilden eine umfangreiche Ausgangsbasis zur Abschätzung der Entwicklung der Linzer Umweltsituation und zum quantitativen und qualitativen Vergleich mit anderen urban-industriellen Ballungsräumen. Daneben erlaubte die (weltweit einmalig) hohe Stichprobenanzahl und das enge Punktraster ein beispielhaftes Studium der unterschiedlichen bzw. gemeinsamen Belastungsverteilung der einzelnen Schadstoffe im Umkreis von Quellen und eine Quellenzuordnung. Ein solches Wissen ist von genereller Bedeutung und viele Aspekte sind auf andere Untersuchungsgebiete übertragbar. Demnach ist etwa bezüglich der räumlichen Belastungsausdehnung die Emission von Quecksilber anders (problematischer) zu beurteilen als jene von Blei. Analoges gilt für flüchtige vs. eher partikelgebundene organische Schadstoffe.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

SUMMARY

The present publication describes the environmental situation in the conurbation of Linz (A) in 1996, based on the results of an analysis of leaves and needles from this urban-industrial agglomeration. As the third-largest Austrian city and location of the largest Austrian steelworks (voestalpine Stahl GmbH, in the following: VOEST) as well as several other important enterprises from the chemical and metallurgical sector, Linz is subject to considerable atmospheric emissions. The classification of major areas of the city and the neighbouring municipality Steyregg as "belastet" (= burdened; BMLFUW 2002) illustrates this with regard to airborne particles, which constitute only one facet of the atmospheric enrichment with a multitude of compounds, some of which are highly relevant for human and/or ecosystem health. Increasing public awareness together with official guidelines have given rise to numerous industrial measures to decrease emissions. While these activities have led to a marked improvement of the environmental situation over the years, local emission sources continue to produce their influence on the accumulation of critical substances in different environmental media at the time of the present study.

Increased mercury contents in various crops, for example, were found to be in conspicuous spatial and technical correlation with ore sintering on the steelwork premises. Such conclusive evidence of atmospheric pollutant levels suggested extending the bioindicative approach and establishing an area-wide inventory. Under the initiative of the Oberösterreichische Umweltanwaltschaft and in co-operation with the Umweltbundesamt GmbH, the study presented here was conducted with the active participation of the Austrian Bundesamt und Forschungszentrum für Wald (Federal Office and Research Centre for Forests), the Linzer Amt für Umwelt- und Naturschutz (Bureau of Environmental and Nature Protection Linz), the Bundesanstalt für Agrarbiologie[6] and the Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (Research Centre for Environment and Health). To the authors' knowledge, a study on this scale, both in spatial terms and as far as the spectrum of parameters is concerned, is unique in the urban-industrial environment:

In 1996, leaves or needles were harvested from altogether 236 sample trees (Norway spruce, poplar, maple) within a 320 km^2 rectangular grid with 2 km spacing. In selected areas, grid spacing was taken down to 500 m. Plant material from each site was analysed for nutrients and trace elements (including heavy metals). Organic pollutant contents were quantified for spruce needles from selected sites. Short-term and needle-age dependent variations of the nutrient and (inorganic) pollutant contents were examined. A subsample of spruce needles underwent a microscopic inspection of surface characteristics. To complement the chemical and structural analyses, selected enzyme activities were measured as physiological parameters. With the help of various statistical methods, the following conclusions could be extracted from a wealth of information:

[6] at present: AGES Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, Bereich Landwirtschaft (Betriebsstätte Linz) [Agency for Health and Food Safety]

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Macronutrients

Supply of the six main nutrients[7] was average to rich, compared to tree-specific literature data. The median value of most macronutrients was about one fifth higher than country-wide reference data (STEFAN et al. 1997). Nitrogen and sulphur reached particularly high concentrations in leaves or needles. Two thirds of the spruce samples exceeded the statutory maximum sulfur content of 0,11 % (in dry matter) for ½-year old spruce needles. An average to high nutrient supply was also observed for calcium, magnesium, and (spruce only) phosphorus.

Micronutrients, heavy metals and halogenides (fluorine, chlorine)

The following elements were quantified: iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), nickel (Ni), copper (Cu), mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr), arsenic (As), antimony (Sb), cobalt (Co), barium (Ba), vanadium(V), chlorine (Cl), and fluorine (F).

The studied material showed higher concentrations of Fe, Hg, Cr, Pb, V, As (spruce) und Cd (poplar) than the reference values given for remote regions. When adapting hypothetical[8] thresholds for permissible concentrations in animal nutrition, approx. one fifth of the poplar leaves would have exceeded the lead and mercury limits for green fodder as sole feed), and more than 40 percent would have been unsuitable because of their high cadmium content.

In contrast to most macronutrients, heavy metal concentrations were typically lower in the current than in the previous year's needles. Some heavy metal concentrations continued to increase with needle age during all the four age classes observed – an indication of their accumulative behaviour. Single elements (Hg, Pb, Cd, V) showed significant enrichment in spruce needles over a period of only seven weeks.

The concentration of certain elements – Cd, Co, Mn, and Ni – depended strongly on the (acidic) buffer capacity of the subsoil in that higher concentrations occurred on more acidic soils. Since, geologically, these soils were found at a greater distance from the industrial terrain, spruce needles had higher contents of these elements on the periphery than close to industrial sites. The association between buffer capacity and leaf content was not as clear for poplar and maple. However, these species did not experience comparable contrasts of soil acidity.

As expected, element contents differed between tree species (or genera). Poplar leaves were generally richer in trace elements than spruce needles, except for Mn, Sb, and Ba. Apart from its symptomatic accumulation of zinc, poplar showed also markedly higher levels of Cd and Co.

---

[7] Nitrogen (N), sulphur (S), phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg) and calcium (Ca)

[8] Clearly, this comparison has no practical relevance, as neither poplar leaves nor spruce needles are used as fodder. Also, only parts of the sampling sites were situated in agricultural areas. In the absence of more specific standards, this categorisation shall only give a rough orientation with regard to the possible hazards to herbivores.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Elevated concentrations of Fe, Cr, Mg, Pb, V, and as in leaves or needles cumulated in and around the industrial area, which receives the highest regional dust deposition (HAGER 2000a, b). Leaf and needle levels were several times higher than the urban background concentration determined for the study area. Notably increased Fe and Pb contents were very closely correlated and associated with augmented concentrations of Cr, V, and As. Elevated Hg concentrations were found within a zone spreading markedly along prevailing wind directions and crossing the industrial area. The spatial pattern of increased trace element contents and their likely emission through particular processes (ore sintering, industrial fuelling, alloying techniques) strongly indicate that the steelworks are the main emitter of the respective elements in the study area. Multivariate analyses showed that the above elements' concentrations could be ascribed to 1–2 underlying factors, which in turn exhibited a spatial pattern that suggested a significant industrial influence.

The multivariate approach revealed another influential factor which was tightly correlated with the needle contents of Cu, Cl and Sb. Not only the spatial characteristic of this factor but also the known connection between these elements and vehicle emissions suggest a substantial influence from road traffic. Recent studies (MATHIAS 2002) about the carcinogenicity of certain Sb oxides confirm earlier appeals (DIETL et al. 1998) for observing Sb emissions more closely.

In general, leaf/needle contents of heavy metals corresponded only weakly with dust deposition as measured during an independent survey (HAGER 2002a, b). Although the two studies were conducted in different years (bioindication: 1996, deposition: 1998–99), a significant change in spatial immission patterns between studies is not very probable. Under this assumption, the analysis of plant material might give a more reliable indication of the exposure and risk for humans and animals[9].

Fortunately, the fluorine and chlorine contents of spruce needles were markedly lower than the legal limits (BMLF 1984). Evidently, fluorine concentrations in this region have decreased substantially since the 1970s and 1980s and should therefore cause no further acute damage to forest trees.

Organic pollutants

18 sites of the survey grid were selected for the analysis of spruce needles (of the current and previous year) for bioaccumulating organic pollutants (polychlorinated dibenzodioxins and -furans: PCDD/F, polychlorinated biphenyls: PCB, polycyclic aromatic hydrocarbons: PAH, pentachlorophenol: PCP).

Samples were collected in the city, in the neighbourhood of the industrial sites, on a hillslope facing the industrial area ("Pfenningberg") and in the "Kürnberger Wald" forest. Samples from six of these sites were also analysed for chloroform, 1,1,1-trichlorethane, tetrachlorocarbon, trichloroethylene, perchloroethylene, dibromochloromethane, bromoform), trichloroacetic acid and nitrophenols.

The concentrations of most of the measured persistent organic pollutants (PAH, PCDD/F and PCB) were markedly, often many times higher than those measured in needles from remote Austrian sites. Therefore, a "home-made" load of the said substances has to be assumed for the Linz area. While one has to expect a continuous generation of PAH and PCDD/F, it seems also necessary to examine a

[9] Ingestion of contaminated food being the predominant path for heavy metal exposure.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

possible release of PCBs (which are no longer used) from contaminated land or dated technical equipment. This is particularly important as PCB contents represented a higher concentration of toxicity equivalents than PCDD/F in this study.

Remarkably, the biocide PCP – banned in Austria by the time this study was conducted – reached higher concentrations in Linz than at remote forest sites.

The first needle age class (6 months) showed almost consistently higher concentrations of PCDD/F, PAK and PCB than the older (18 months) needles – in spite of the usual accumulation of these substances in biological media. If the preferential accumulation in fatlike matrices is considered however, age-dependent differences in the cuticle mass per dry weight might explain part of this observation.

Important results are listed with the relevant pollutant class in the following:

Polychlorinated dibenzodioxins und -furans (PCDD/F)

The median value of the total PCDD/F content was five times higher than that of remote forest areas (WEISS 2002). The lowest values determined in the study area were already higher than the maximum values of the cited survey of background areas. This applies to both total PCDD/F content and the sum of toxicity equivalents. Absolute PCDD/F data of ½-year old spruce needles showed no pronounced spatial agglomeration. Total toxicity equivalents, however, were markedly elevated at one site close to the steelworks (the same site also had conspicuously high needle contents of PAH, PCB and several heavy metals). The important role of sintering plants as PCDD/F emitters has been described in the literature.

According to earlier studies on the association between homologue profile and transport distance, the comparatively large fraction of less chlorinated homologues in the needles indicated a close source of PCDD/F. Similarly, the dioxin/furan ratio which changes with increasing distances towards a higher proportion of dioxins, indicates a closer source of PCDD/F in the investigated Linz area.

The observed associations between needle concentrations of PCDD/F and certain heavy metals are heading in the same direction. For a majority of the investigated sites, correlations between the mercury content of ½-year old needles and tetrachlorinated dioxins or almost all furan homologues (except OCDF) were statistically significant. In the older needles (1½-year old), elevated concentrations of single PCDD/F homologues were also significantly correlated with other metals, like e.g. arsenic. Toxicity equivalents of total PCDD/F concentration were strongly and significantly correlated with needle contents of arsenic, vanadium, iron and antimony. Antimony in turn showed the second-most significant correlations with PCDF homologues.

Polychlorinated biphenyls (PCB)

PCB contents in spruce needles were also five times higher than those of remote forest sites (WEISS 2001), no matter whether the sum of six frequently analysed PCBs[10], the sum of dioxin-like PCBs or their toxic equivalents were considered. The maximum concentration observed during this study was even many times higher than the background values from remote locations.

[10] those six congeners recommended by VDLUFA for routine analysis

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

The highest PCB sums were detected west of the industrial area. One of these sites showed an extreme needle concentration of 8.91 ng TE kg^{-1} dry matter, which makes a closer investigation inevitable to identify and remediate the pollution source. Relatively high topsoil PCB concentrations had already been detected on this site in an earlier study (WEISS et al. 1992).

The PCB congener spectrum displayed regional differences. Lowly chlorinated, more volatile PCBs were predominantly found in needles of the more peripheral and elevated locations with lower average temperatures. In contrast, the more central sites showed greater fractions of highly chlorinated, less volatile PCBs. Assuming the area to be a PCB source, the regional shift of the congener spectrum indicates a link between the physico-chemical properties of PCBs and their spatial propagation.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)

Already the median PAH needle content in the Linz area was ten times higher than that determined for remote Austrian sites (WEISS 2001). Two sites close to the VOEST industrial terrain showed particularly high concentrations, even when compared to the study region's elevated levels. A coking plant not far from these two locations (one of which had already displayed conspicuously high PAH concentrations in the soil before (WEISS et al. 1992)) is a strong potential PAH emitter and a possible source for these loads. As expected, PAH levels dropped towards the peripheral locations.

Numerous attempts have been made to identify characteristic indicator PAHs for different sources. Varying PAH profiles allowed a distinction between 2–3 site clusters of differing profiles in this study as well. Several airborne PAHs which dominated downwind of the industrial area in an earlier study (JAKLIN et al. 1988) also characterized the needle PAH profile of the cluster east and north of the industrial site. Otherwise, however, comparisons between PAH profiles, (sometimes contradictory) source specifications from the literature and the spatial association between clusters and potential emitters did not permit linking PAH profiles consistently with particular sources.

As observed for PCBs, different physico-chemical properties and, hence, varying air transport behaviour can be assumed to modify local PAH concentrations substantially. Accordingly, the PAH profile of those site clusters with the highest absolute PAH loads was dominated by heavy particulate PAHs.

In terms of multifactorial pollution, the significant correlation between the concentrations of numerous PAHs and mercury in ½-year old needles is of special concern. Second to mercury, antimony again showed most and highest correlations to various PAHs.

Both measured isomers of benzofluoroanthene were not only associated with Sb but also with chlorine contents. The combined occurrence of these isomers (frequently ascribed to vehicle exhaust in the literature) with Sb and Cl supports the assumption of an association of the latter with road traffic, as suggested above.

Chrysene and pyrene were the PAHs with the most significant metal correlations.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Pentachlorophenol (PCP)

PCP concentrations in Linz were about twice as high as on remote forest sites. As PCP use has been banned in Austria since 1991, new inputs are most likely attributable to either long range transport or (re)emissions from PCP-containing materials and contaminated soil. A maximum of 1.91 µg kg^{-1} dry matter was detected on a suburban site. The incidence of elevated PCP concentrations near the industrial area and in the city is remarkable: the corresponding sources could not be identified.

Nitrophenols

The content of single nitrophenols reached 4–10 times the level measured at remote forest sites (WEISS 2000b). Four out of six sites had markedly elevated nitrophenol contents even when compared to data from other Austrian locations in the vicinity of emitters (WEISS et al. 2001): a maximum of total nitrophenol content (250 µg kg^{-1} fresh weight) was measured on a site in the "Kürnberger Wald" (woodland on the western periphery of Linz). These are rather high values for organic pollutants, especially since nitrophenols in the environment are assumed to be secondary pollutants, derived from airborne precursor substances.

Based on the analysis of nitrophenol patterns in needles close to emission sources (WEISS et al. 2001), three of the six Linz sites belong to a group which is subject to the influence of road traffic – judging from the nitrophenol pattern and location. This group included nearly all sites with increased nitrophenol contents. Two sites near the VOEST industrial area had a similar pattern which sharply contrasted that of the numerous other Austrian sites mentioned before.

Volatile halogenated hydrocarbons and trichloroacetic acid (TCA)

Needles from Linz showed remarkably high concentrations of chloroform, tetrachlorocarbon and trichloroethylene, compared to other Austrian sites in the vicinity of emission sources (WEISS et al. 2001). TCA, a substance toxic to animals and plants and thus formerly used as a herbicide can be formed through atmospheric transformation of precursor substances (volatile chlorinated hydrocarbons). It can be found far away from the sources of these precursors. The maximum value (7,5 µg kg^{-1} fresh weight) of the Linz samples was found in the "Kürnberger Wald" forest area (similar to the maximal nitrophenol sum, see above).

However, TCA contents of needles from Linz were well within the range of background TCA concentrations (WEISS 2000b). Apart from one extreme value, TCA concentrations were even lower than those close to other Austrian industrial sites.

Statistical analyses of the pollutant patterns (volatile halogenated hydrocarbons and TCA) of needles from Austrian sites near emission sources (WEISS et al. 2001) identified a cluster of sites which consisted almost exclusively of, and contained nearly all Linz sites. Comparably high fractions (and absolute concentrations) of chloroform, tetrachlorocarbon and trichloroethylene together with low amounts of TCA are characteristic of the "Linz pattern". A high chloroform content was most characteristic of this pattern. Increased chloroform (TCM) concentrations were measured at two sites in the immediate neighbourhood of the Linz iron- and steelworks. Accordingly, high TCM values were associated with high contents of iron

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

and lead. From this it was concluded that specific industrial emissions are responsible for the chemical and spatial characteristics of the “Linz pattern”, either directly (primary emissions) or indirectly (through chemical conversion of primary emissions).

Phytochelatins and enzymes

A strong association between the concentration of organic pollutants and potentially detoxifying enzyme activities was found in several cases. Especially when examining glucosyl-transferase (GT), pronounced negative correlations between enzyme activity and the needle contents of PAHs, PCBs, nitrophenols, and halogenated carbohydrates were detected. These observations support the assumption of a metabolisation of pollutants in the needle, although there has been no experimental proof to confirm a causal relationship in this study.

Of a similar kind, though less pronounced, was the interaction observed between glutathion-S-transferase and organic pollutant concentrations. It also remains unclear whether the site-dependent variability of enzyme activities should be interpreted as a response to different pollutant loads – or if the parallel variation of pollutant concentrations and enzyme activities are influenced by a common underlying factor: heavy metal concentrations, for instance, might be another factor in the variation of enzyme activities. Activities were found to decrease with rising needle concentrations of arsenic, antimony, chromium or copper (even when accounting for the remarkable drop in the total protein content with increasing lead concentrations). An influence of other abiotic stressors has to be considered as well.

Despite the known detoxification of heavy metals through complexation with phytochelatins, the correlation between metal and phytochelatin concentrations was negligible in this study.

Needle surface parameters

Needles from 23 selected sites within the study area were screened for various surface characteristics. Among these were wax quality, abundance and the chemical consistence of epistomatal particular deposits, and the population of epibionts (fungi, algae).

The quality of epicuticular waxes varied between I (unimpaired) and III (intermediate) on a scale of five, while there was no correspondence between wax quality and distance to the industrial area. The highest particle loads of gypsum (as an indicator for SO_2 concentrations), iron and aluminium silicates occurred were found near the industrial sites, with a significantly positive correlation between iron particle density and needle iron (and Pb and Cr) contents.

Needles with detectable soot deposits had higher PAH contents. These results underline the suitability of needle surface parameters for the indication of certain particulate pollutant levels.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Conclusions

In 1996, leaf and needle samples from Linz contained – often much – higher levels of nutrients, (heavy) metals and organic pollutants than comparable samples from remote forest sites. Differences on a (smaller) spatial scale were also detected within the study region. Most of these differences were related to local anthropogenic emissions. Pollutant patterns, and the specificity some pollutant sources, provided further hints for the identification of emission sources.

The gathered evidence suggests a significant influence of the iron and steel industries on the leaf/needle contents of the following substances: Fe, Pb, Hg, Cr, Cd, As, V and F, PCDD/F, PCB, PAH. This underlines the importance of taking emission-reducing measures in the industrial sector – all the more so given the scheduled (2005–10) increase in production capacities.

Moreover, the collective increase of antimony, copper and chlorine in spruce needles was spatially and technically consistent with emissions from road traffic. Antimony will thus have to receive more attention in future, not only because of its as yet insufficiently investigated environmental risk but also as a marker for other traffic-borne pollution.

The sulphur content of the current year's needles exceeded the legal limit in two thirds of the samples, but gave no further indication of local emission hotspots.

Finally, some sample sites displayed singular extreme pollutant levels. A closer examination of such sites might allow the identification and, if necessary, remediation of short-range emission sources.

The results of this study provide a sound basis for the assessment of environmental trends in the Linz area, and for quantitative and qualitative comparisons with other urban-industrial agglomerations. Besides, the large sample size and the narrow sampling grid permitted an exemplary investigation of pollution gradients and source specificity around different emission sources. Such knowledge is of general importance, and many aspects can be applied to other study regions. For example, mercury emissions have to be judged differently (i.e. considered more problematic) than lead emissions with regard to their spatial propagation. The same applies to volatile as opposed to particulate organic pollutants.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG 3

Hauptnährelemente 4

Schwermetalle und Halogenide (Fluor, Chlor) 4

Organische Schadstoffe 5

Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) 6

Polychlorierte Biphenyle (PCB) 7

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 7

Pentachlorphenol (PCP) 8

Nitrophenole 8

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) und Trichloressigsäure (TCA) 9

Phythochelatine und Enzyme 9

Nadeloberflächenparameter 10

Schlussfolgerungen 10

SUMMARY 12

Macronutrients 13

Micronutrients, heavy metals and halogenides (fluorine, chlorine) 13

Organic pollutants 14

Polychlorinated dibenzodioxins und -furans (PCDD/F) 15

Polychlorinated biphenyls (PCB) 15

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) 16

Pentachlorophenol (PCP) 17

Nitrophenols 17

Volatile halogenated hydrocarbons and trichloroacetic acid (TCA) 17

Phytochelatins and enzymes 18

Needle surface parameters 18

Conclusions 19

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 27

Teil A: Nährelemente, Schwermetalle und Halogene 31

1 EINLEITUNG 31

Zielsetzung 31

1.1 Vorgeschichte 32

1.2 Konzept 32

1 EINLEITUNG 35

2 METHODIK 36

2.1 Datenerhebung 36

2.1.1 Festlegung der Probennahmepunkte 36

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.1.2 Zum Einfluss des Probennahmerasters auf die Identifikation belasteter Gebiete 37
2.1.3 Aktives Biomonitoring mit Weidelgras 38
2.1.4 Erhebung standortbezogener Daten 39
2.1.5 Pflanzenmaterial 39
2.1.6 Probennahme 40
2.1.7 Probenaufbereitung 40
2.2 Analytik 41
2.2.1 Nährstoffe und Halogene 41
2.2.2 Schwermetalle 41
2.3 Datenauswertung 42
2.3.1 Berücksichtigung von unter der Bestimmungsgrenze liegenden Messdaten 42
2.3.2 Einfluss des Untergrundes auf die Nährelement- und Schwermetallkonzentrationen 42
2.3.3 Abhängigkeit der Nährelement- und Schwermetallgehalte vom Nadeljahrgang der Fichte 43
2.3.4 Zeitliche Veränderung des Schwermetallgehaltes von Fichtennadeln 43
2.3.5 Klassifizierung der Nährelement-, Halogen- und Schwermetallgehalte 45
2.3.6 Bivariate Korrelationen der Nadel- bzw. Blattgehalte 46
2.3.7 Korrelation zwischen Schwermetallgehalten im Boden und in der Pflanze 47
2.3.8 Multivariate Auswertung 47

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 54
3.1 Räumliche Verteilungsmuster der Blatt- bzw. Nadelgehalte im Untersuchungsgebiet 54
3.1.1 Hauptnährelemente 54
3.1.2 Schwermetalle und Halogene 74
3.2 Zeitliche Veränderung des Schwermetallgehaltes 125
3.3 Unterschiede zwischen den Nadeljahrgängen 126
3.3.1 Vergleich der räumlichen Belastungssituation anhand erstem und zweitem Nadeljahrgang 128
3.3.2 Veränderung der Elementgehalte über die Nadeljahrgänge 129
3.4 Ergebnisse aus weiterführenden Untersuchungen zum Verkehrseinfluss mittels aktivem Biomonitoring (Leonfelderstraße) 133
3.5 Einfluss des Untergrundes auf die Nährelement- und Schwermetallkonzentrationen in Fichtennadeln 135
3.5.1 Einfluss der Pufferfähigkeit 135
3.5.2 Einfluss der Sorptionsfähigkeit 137
3.6 Auffällige Einzelstandorte 138
3.7 Beziehungen zwischen den Elementgehalten 140
3.7.1 Ableitung von Einflussfaktoren für die Schwermetallgehalte bei Fichte und Pappel 141
3.7.2 Baumartenübergreifende Ableitung von Einflussfaktoren 151
3.7.3 Zusammenfassung zur multivariaten Betrachtung 158

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.8 Zusammenhang zwischen Schwerelementgehalten in der Pflanze und im Boden 159
3.9 Vergleich der Nadel- und Blattgehalte mit Bergerhoff-Depositionsmessungen 161
3.10 Diskussion 164
3.10.1 Hauptnährstoffgehalte im Raum Linz 165
3.10.2 Schwermetall-, Chlor- und Fluorgehalte im Raum Linz 166
3.10.3 Schadstoffgehalte in Relation zu Grenz-, Richt und Literaturwerten 168
3.10.4 Zuordnung der Pflanzengehalte zu anthropogenen und natürlichen Quellen 170
3.10.5 Auffällige Einzelstandorte 172

4 KURZZUSAMMENFASSUNG 173

Teil B: Organische Schadstoffe 175

1 EINLEITUNG 175

2 METHODIK 177
2.1 Standorte 177
2.2 Analyse 177
2.2.1 Polychlorierte Dibenzo(para)dioxine (PCDD) und Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) 177
2.2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 178
2.2.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 179
2.2.4 Pentachlorphenol (PCP) 179
2.2.5 Nitrophenole 179
2.2.6 Flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und Trichloressigsäure 180
2.3 Verteilungskarten der organischen Schadstoffgehalte 180

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 181
3.1 Übersicht über die Schadstoffgehalte 181
3.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe 183
3.2.1 Nadelgehalte 183
3.2.2 Verteilung im Untersuchungsgebiet 185
3.2.3 Jahrgangsunterschiede 186
3.2.4 Musteranalysen und multivariate Untersuchungen 189
3.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 203
3.3.1 Nadelgehalte 203
3.3.2 Verteilung im Untersuchungsgebiet 206
3.3.3 Jahrgangsunterschiede 208
3.3.4 Musteranalysen und multivariate Untersuchung 209
3.4 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) 221
3.4.1 Nadelgehalte 221
3.4.2 Verteilung im Untersuchungsgebiet 223
3.4.3 Jahrgangsunterschiede 223
3.4.4 Musteranalysen und multivariate Analysen 225

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.5 Gesamttoxizitätsgehalte 235
3.6 Pentachlorphenol 237
3.7 Nitrophenole 238
3.8 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) und Trichloressigsäure (TCA) 239
3.9 Zusammenhänge zwischen den organischen Schadstoffen 242
3.10 Zusammenhang anorganischer und organischer (Schad-) stoffgehalte 243
3.10.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 243
3.10.2 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) 248
3.10.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 249
3.10.4 Pentachlorphenol 252
3.10.5 Nitrophenole 252
3.10.6 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) und Trichloressigsäure (TCA) 253

4 KURZZUSAMMENFASSUNG 255
4.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe 255
4.2 Polychlorierte Biphenyle 256
4.3 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane 257
4.4 Pentachlorphenol 258
4.5 Nitrophenole 258
4.6 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und Trichloressigsäure 259

Teil C: Phytochelatine und enzymatische Reaktionen in den Nadeln ausgesuchter Standorte 260

1 EINLEITUNG 260

2 METHODIK 261
2.1 Glutathion S-Transferasen (GST), o-Glucosyltransferasen (GT) und Gesamtprotein 261
2.2 Phytochelatin-2 261

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 263
3.1 Phytochelatine 263
3.2 Enzyme 264
3.2.1 Verteilung und Wertebereiche 265
3.2.2 Enzymaktivitäten und organische Schadstoffe 268

4 KURZZUSAMMENFASSUNG 276
4.1 Phytochelatine 276
4.2 Entgiftungsenzyme 276

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Teil D: Oberflächenparameter 279

1 EINLEITUNG 279

2 METHODIK 280

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 281

3.1 Staubbelegung 281

3.2 Wachsqualität 281

3.3 Gipskristalle 284

3.4 Eisenoxidpartikel 286

3.5 Aluminiumsilikatpartikel 287

3.6 Rußpartikel und PAK 287

4 KURZZUSAMMENFASSUNG 289

1 KORRELATIONSTABELLEN 308

1.1 Korrelationen zwischen Nährelementen und Schwermetallen 308

1.2 Korrelationen zwischen den Gehalten organischer Schadstoffe 311

1.2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 311

1.2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 313

1.2.3 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) 315

1.2.4 Korrelationen zwischen verschiedenen organischen Schadstoffklassen 316

1.3 Korrelationen zwischen organischen Schadstoffen, Schwermetallen und Nährelementen 317

1.3.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 317

1.3.2 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) 319

1.3.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 321

1.3.4 Nitrophenole 323

1.3.5 Chlorierte Kohlenwasserstoffe 324

1.4 Korrelationen zwischen Enzymaktivitäten und Schwermetall-/Nährelementgehalten 325

1.5 Korrelationen zwischen Enzymaktivitäten und organischen Schadstoffen 326

1.5.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 326

1.5.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 327

1.5.3 Nitrophenole 329

1.5.4 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und Trichloressigsäure 329

2 BILDUNG VON STANDORTCLUSTERN AUS DEN SCHADSTOFFMUSTERN 331

2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 331

2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 332

2.3 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) 333

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UND TOXIKOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN AUSGEWÄHLTER SCHADSTOFFKLASSEN 334

3.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 334

3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB) 335

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

2,3,7,8-TCDD/F .. Summe tetrachlorierter PCDD/F mit Chloratomen an 2-, 3,- 7,- und 8-Position

2,3,7,8-TCDD ..... Tetrachlordibenzo(p)dioxin mit Chloratomen an 2-, 3,- 7,- und 8-Position („Seveso-Dioxin“)

2,4-DNP 2,4-Dinitrophenol

2-NP 2-Nitrophenol

3-M-2-NP..... 3-Methyl-2-Nitrophenol

3-M-4-NP..... 3-Methyl-4-Nitrophenol

4-M-2,6-NP..... 4-Methyl-2,6-Dinitrophenol

4-M-2-NP..... 4-Methyl-2-Nitrophenol

6-M-2,4-NP..... 6-Methyl-2,4-Dinitrophenol

ANA..... Acenaphthen

ANT..... Anthracen

ANY..... Acenaphthylen

BAA..... Benz(a)anthrazen

BAP..... Benz(a)pyren

BBF ..... Benzo(b)fluoranthen

BEP..... Benz(e)pyren

BGHIP..... Benzo(g,h,i)perylen

BKF ..... Benzo(k)fluoranthen

CHRYS..... Chrysen

CKW..... chlorierte Kohlenwasserstoffe

COR ..... Coronen

DBAHA..... Dibenzo(a,h)anthracen

DBCM ..... Dibromochlormethan

DSEB ..... Dinoseb (ein Dinitrophenol-Herbizid)

EPA..... Environmental Protection Agency, US-amerikanische Umweltschutzbehörde

EPA-PAK..... von der → EPA als besonders bedenkliche priority pollutants eingestufte → PAK

F1..... 1. Nadeljahrgang Fichte, ½-jährige Fichtennadeln

F2..... 2. Nadeljahrgang Fichte, 1½-jährige Fichtennadeln

FLA ..... Fluoranthen

FLU ..... Fluoren

FS ..... Frischsubstanz

GST..... Glutathion-S-Transferase

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

GT ..... Glucosyltransferase

IND ..... Indeno(1,2,3-c,d)pyren

ITEQ..... toxische Äquivalente laut Nato-CCMS (1988)

KAK..... Kationenaustauschkapazität

k_c ..... Konstante der Abbaurate für den PAK-Abbau ohne direkte Sonneneinstrahlung

K_{OA} ..... Oktanol-Luft-Partitionskoeffizient (octanol-air partition coefficient)

K_{OW}..... Oktanol-Wasser-Partitionskoeffizient

LHKW..... leicht flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe = CKW ohne TCA

m ..... Mittelwert

Max ..... Stichprobenmaximum

Min ..... Stichprobenminimum

n.n. ..... nicht nachweisbar (Wert unter der methodischen Nachweisgrenze)

n ..... Stichprobenumfang

Njg..... Nadeljahrgang

PAK..... polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PCB..... polychlorierte Biphenyle

PCB 6..... sechs von der → VDLUFA für die Routineanalytik empfohlene → PCB

PCB-TE ..... dioxinähnliche → PCB (können über den gleichen Rezeptor toxisch wirken wie → 2,3,7,8-TCDD)

PCP..... Pentachlorphenol

PHEN ..... Phenanthren

p_L..... Dampfdruck der flüssigen Substanz

p_S ..... Dampfdruck der festen Substanz

PYR..... Pyren

s ..... Standardabweichung der Grundgesamtheit

TCA..... trichloro-acetic acid (Trichloressigsäure)

TCDD, PeCDD, HxCDD, HpCDD, OCDD … Summe Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Oktochlordibenzo(para)dioxin(e)

TCDF, PeCDF, HxCDF, HpCDF, OCDF … Summe Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Oktochlordibenzofuran(e)

TCE..... 1,1,1-Trichlorethan

TCM ..... Trichlormethan (Chloroform)

TE ..... toxische Äquivalente (toxic equivalents) zu → 2,3,7,8-TCDD (→ WHO: van den BERG et al. 1998)

TEF..... toxic equivalency factor: substanzspezifischer Toxizitätsfaktor zur Ermittlung der → TE

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

TE_{Fische} ..... toxische Äquivalente für Fische

$TE_{Säuger}$ ..... toxische Äquivalente für Mensch/Säugetiere

$TE_{Vögel}$ ..... toxische Äquivalente für Vögel

TETRA ..... Tetrachlormethan

TRI ..... Trichlorethylen

TS ..... Trockensubstanz

UH ..... urbaner Hintergrund

VDLUFA ..... Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

VOEST ..... voestalpine Stahl GmbH

WBS ..... Waldschadensbeobachtungssystem

WHO ..... World Health Organisation, Weltgesundheitsorganisation

Σ NP ..... Summe der analysierten Nitrophenole

Σ PCDD/F ..... Summe von → PCDD und → PCDF

Σ PCDD ..... Summe polychlorierter (d.h. mindestens vier Chlorsubstituenten) Dibenzo(para)dioxine

Σ PCDF ..... Summe polychlorierter (d.h. mindestens vier Chlorsubstituenten) Dibenzofurane

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1 EINLEITUNG

Zielsetzung

Die oberösterreichische Stadt Linz unterliegt als industrieller und urbaner Ballungsraum stark dem Einfluss von Schadstoffimmissionen. Die Belastung mit „klassischen" luftverunreinigenden Stoffen[11] ist durch zahlreiche Untersuchungen gut dokumentiert. Einschlägige Berichte liegen bereits aus den 1950er Jahren vor (WEISS et al. 1992). Bei mehreren dieser Arbeiten wurde der Zustand lebender Organismen als Bioindikatoren untersucht (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1979, 1989, HOISLBAUER 1982, BUNDESANSTALT F. AGRARBIOLOGIE 1994, ÖHLINGER 2000). Die Ergebnisse bildeten wiederholt die Grundlage für erfolgreiche Sanierungsmaßnahmen (MAGISTRAT LINZ 1997). Gegenüber den klassischen Luftschadstoffen ist die Belastung mit anderen Substanzen nur lückenhaft belegt. Zwar hatte eine Reihe von Studien spezifische Schwermetallbelastungen, insbesondere mit Quecksilber, aufgezeigt. Solche Erhebungen umfassten in der Regel aber nur wenige Messpunkte an vermuteten Immissionsschwerpunkten. Das verhinderte sowohl die klare räumliche Abgrenzung der Immissionen als auch die eindeutige Zuordnung zu Verursachern.

Von der Oberösterreichischen Umweltanwaltschaft wurde daher das **Bioindikationsprogramm Linz 1996** initiiert. Unter der Koordination der Umweltanwaltschaft startete in enger Kooperation mit verschiedenen Institutionen auf Gemeinde-, Landes- und Bundesebene[12] im Herbst 1996 eine der bislang umfangreichsten Bioindikationsuntersuchungen eines urban-industriellen Raumes. Ursprüngliches Ziel des Programmes war die Abklärung der Belastung im Großraum Linz mit Schwermetallen, Schwefel, Fluor und Chlor. Die Palette der untersuchten Substanzen wurde aber an ausgewählten Standorten um eine Auswahl wichtiger organischer Schadstoffe erweitert. Zusätzlich zum chemisch-analytischen Ansatz wurden mikrostrukturelle Eigenschaften von Fichtennadeln (Kutikuladegradation, Besiedelung mit Epibionten, Metall- und Rußablagerungen) erhoben. Ergänzend wurden Stoffwechselparameter gemessen, die im Zusammenhang mit der Entgiftung von Schwermetallen (Phytochelatine) oder organischen Verbindungen (Glutathion-S-Transferase, Glucosyltransferase) in der Pflanze stehen.

Der bis dahin einmalige, außerordentliche räumliche und inhaltliche Umfang der Bioindikationsstudie Linz 1996 sollte eine möglichst umfassende Beschreibung der Belastungssituation im Raum Linz gewährleisten und unter anderem die Entwicklung gezielter Vermeidungs- und Sanierungsmaßnahmen unterstützen. Darüber hinaus sollte die Studie zu einem besseren Verständnis des meist komplexen Zusammenspiels unterschiedlicher Belastungsfaktoren in Ballungsräumen führen und letztlich als wertvolle Ausgangsbasis für die Konzeption zukünftiger Programme dienen.

[11] Staub, Stickoxide, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoff, Ozon.

[12] Amt für Natur- und Umweltschutz der Stadt Linz; verschiedene Einrichtungen des Amtes der OÖ Landesregierung (v. a. Abt. Forstdienst und Luftreinhaltung); Bundesamt und Forschungszentrum Wald (ehem. Forstliche Bundesversuchsanstalt); Umweltbundesamt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.1 Vorgeschichte

Die „Bioindikationsuntersuchung Linz 1996“ ist die Erweiterung kleinerer Programme, die sich in den Vorjahren auf die Stadtgemeinde Steyregg konzentriert hatten (siehe Tabelle 1). Dort wurden teilweise wesentlich erhöhte Gehalte einzelner Schwermetalle gefunden, so dass eine Abklärung der Belastungssituation für den Großraum Linz notwendig erschien.

Tabelle 1: Vorgeschichte der Bioindikationsuntersuchung Linz 1996.

vor 1991	Aktives Biomonitoring an einigen Standorten durch das Bundesamt für Agrarbiologie Linz zeigt örtlich erhöhte Schwermetall- und Fluoridbelastungen der Vegetation (ÖHLINGER & DÖBERL 1991, 1992).
1991	Anrufung der OÖ Umweltanwaltschaft durch die Stadtgemeinde Steyregg. Erste Futterpflanzenkontrollen (in Ergänzung zu den Voruntersuchungen) belegen wiederum örtlich erhöhte Gehalte an ausgewählten Schwermetallen und Fluorid.
1992–1993	Intensive Studien über die Schwermetall-, Fluorid- und PAK-Belastung im Gemeindegebiet Steyregg durch die Bundesanstalt für Agrarbiologie Linz (teilweise im Auftrag der Gemeinde Steyregg und der OÖ Umweltanwaltschaft): Im aktiven Biomonitoring (Graskulturen) der Bundesanstalt für Agrarbiologie Linz zeigen sich an einzelnen Messstellen wesentlich erhöhte Fluorid-, PAK- und Quecksilberwerte. In Wiesengras werden teilweise (gegenüber der „Hintergrundbelastung“) stark erhöhte Quecksilberwerte gefunden, ebenso in Maisblättern (ÖHLINGER 1994, 1996).
1994	Untersuchungen von Futterpflanzen (Mais) im Gemeindegebiet von Steyregg zeigen mit der Nähe zur Linzer Großindustrie zunehmende Quecksilbergehalte. Aus tierärztlicher Sicht liegt jedoch keine akute Gefährdung landwirtschaftlicher Nutztiere vor (SCHUH 1994, zit. in WIMMER 1994).
1995	Intensive Beobachtung der Quecksilberbelastung im Steyregger Gemeindegebiet. Die räumliche Abhängigkeit der Belastung von der Linzer Großindustrie bleibt, die Absolutwerte liegen (bei Maisblättern) etwas niedriger als im Vorjahr (ÖHLINGER 2000). Quecksilberuntersuchungen an Laubbäumen (Pappeln) in der Gemeinde Steyregg zeigen hohe lokale Belastungswerte auf der der Voest-Alpine gegenüberliegenden Donauuferseite. Das aktive Biomonitoring mit Graskulturen an insgesamt sechs Messstationen ergibt für Quecksilber stationäre Gehalte (1992–95), mit Ausnahme der Messstationen „Kleingärten“ und „Spandelberg“. Die letzteren zwei Stationen zeigen (bei höherer Absolutbelastung) in diesem Zeitraum einen abnehmenden Trend, der mit den reduzierten Emissionen der Sinteranlage der VA-Stahl übereinstimmt. Im Zeitraum 1995–97 steigen die Werte der beiden Stationen wieder stark an, um 1998 auf das Niveau von 1995 zurückzufallen (ÖHLINGER 2000). Sinkende Quecksilberwerte werden auch an Obstbaumblättern gemessen.

1.2 Konzept

Diese Bioindikationsuntersuchung wurde ursprünglich zur flächendeckenden Abklärung der Belastungssituation mit „Leitschadstoffen“ (v. a. die in den Voruntersuchungen regelmäßig auffälligen Schwermetalle Quecksilber und Blei) konzipiert. Dies sollte zum einen den Nachweis und die Ausweisung immissionsbeeinflusster Bereiche, zum anderen die Ermittlung von Verursachern ermöglichen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Der aus dieser Zielsetzung zu erwartende hohe Basisaufwand für Probengewinnung, -vorbereitung und -manipulation legte es nahe, eine ganze Anzahl verhältnismäßig rasch durchzuführender Analysen in die Erhebung zu integrieren. Dementsprechend wurde das Spektrum der untersuchten Parameter auf insgesamt 13 Metalle, Schwefel, Fluorid, Chlorid und sämtliche Pflanzennährstoffe erweitert. Damit sollte nicht nur eine umfassendere Belastungsabklärung sondern auch die Identifikation verursacherspezifischer Belastungsmuster ermöglicht werden.

Unter diesem Blickwinkel und für eine wechselseitige Informationsverdichtung wurde, wie eingangs erwähnt, die Palette der zu messenden Substanzen an ausgewählten Standorten auf akkumulierende sowie flüchtige organische Schadstoffe erweitert. Zudem wurden bei Fichtennadeln bestimmte Enzymreaktionen (als „Stressparameter“) und Eigenschaften der Nadeloberfläche untersucht.

Große Bioindikationsuntersuchungen werden relativ selten durchgeführt – die vorliegende Studie hatte in dieser Hinsicht sicherlich den Charakter eines „Pilotprojektes“. Somit war neben der eigentlichen Belastungsabklärung auch noch die Beantwortung einer Reihe methodischer Fragen Gegenstand der Untersuchung. Zu diesen offenen Fragen zählten vor allem die Eignung der untersuchten Analysenparameter für die Luftschadstoff-Bioindikation und der Einfluss eventueller „Störgrößen“ (z. B. Bodeneigenschaften, Baumart).

Die Wahl der Indikatorpflanzen (Fichte, Pappel) legte es nahe, auch die typischen Parameter der forstlichen Bioindikation (Nährstoffe, insb. Schwefel) in das Untersuchungsprogramm mit aufzunehmen. Die Ankopplung der Bioindikationsuntersuchung Linz 1996 an das im Rahmen des Waldschaden-Beobachtungssystems (FÜRST 1991, 1994, 1996a,b; NEUMANN 1996) seit 1983 eingerichtete forstliche Bioindikatornetz (STEFAN 1992, 1996) versprach wertvolle zusätzliche Erkenntnisse zur Beurteilung der lokalen Belastungssituation.

Die gesamte Abwicklung des Programmes sollte sich möglichst einfach und praxisnah gestalten. So wurden an die Wahl der Indikatorbäume – anders als in vergleichbaren Programmen (z. B. REIBGER & BRAUN 1985) – keine strikten Einschränkungen hinsichtlich Standort, Alter und Probennahme gemacht. Nach Möglichkeit wurde auf den Einsatz von Baumsteigern oder aufwendigen Hilfsmitteln verzichtet und von der Beprobung mehrerer Bäume am gleichen Standort abgesehen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

TEIL A: NÄHRELEMENTE, SCHWERMETALLE UND HALOGENE

1 EINLEITUNG

Teil A behandelt die Ergebnisse der Studie für die Nährelemente Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kalium, Kalzium, Magnesium, die essenziellen Schwermetalle Eisen, Mangan, Zink, Kupfer, Nickel, die nicht essenziellen Schwermetalle Chrom, Blei, Kadmium, Arsen, Kobalt, Quecksilber, Antimon, Barium, Vanadium und die Halogene Fluor und Chlor.

Die Gehalte der genannten Elemente in Blatt bzw. Nadel sind für die forstwirtschaftlich bedeutende Fichte recht gut beschrieben, vor allem was Nährstoffe und Spurenelemente betrifft. Eine Zusammenstellung von Literaturdaten für Fichte, Pappel und Ahorn findet sich in WEISS 1999. Als Datenquelle sind hier die regelmäßigen Untersuchungen zur Nährstoffversorgung des österreichischen Waldes und das Forstliche Bioindikatornetz des Bundesamtes und Forschungszentrums für Wald hervorzuheben. Diese Erhebungen liefern wertvolle Aussagen zur Ernährungssituation und zur Belastung österreichischer Waldgebiete mit Schwefel (gebietsweise auch Fluor und Chlor; siehe z. B. FÜRST 1996b, 2003, STEFAN 1996, STEFAN & FÜRST 1998). Schwerpunktstudien des Umweltbundesamtes im Nahbereich von Industriebetrieben geben Auskunft über die Schwermetallgehalte von Fichtennadeln (WEISS & TRIMBACHER 1998, TRIMBACHER & WEISS 1999, 2000).

Neben der Einmaligkeit des urban-industriellen Untersuchungsraumes Linz, dessen Belastung mit den untersuchten Elementen charakterisiert werden sollte, stellen vor allem folgende Aspekte der Untersuchung Besonderheiten dar: Der zweite (neben Fichte) Hauptindikator Pappel wurde bisher bei Bioindikationsstudien nicht sehr häufig untersucht (WAGNER 1987, FÜRST 1991, DJINGOVA et al. 1996). Dementsprechend spärlich ist die Datenlage, besonders für einzelne Schwermetalle. Somit sollte die beachtliche Anzahl der beprobten Pappeln (104) der vorliegende Studie selbst die Einstufung der gemessenen Gehalte ermöglichen, und zwar als *für das Ballungsgebiet* charaktistisch oder als gegenüber dem „urbanen Hintergrund“ belastet.

Daraus geht eine weitere Besonderheit der Studie hervor, nämlich die außerordentliche Anzahl (232) von Probenpunkten und deren Dichte (an manchen Stellen bis zu 0.5 km Punktabstand verdichtet).

Die daraus zu erwartende räumliche Detaillierung im Verbund mit der hoch aufgelösten Werteverteilung ermöglicht die Entwicklung weiterführender Maßnahmen im Untersuchungsraum (z. B. räumlich effiziente Planung von Emissionsmessungen und -reduktionen, Identifizierung von Sanierungsanforderungen). Darüber hinaus trägt sie zum besseren Verständnis relevanter industriell-urbaner Belastungsphänomene bei und ermöglicht den Einblick in die räumliche und quantitative Belastung durch solche Schadstoffe, die bisher kaum untersucht sind und mit anderen Methoden nur unter viel größerem Aufwand erfasst werden können.

Schließlich sind noch weitere Aspekte der Studie zu nennen, etwa die Untersuchung der Anreicherung der Elemente mit dem Nadelalter und innerhalb des Beprobungszeitraumes, der Vergleich der baumartspezifischen Elementgehalte (Fichte, Pappel, Ahorn) oder die Gegenüberstellung der Gehalte mit bodenchemischen Kenngrößen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2 METHODIK

2.1 Datenerhebung

2.1.1 Festlegung der Probennahmepunkte

Die Zielsetzungen des Biomonitoringprogrammes Linz 1996 erforderten die Abgrenzung eines größeren Untersuchungsgebietes, das einerseits den städtisch-industriellen Ballungsraum Linz umfassen sollte, andererseits aber auch – aus Vergleichsgründen – das nähere Umland bis hin zu mutmaßlich nur mehr gering bis unbelasteten Standorten („Hintergrund"). Als Untersuchungsgebiet wurde eine rechteckige Fläche von ca. 320 km^2 mit einer Ost-West-Erstreckung von ca. 20 km und einer Nord-Süd Erstreckung von ca. 16 km gewählt.

Das am Österreichischen Bundesmeldenetz (BMN; Meridianstreifen M31) orientierte Messnetz besaß eine Basismaschenweite von 2 km und erstreckte sich über eine Fläche von ca. 20 x 15 km (Großraum Linz und Nachbargemeinden). Im Stadtgebiet von Linz und im Bereich Kürnberger Wald wurde die Rasterweite auf 1 km verringert, im Industriebereich Linz auf 0.5 km (siehe Abbildung 1). Die Messpunktedichte war damit deutlich höher als bei vergleichbaren Untersuchungsprogrammen.

Wo die Probennahme wegen der örtlichen Gegebenheiten nicht direkt am Rasterknoten erfolgen konnte, wurde der Entnahmepunkt innerhalb eines Suchradius von 25 % der Maschenweite festgesetzt, bei einer Maschenweite von 0.5 km (verdichtetes Netz) also in maximal 125 m Entfernung vom Sollpunkt. Auf den 232 Messpunkten wurden insgesamt 117 Fichten-, 104 Pappel- und 15 Ahornbäume beprobt (an einigen Standorten Parallelproben verschiedener Baumarten). Die Probenwerbung erfolgte im Zeitraum vom 10. September bis 21. Oktober 1996.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

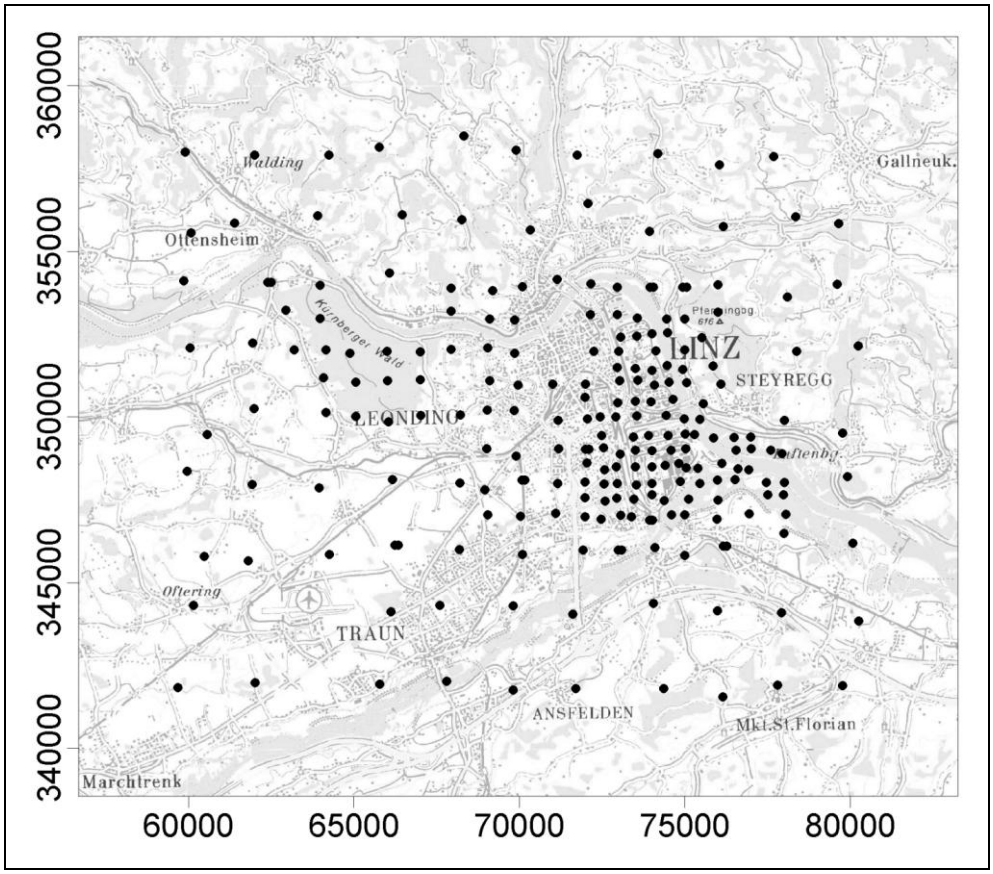


Abbildung 1: Karte des Untersuchungsgebietes mit Probennahmepunkten. (Koordinaten: Bundesmeldenetz M31, Einheit: Meter)
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080).

2.1.2 Zum Einfluss des Probennahmerasters auf die Identifikation belasteter Gebiete

Nachfolgend wird ein aus methodischer Sicht illustratives Beispiel dargestellt, wie die Wahl des Probennahmenrasters die Untersuchungsergebnisse beeinflusst.

Im Unterschied zu anderen Schwermetallen waren die Eisengehalte der Pflanzenproben ursprünglich nur an den Gitterpunkten des 2 × 2 km-Grundrasters analysiert worden. Nachdem an diesen Standorten eine sehr enge Korrelation der Eisen- und Bleigehalte vorlag (siehe Abbildung 2), wurden die Fe-Gehalte auch für die Punkte des verdichteten Netzes bestimmt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

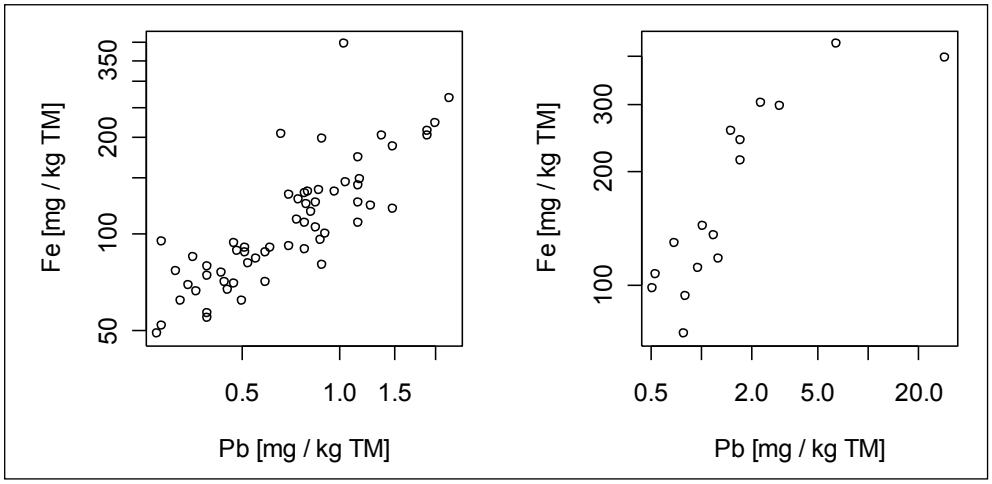


Abbildung 2: Korrelation zwischen Blei- und Eisengehalten von ½-jährigen Fichtennadeln (links) bzw. Pappelblättern (rechts) an den Standorten des Grundrasters.

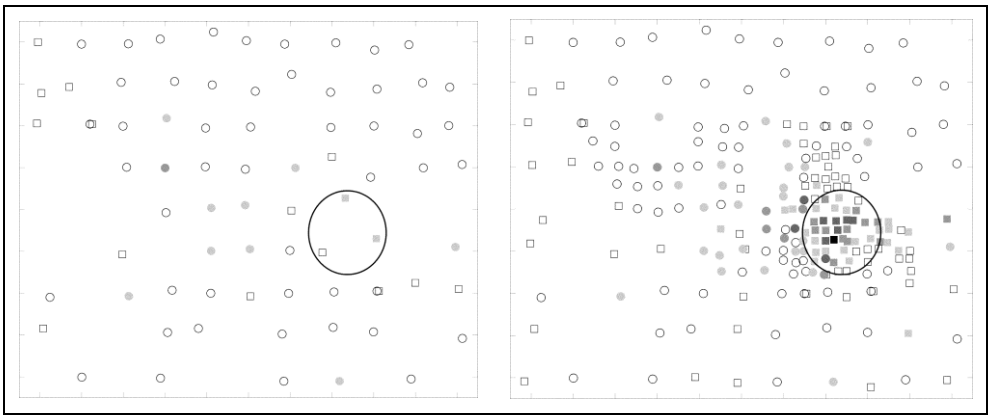


Abbildung 3: Einfluss der Rasterdichte auf die räumliche Auflösung.

Die Gegenüberstellung (siehe Abbildung 3) macht deutlich, dass erst durch eine ausreichende Rasterdichte die Konzentration erhöhter Fe-Gehalte in der Nähe des Emittenten augenscheinlich wurde.

2.1.3 Aktives Biomonitoring mit Weidelgras

Dieser Bericht nimmt außerdem auf die Ergebnisse eines aktiven Biomonitorings durch die Agrarbiologie Linz[13] im Auftrag der Oberösterreichischen Umweltanwaltschaft Bezug, das im Jahr 2000 in der Nähe der stark befahrenen Leonfelderstraße durchgeführt wurde. Zum Einsatz kam das Verfahren der standardisierten Graskultur (VDI-Richtlinie 3792, Blatt 1, 1978). Jeweils fünf Weidelgraskulturen wurden an einer Kreuzung und an einem unregulierten Straßenabschnitt exponiert. Der Abstand zwischen den beiden Messstellen betrug rd. 250 m. Die Graskulturen wurden in unterschiedlicher Entfernung vom Verkehrsfluss platziert (siehe Tabelle 2).

[13] Agrarbiologie Linz der Österreichischen Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH (AGES), vormals: Bundesamt für Agrarbiologie.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 2: Abstand der zehn Weidelgraskulturen vom Verkehrsfluss.

	Kreuzungsbereich		Fließverkehr
S 1	ca. 8 m vom Fahrbahnrand	N 6	ca. 8 m vom Fahrbahnrand
S 2	am Fahrbahnrand	N 7	am Fahrbahnrand
S 3	auf dem Mittelstreifen	N 8	auf dem Mittelstreifen
S 4	am Fahrbahnrand	N 9	am Fahrbahnrand
S 5	ca. 8 m vom Fahrbahnrand	N 10	ca. 10–15 m vom Fahrbahnrand

2.1.4 Erhebung standortbezogener Daten

2.1.4.1 Allgemeine Standortcharakterisierung

Die Probennahme wurde auf Erhebungsblättern dokumentiert. Neben einer allgemeinen Zuordnung des Messortes nach dem Besiedelungs- (unbesiedelt, ländliche Siedlung, Stadtgebiet, Industriegebiet) und Standorttypus (Waldfläche, Freifläche) und dem Abstand zu Straßen bestimmter Kategorien wurden die Exposition des jeweiligen Probebaums, das Baumalter und die Baumhöhe erfasst.

2.1.4.2 Geologische Daten

Für das Untersuchungsgebiet liegen detaillierte geologische Karten der Geologischen Bundesanstalt, Wien, im Maßstab 1:20.000 vor[14] (KOHL 1990). Die Probenpunkte wurden anhand ihrer im Zuge der Probennahme ermittelten Koordinaten auf dieser kompilierten geologischen Karte verortet. Anschließend wurde den Probenpunkten gemäß ihrer Lage innerhalb der auf der Karte ausgewiesenen lithologischen Zonen eine der jeweiligen Zone entsprechende Bodenpuffer- und -sorptionsfähigkeit zugewiesen. Die Abschätzung der Puffer- und Sorptionsfähigkeit erfolgte semiquantitativ durch Einteilung in drei Stufen („gut", „mittel", „schlecht") (PIRKL 1997).

2.1.5 Pflanzenmaterial

Als Indikatororganismen wurden Fichte (*Picea abies* [L.] Karst.) und Pappelarten (*Populus* spp.) sowie ergänzend Ahornarten (*Acer* spp.) gewählt. Für die Wahl der Fichte sprachen die häufige Verwendung dieser Art als Bioindikator für verschiedene Elemente, ihre weite Verbreitung und ihre Bedeutung als Forstbaumart. Auf die Indikatorgattung Pappel wurde wegen ihrer weiträumigen Verbreitung (Austufen von Traun und Donau) und wegen der Fülle an vorhandenem Referenzmaterial für die Art *P. nigra* „italica" (Pyramidenpappel) zurückgegriffen. Als Konsequenz aus der fallweise sehr schwierigen Zuordnung einzelner Pappelhybriden wurde bei der Beprobung jedoch nicht nach Artzugehörigkeit unterschieden. Um die Probengewinnung möglichst einfach zu gestalten, wurden im Durchschnitt relativ junge Bäume beprobt (Mediane des Baumalters: Fichte und Pappel 30 Jahre, Ahorn 15 Jahre).

[14] Kartenblätter 5136–5435

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.1.6 Probennahme

Die Probennahme wurde von der oberösterreichischen Landesforstdirektion organisiert und durchgeführt. Von Pappel und Ahorn wurden Blattproben geworben, von der Fichte getrennt die Nadeln des ersten und zweiten Jahrgangs bzw. (an elf Probennahmepunkten) auch des dritten und vierten Jahrgangs. An denselben elf Punkten wurde außerdem die Erstbeprobung (11.–12. September) nach rund sieben Wochen (28.–31. Oktober) wiederholt, um die zeitliche Dynamik der Elementanreicherung zu verfolgen.

An neun Messstellen wurden von zwei Baumarten Proben entnommen, wobei an sieben Messstellen Fichte und Pappel und an zwei Messstellen Fichte und Ahorn untersucht wurden[15]. An diesen Standorten betrug die Entfernung zwischen den parallel beprobten Bäumen maximal 50 m.

Nadel- und Blattproben wurden überwiegend an freistehenden Bäumen oder am Waldrand entnommen. Bäume des Bestandesinneren wurden nur dann beprobt, wenn der Suchradius des betreffenden Rasterpunktes (bei großflächigen zusammenhängenden Waldgebieten) nur über das Bestandesinnere streifte. Pro Baum wurden 2–3 Proben von unterschiedlichen Stellen des äußeren Kronenmantels geworben. Die Entnahme erfolgte in einer Höhe von 6–7 m mit einer auf einer Teleskopstange montierten Baumschere. Wo die Kronenhöhe geschlossener Waldbestände (v. a. im Bereich des Kürnberger Waldes) den Einsatz von Baumsteigern erzwang, fand die Entnahme in Höhe des 7. Astquirls von oben statt. Die Zweigstücke der Fichtenproben wurden vor Ort nach Jahrgängen getrennt, bei den Pappelproben wurden die Blätter abgetrennt. Das anschließend in Papierkuverts verpackte Material wurde in der Regel innerhalb zweier Tage nach Entnahme zur Probenaufbereitung (Trocknung, Vermahlung) gebracht.

Für das aktive Biomonitoring durch das Bundesamt für Agrarbiologie wurden die folgenden vierwöchigen Expositionszeiträume gewählt: 22.5.–19.6., 19.6.–17.7, 17.7.–16.8., 18.8.–11.9. und 11.9.–9.10.2000 (insgesamt fünf Termine).

2.1.7 Probenaufbereitung

Die baum- und jahrgangsweise getrennt angelieferten Blatt- bzw. Nadelproben wurden vom Bundesamt für Agrarbiologie Linz schonend bei etwa 40 °C getrocknet (zur weitestgehenden Vermeidung von Quecksilberverlusten; Trocknungsdauer 3-5 Tage). Danach wurden die Fichtenproben entnadelt und die Blätter bzw. Nadeln kontaminationsfrei aufgemahlen[16]. Anschließend wurde der Trockensubstanzgehalt (105 °C) der analysefertig aufbereiteten Proben bestimmt.

[15] Fichte/Pappel: Messpunkte 23, 32, 33, 171, 206, 221 und 224; Fichte/Ahorn: Messpunkte 141 und 217

[16] Nadelproben mit einer Cyclotec Ultrazentrifugalmühle mit Titanwerkzeug; Blattproben mit einer Schneidmühle Fabr. Brabender mit Stahlmessern.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.2 Analytik

2.2.1 Nährstoffe und Halogene

Die Nährstoff-, Spurenelement- und Fluoridgehalte wurden im Labor des Bundesamtes und Forschungszentrums für Wald (vorm. Forstliche Bundesversuchsanstalt) ermittelt. Folgende Elemente wurden analysiert: Kalzium (Ca), Chlorid (Cl), Eisen (Fe), Fluor (F), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Stickstoff (N), Phosphor (P), Schwefel (S) und Zink (Zn).

Der Schwefelgehalt der Proben wurde durch Hochtemperaturverbrennung mit anschließender nicht-dispersiver IR-Absorptionsmessung (LECO SC-432, Minnesota, U.S.A) gemessen. Die Analyse des Stickstoffgehaltes erfolgte nach dem Kjehldahl-Aufschluss der Proben titrimetrisch (JANDER et al. 1973). Die Gehalte an P, K, Ca, Mg, Fe, Mn und Zn wurden wie folgt bestimmt: Aufschluss des getrockneten Pflanzenmaterials (450–550 mg) mit 5 ml konzentrierter Salpetersäure und 6 ml konzentrierter Schwefelsäure auf Reihenheizbänken; Verdünnung des Aufschlusses auf 200 ml, anschließend Abfiltrieren der Kieselsäure; Konzentrationsbestimmung durch Atomemissionsspektrometrie (ICP AES; Liberty 200, Varian Inc., Palo Alto, California, U.S.A.); Qualitätssicherung anhand von Referenzstandards[17].

2.2.2 Schwermetalle

Die Schwermetallgehalte wurden von der Abteilung Umwelt- und Anlagentechnik des Amtes der oberösterreichischen Landesregierung analysiert. Untersucht wurden folgende Elemente:

Antimon (Sb), Arsen (As), Kadmium (Cd), Chrom (Cr), Blei (Pb), Eisen (Fe), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Quecksilber (Hg), Vanadium (V) und Zink (Zn).

Die Proben wurden mit 7 ml HNO_3 (Suprapur®; MERCK, Darmstadt, Deutschland) und 1 ml H_2O_2 (Suprapur®) in Mitteldruckgefäßen in einem Mikrowellenofen (MLS, Mega 1200) aufgeschlossen. Für einen Aufschluss wurden folgende Heizleistungen (-zeiten) durchlaufen: 250 W (1 min) – 0 W (2 min) – 250 W (1 min) – 0 W (1 min) – 250 W(5 min) – 400 W (5 min) – 600 W (5 min) – 250 W (5 min).

Die leicht gelblich gefärbten Aufschlusslösungen wurden mittels Massenspektrometrie (ICP-MS; PQ2+, Fisons Instruments Inc., Beverly, Massachusetts, USA) analysiert. Die Quecksilbergehalte wurden zusätzlich mit einem für Quecksilberanalysen spezialisierten Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometer (FIMS; Perkin Elmer Instruments, Wellesley, Massachusetts, USA) bestimmt.

Als qualitätssichernde Maßnahme wurden zwei zertifizierte Standards[18] mitanalysiert; die Wiederfindung entsprach den angegebenen Werten. Zusätzlich wurden jede zehnte Probe sowie Proben mit auffällig hohen Elementgehalten ein zweites Mal aufgeschlossen und analysiert. Die bei manchen Proben auffällig hohen Vanadium-Konzentrationen wurden in unabhängigen Untersuchungen durch Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestätigt.

[17] BCR Nr. 101 (spruce needles), BCR Nr. 100 (beech leaves)

[18] NIST pine needles Nr. 1575 und BCR spruce needles Nr. 101

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Für die Analyse der standardisierten Graskultur (aktives Biomonitoring an der Leonfelderstraße) wurden die ungewaschenen Grasproben bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet und auf eine Korngröße unter 1 mm vermahlen und homogenisiert. Die Gehalte an Pb, Cd, Cr wurden nach Aufschluss der Proben mit Salpetersäure (HNO_3) atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt (Pb, Cd, Cr: AAS/Graphitrohr). Die As-, Sb- und Hg-Gehalte wurden nach Aufschluss mit HNO_3 und Perchlorsäure (unter Rückfluss) gemessen (Hg: AAS/Kaltdampftechnik; As, Sb: AAS/Hydridtechnik).

2.3 Datenauswertung

Die statistische Auswertung wurde mit SPSS[19] und R[20] durchgeführt. Die Verteilungskarten wurden mit SURFER[21] erstellt.

2.3.1 Berücksichtigung von unter der Bestimmungsgrenze liegenden Messdaten

Bei einer Reihe von Elementen traten Messwerte auf, die unter den verfahrensmäßig ausgewiesenen Bestimmungsgrenzen lagen. Um hier – insbesondere bei Antimon mit überwiegend unter der Bestimmungsgrenze liegenden Messwerten – noch eine sinnvolle Datenauswertung zu ermöglichen, wurde nach Rücksprache mit dem Analysenlabor für diese Elemente die Bestimmungsgrenze ermittelt, bei der der Messfehler noch unter 50 % anzunehmen war. Messwerte über dieser „modifizierten“ Bestimmungsgrenze wurden direkt, darunter liegende Messwerte mit dem Wert dieser „modifizierten“ Bestimmungsgrenze in die Auswertung einbezogen.

2.3.2 Einfluss des Untergrundes auf die Nährelement- und Schwermetallkonzentrationen

Im Unterschied zur Pappel war das Verbreitungsgebiet der Fichte sehr uneinheitlich hinsichtlich des geologischen Untergrundes. Um dessen Einfluss zu untersuchen, wurden die Elementgehalte nach Sorptions-/Pufferfähigkeit des Untergrundgesteins gruppiert (jeweils drei Gruppen). Zur Prüfung auf Unterschiede zwischen den Gruppen wurden die parameterfreien Verfahren nach Kruskal-Wallis oder Jonckheere-Terpstra herangezogen: Der Jonckheere-Terpstra-Test ist in solchen Fällen leistungsfähiger, in denen im Vorhinein eine gerichtete Zu- oder Abnahme des Merkmals mit der Gruppierungsvariablen angenommen werden kann (Software Manual SPSS 10.0). Beispiel: zunehmende Manganverfügbarkeit und -akkumulation bei abnehmender Pufferfähigkeit des Untergrundes.

Bei mehreren Elementgehalten bestanden zwar signifikante Unterschiede zwischen den nach Pufferfähigkeit des Untergrundes gruppierten Teilstichproben, allerdings überlappten sich die Wertebereiche dieser Gruppen bei einzelnen Elementen doch

[19] Version 11.0.1 (SPSS Inc., Illinois, U.S.A., http://www.spss.com)

[20] Version 1.6.1 (Free Software Foundation, http://cran.r-project.org)

[21] *Surfer* Surface Mapping System, Version 7.05 (Golden Software Inc., Colorado, U.S.A.)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ziemlich weit. In solchen Fällen wurden für die Korrelationsanalyse die Ausreißer nur für den Gesamtdatensatz bestimmt. Als Entscheidungskriterium wurde das Verhältnis der Varianz innerhalb der einzelnen Gruppen zur Varianz des Gesamtdatensatzes (F-Wert) herangezogen: eine gruppenweise Ausreißerbereinigung wurde nur für F-Werte ≥ 10 vorgenommen (betroffen waren die Elemente Ni, Co, Mn, Cd).

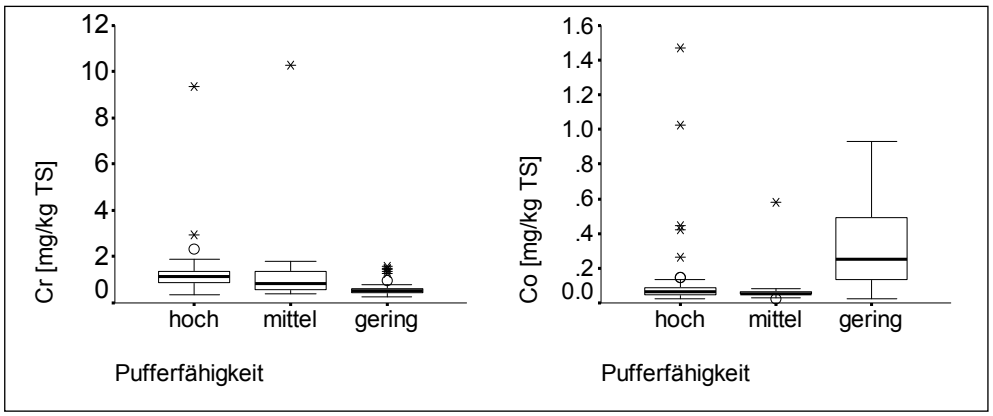


Abbildung 4: Chrom- und Kobaltkonzentrationen in ½-jährigen Fichtennadeln, gegliedert nach Pufferfähigkeit des Untergrundes.

Abbildung 4 zeigt die Wertebereiche von Chrom und Kobalt in ½-jährigen Fichtennadeln für Standorte mit unterschiedlicher Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes. Sowohl die Chromgehalte als auch die Kobaltgehalte weisen hochsignifikante Unterschiede (H-Test nach Kruskal-Wallis; $p \leq 0.001$) zwischen mindestens zwei Pufferfähigkeitsgruppen auf, aber die Unterschiede sind bei Kobalt deutlich höher (F-Wert = 20.65) als bei Chrom (F-Wert = 6.85). Bei einer gruppenweisen Ausreißerbereinigung würden aus der Pufferfähigkeitsgruppe „gering" Chromgehalte entfernt, deren Beseitigung angesichts des Gesamtwertebereiches nicht gerechtfertigt erscheint.

2.3.3 Abhängigkeit der Nährelement- und Schwermetallgehalte vom Nadeljahrgang der Fichte

Erster und zweiter Nadeljahrgang der Fichte wurden auf Unterschiede in der Nährelement- und Schwermetallkonzentration untersucht. Die Werte des ersten und zweiten Jahrganges wurden elementweise auf signifikante Unterschiede untersucht (verteilungsunabhängiger Wilcoxon-Test für gepaarte Stichproben).

2.3.4 Zeitliche Veränderung des Schwermetallgehaltes von Fichtennadeln

An insgesamt elf Standorten (siehe Abbildung 5) wurden erster und zweiter Nadeljahrgang der Fichten nach ca. sieben Wochen nochmals beprobt (erster Termin: 11.–12. September, Wiederholungstermin: 29.–31. Oktober 1996)[22]. Als Maß für die Korrelation der zeitlich versetzten Stichproben wurde der Korrelationskoeffizient nach Spearman verwendet. War die Korrelation auf dem 0.05-Niveau signifikant, dann wurden die Stichproben auf signifikante Unterschiede (Vorzeichen-Rang-Test

[22]An den gleichen Standorten wurden außerdem auch noch der dritte und vierte Nadeljahrgang beprobt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

nach Wilcoxon) im Schwermetallgehalt getestet. Bei einzelnen Elementen wurden offensichtliche Ausreißer von der statistischen Auswertung ausgenommen. Der Ausschluss solcher Standorte erfolgte nach Sichtung der zugehörigen Streudiagramme und nach Plausibilitätskriterien (z. B. abnehmender Gehalt im Unterschied zu den übrigen Standorten). Ausreißer wurden bei den Schwermetallen Blei (1. Njg.: Standort Nr. 190), Eisen (1. Njg.: Nr. 190) und Vanadium (1. Njg.: Nr. 100, 2. Njg.: Nr. 67) identifiziert. Nach Beseitigung der Ausreißer wurde die Akkumulation von Blei im ersten Nadeljahrgang und Vanadium (beide Njg.) statistisch signifikant.

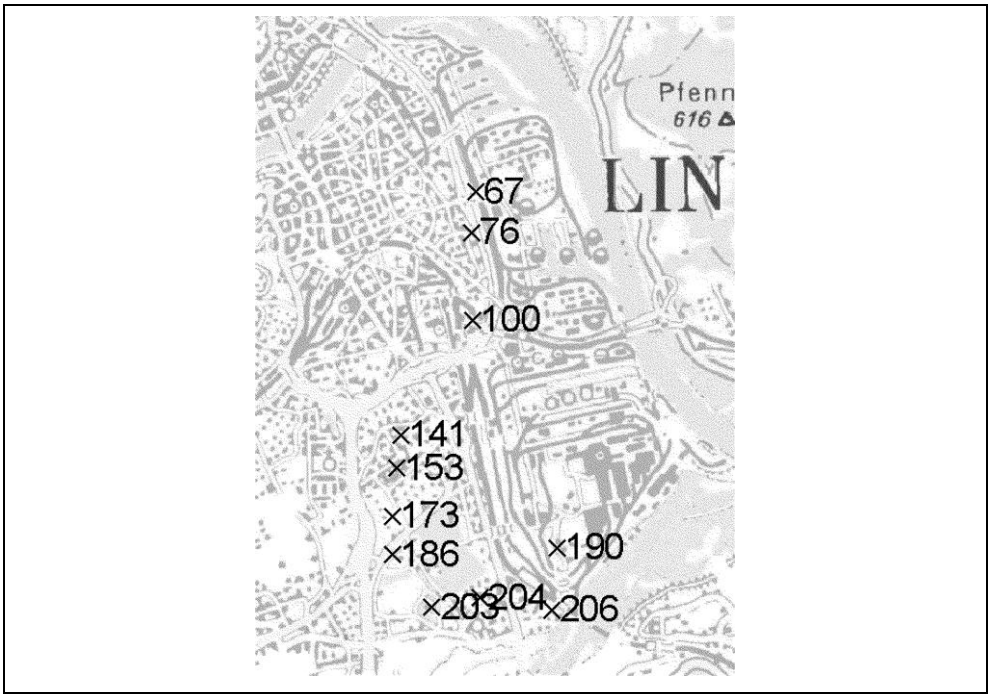


Abbildung 5: Lage der Standorte (Kreuze) mit wiederholter Probennahme.

Im Fall der besonders umweltrelevanten Elemente Quecksilber und Blei wurde unter Annahme einer linearen Konzentrationszunahme die tägliche Anreicherungsrate v_i [% d^{-1}] für den Standort i wie folgt errechnet:

$$v_i = \frac{1}{t} \times \left(\frac{c_i(2)}{c_i(1)} - 1 \right) \times 100$$

v_i…Anreicherungsrate am Standort i; $c_i(2)$...Konzentration am 2. Probennahmetermin, $c_i(1)$...Konzentration am 1. Probennahmetermin; t...zeitlicher Abstand der beiden Termine [Tage]

Die aus den einzelnen Werten v_i ermittelte durchschnittliche tägliche Änderungsrate v wurde verwendet, um den Hg- bzw. Pb-Gehalt der Nadeln zu einem fiktiven Probennahmetermin abzuschätzen. Auf diese Weise wurde eine zeitliche „Kalibrierung“ der Gehalte für das gesamte Untersuchungsgebiet angestrebt, die vor der nachfolgend beschriebenen Klassifizierung der Gehalte zur räumlichen Darstellung von Gehaltsunterschieden angewendet wurde.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.3.5 Klassifizierung der Nährelement-, Halogen- und Schwermetallgehalte

2.3.5.1 Belastungsklassen nach Erhardt

Um eine örtliche Erhöhung von Nährelement- und Schwermetallgehalten festzustellen, muss als Bezugspunkt die urbane Hintergrundkonzentration für die jeweiligen Substanzen bekannt sein. Im konkreten Fall handelt es sich beim urbanen Hintergrund (UH) um eine für das Untersuchungsgebiet und die Indikatorbaumart kennzeichnende Grundkonzentration. Elementgehalte, die deutlich oberhalb des UH liegen, deuten auf lokale Schadstoffquellen hin. Die Festlegung des UH erfolgte in Anlehnung an ERHARDT et al. (1996).

Dabei handelt es sich um ein iteratives Verfahren zur Bereinigung der als normalverteilt angenommenen Hintergrundmesswerte von auffällig erhöhten Konzentrationen. Dazu werden alle Werte oberhalb eines Grenzwertes als „erhöht belastet" ausgesondert. Der Grenzwert addiert sich aus Mittelwert und 1.96-facher Standardabweichung der ursprünglichen Stichprobe, scheidet also bei ausreichendem Probenumfang die obersten 2.5 % der Originaldaten aus. Grenzwertberechnung und Elimination von Ausreißern werden mit dem neuen verminderten Datensatz so oft wiederholt, bis schließlich keine Werte mehr über den Grenzwert fallen. Der Normalbereich wird durch Mittelwert (Normalwert) und Streuung dieses letzten bereinigten Kollektivs definiert. Werte oberhalb des Mittelwertes plus dreifacher Standardabweichung gelten als Indikator für *„auffällig erhöhten Immissionseinfluss"*, Werte oberhalb des Mittelwertes plus sechsfacher Standardabweichung als Anzeiger eines *„deutlich erhöhten Immissionseinflusses"*.

Für diese Studie wurden abweichende Belastungsklassen verwendet: Als Obergrenze des UH wurde die Summe von Mittelwert und 1.96-facher Standardabweichung des von allen Ausreißern bereinigten Normalbereiches (s. o.) festgelegt. Darüber liegende Konzentrationen wurden folgenden Klassen zugeordnet:

Klasse 0	bis Obergrenze des urbanen Hintergrundbereiches (UH)
Klasse 1	bis zur doppelten Obergrenze des UH
Klasse 2	bis zur vierfachen Obergrenze des UH
Klasse 3	bis zur achtfachen Obergrenze des UH
Klasse 4	höher als achtfache Obergrenze des urbanen UH

Die Einteilung der Elementgehalte in Belastungsklassen nach ERHARDT geht davon aus, dass ein annähernd normalverteiltes Kollektiv an Hintergrundwerten und ein weiteres Kollektiv belastungsbedingt erhöhter Werte existiert (im Histogramm wird diese Situation durch eine bimodale Verteilung deutlich). Um das Vorliegen eines normalverteilten Grundkollektivs zu testen, wurden die durch Anwendung des Erhardt'schen Verfahrens ermittelten Hintergrundkollektive auf Normalverteilung geprüft (Kolmogorov-Smirnov-Test mit Lilliefors-Korrektur bzw. Shapiro-Wilk für Kollektive mit weniger als 50 Fällen).

Beim Ahorn war dieses Verfahren wegen der geringen Stichprobengröße (n = 15) nicht sinnvoll anwendbar. Stattdessen wurde eine Klassifizierung nach Häufigkeiten (siehe Kapitel 2.3.5.2) vorgenommen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.3.5.2 Verteilungsfreie Klassifizierung (nach Quartilsbereichen)

In mehreren Fällen konnte die Existenz getrennter Normal- und belastungsbeeinflusster Kollektive bereits bei Betrachtung des entsprechenden Histogramms ausgeschlossen werden. Das betraf vor allem die Werteverteilungen vieler Nährelemente. Die Einteilung nach Erhardt'schen Belastungsklassen wäre in diesen Fällen wenig aussagekräftig, da die Gehalte fast ausnahmslos dem Hintergrundbereich zufielen. Für die Erstellung von Verteilungskarten wurde daher folgende Einteilung herangezogen:

a) Hauptnährelemente

Extremwert niedrig	Wert liegt mehr als 1.5 Boxlängen unter der Untergrenze des Interquartilbereiches
1. Quartil	
Interquartilbereich:	(2. + 3. Quartil = Boxlänge)
4. Quartil	
Extremwert hoch	Wert liegt mehr als 1.5 Boxlängen über der Obergrenze des Interquartilbereiches

b) Schwermetalle und Halogene

Klasse 0	bis 75-er Perzentile (P75)
Klasse 1	bis P75 plus 1.5-facher Boxlänge
Klasse 2	bis P75 plus 3-facher Boxlänge
Klasse 3	bis P75 plus 6-facher Boxlänge
Klasse 4	größer als P75 plus 6-facher Boxlänge

Die jeweils angewandte Klassifizierung ist bei den einzelnen Karten angegeben.

2.3.6 Bivariate Korrelationen der Nadel- bzw. Blattgehalte

Für die Untersuchung der wechselseitigen Assoziation zweier Elemente wurden bivariate Korrelationen durchgeführt. Lagen, wie etwa bei den Nährelement- und Metallgehalten, umfangreiche Stichproben vor, dann wurde der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman berechnet. Diese Statistik nützt zwar die in der (aus normalverteilter Grundgesamtheit stammenden) Stichprobe enthaltene Information nicht ganz so effektiv wie der üblicherweise verwendete Korrelationskoeffizient nach Pearson. Sie ist jedoch wesentlich robuster gegen Verzerrungen durch Ausreißer oder nichtlineare Zusammenhänge zwischen den zu korrelierenden Variablen (SACHS 2002).

Bei geringeren Stichprobenumfängen, und unter der Voraussetzung normalverteilter Stichproben, wurde fallweise auch der übliche Korrelationskoeffizient nach Pearson berechnet. Selbiger wurde auch als Ausgangsbasis für die multivariaten Analysen verwendet. Dazu war es fallweise notwendig, die Stichprobe durch Logarithmierung in die Normalverteilung zu überführen. (Abweichungen von der Normalverteilung wurden mit dem Shapiro-Wilks-Test geprüft).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Das jeweils verwendete Korrelationsmaß und allfällige Transformationen der Stichprobe sind bei den einzelnen Ergebnissen angegeben.

2.3.7 Korrelation zwischen Schwermetallgehalten im Boden und in der Pflanze

Die Schwermetallgehalte in Blättern/Nadeln der Indikatorbäume wurden mit den entsprechenden Bodengehalten (Gesamtgehalte) verglichen. Letztere wurden der österreichweiten Bodendatenbank BORIS am Umweltbundesamt (SCHWARZ et al. 1994) entnommen. Die Bodendaten stammen von folgenden Untersuchungen: WEISS et al. (1992), AICHBERGER (1989), HOFER & AICHBERGER (1990) und BUNDESAMT FÜR AGRARBIOLOGIE (1993) aus dem Zeitraum 1988–90 mit Ausnahme zweier Grünlandproben (1999). Für den Vergleich wurden nur Daten von Grünlandböden verwendet, die in höchstens 300 m Entfernung vom jeweiligen Probenbaum des Biomonitorings erhoben worden waren. Es wurden nur Werte der Tiefenstufe 0–5 cm, für die die meisten Beobachtungen verfügbar waren, verwendet.

2.3.8 Multivariate Auswertung

Um die in allen erhobenen Parametern vorhandene Information angemessen wiederzugeben, ist die gemeinsame Betrachtung einer Vielzahl von Variablen notwendig. Von Interesse waren die folgenden Fragestellungen (die verwendeten multivariaten Methoden sind in Klammern angeführt):

- Untersuchung, welche unter einer Vielzahl der erhobenen Parameter (z. B. Metallgehalte) gemeinsamen Schwankungen unterliegen. Solche Gemeinsamkeiten können Hinweise auf einen zugrundeliegenden Einflussfaktor geben. **(Faktoranalyse).**
- Auffinden von Gruppen (Cluster) von Standorten, die sich durch gemeinsame Muster von Merkmalsausprägungen auszeichnen, im mehr-dimensionalen Parameterraum also benachbart sind. Weisen die Clusterzugehörigkeiten deutliche räumliche Verteilungsmuster auf, kann dies als Hinweis auf eine zugrundeliegende gemeinsame Ursache (z. B. lokale Emissionsquelle) gedeutet werden. **(Clusteranalyse).**
- Aufspüren jener Variablenkombination, mit der die oben genannten Gruppen am besten differenziert werden können, m. a. W. jene Parameter, die am stärksten zur Clusterbildung beitragen. **(Diskriminanzanalyse).**

Die für die vorliegende Arbeit gewählte Vorgangsweise ist im folgenden detailliert beschrieben. Eine ausführliche Darstellung multivariater statistischer Methoden findet sich z. B. in BACKHAUS et al. (1996) und in FLURY & RIEDWYL (1983).

2.3.8.1 Faktorenanalyse

Bei der Faktorenanalyse wird versucht, die Merkmalsausstattung der Untersuchungsobjekte (bspw. die Schwermetallgehalte der Probenbäume) durch (wenige) zugrundeliegende Einflussfaktoren zu erklären. Dabei wird der Umstand ausgenutzt, dass oft verschiedene Einzelparameter gemeinsamen Schwankungen unterliegen. Statistisch gesehen zeichnen sich solche Parameter durch hoch wechselseitige Korrelationen aus. Ausgehend von der Annahme, dass gemeinsame Schwankungen zu einem maßgeblichen Anteil auf den Einfluss eines vorerst un-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

bekannten Faktors zurückzuführen sind, wird die Korrelationsmatrix verwendet, um solche Faktoren rechnerisch zu ermitteln („extrahieren"). Das hat den Vorteil, dass die anfängliche Parametervielfalt auf eine überschaubare und meist leichter interpretierbare Anzahl von Faktoren reduziert wird. An Stelle der Schwankungen der Ausgangsparameter treten die Schwankungen der „Faktorwerte". Wie stark ein Ausgangsparameter durch einen Faktor wiedergegeben wird, ist aus dem Betrag der „Faktorladung" (zwischen –1 und +1) abzulesen.

Die Durchführung einer Faktorenanalyse ist nur dann sinnvoll, wenn zwischen einzelnen Merkmalen tatsächlich höhere Korrelationen vorliegen, die Korrelationsmatrix also entsprechend hohe Koeffizienten aufweist. Zur Überprüfung dieser Vorgabe stehen unterschiedliche Kriterien zur Verfügung (BACKHAUS et al. 1996, DZIUBAN & SHIRKEY 1974):

- Inverse Korrelationsmatrix: alle Nichtdiagonalelemente der invertierten Matrix sollen im Vergleich zu den Diagonalelementen möglichst nahe bei Null liegen. Das wird eben dann erreicht, wenn der Kehrwert der Nichtdiagonalelemente durch hohe Korrelationskoeffizienten zwischen den Variablen gegen Null strebt.
- Bartlett-Test auf Sphärizität der durch die Ausgangsbeobachtungen im Merkmalsraum gebildeten Punktewolke – Verzerrungen der Kugelform deuten auf korrelative Zusammenhänge. Geprüft wird auf Abweichung der Korrelationsmatrix von der Einheitsmatrix (alle Diagonalelemente gleich eins, alle Nichtdiagonalelemente gleich null). *Dieser Test erfordert normalverteilte Variablen.*
- Anti-Image-Kovarianz-Matrix: Zugrunde liegt die Annahme, dass sich die Varianz jedes Merkmals in zwei Teile zerlegen lässt, nämlich 1. das *Image* – jene Varianz, die sich durch multiple Regressionsanalyse aus den anderen Daten erklären lässt – und 2. das *Anti-Image* – jene Varianz, die dem Merkmal zu eigen ist. Erwünscht sind möglichst niedrige *Anti-Image*-Werte (der Nichtdiagonalelemente) und entsprechend hohe *Image*-Werte der Diagonalelemente. Als Prüfkriterium für die Tauglichkeit der Korrelationsmatrix wird ein Höchstanteil von 25 % hoher (d. h. > 0.09) *Anti-Image*-Werte der Kovarianzmatrix vorgeschlagen.
- Kaiser-Meyer-Olkin-Kriterium: eine Maßzahl für die Stichprobentauglichkeit (MSA … measure of sampling adequacy), die aus der vorgenannten Anti-Image-Kovarianzmatrix abgeleitet wird. Das MSA-Kriterium ($0 \leq MSA \leq 1$) erlaubt die Beurteilung der Güte von Korrelationsmatrix und Einzelvariablen (KAISER & RICE 1974, zit. in BACKHAUS et al. 1996):

MSA-Wert	Eignung für die Faktoranalyse	
≥ 0.9	marvellous	„erstaunlich"
≥ 0.8	meritorious	„verdienstvoll"
≥ 0.7	middling	„ziemlich gut"
≥ 0.6	mediocre	„mittelmäßig"
≥ 0.5	miserable	„kläglich"
< 0.5	unacceptable	„untragbar"

Die Faktorwerte jedes Standorts, also die Stärke mit der dieser Faktor am Standort ausgeprägt ist, wurden durch lineare Regression ermittelt. Bei gemeinsamer Darstellung der verschiedenen Baumarten wurden die Faktorwerte artspezifisch auf den Skalenbereich 0–1 standardisiert.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Bei der Faktoranalyse der Schwermetallgehalte wurden Ausreißer (Werte höher als die Summe von Mittelwert und vierfacher Standardabweichung der Stichprobe ohne Ausreißer) nicht berücksichtigt. Da ein Standort üblicherweise nur bei einem oder wenigen Elementen Ausreißerwerte aufwies, hätte die völlige Vernachlässigung solcher Proben zu einer beträchtlichen Verkleinerung des verfügbaren Datensatzes geführt. Deswegen wurden nur die Ausreißerwerte entfernt und durch den aus den verbleibenden Standorten berechneten Mittelwert der jeweiligen Variablen ersetzt. Diese Vorgangsweise wird als eine der Alternativen zur Behandlung fehlender Werte in BACKHAUS et al. 1996 vorgeschlagen. (Eine vergleichende Überprüfung der Ergebnisse zeigte übrigens, dass die so gewonnenen Faktoren bzw. -ladungen nur unwesentlich von denen abwichen, die man bei radikaler Ausnahme des gesamten zu einem Ausreißer gehörenden Datensatzes erhielt).

2.3.8.2 Clusteranalyse

Bei der Clusteranalyse werden einzelne Objekte aufgrund ihrer Nachbarschaft (**Proximität**) in Gruppen (**Cluster**) sortiert. Die Objekte sind in diesem Fall die Probennahmestandorte, deren Proximität anhand der Werte der Untersuchungsparameter (Elementgehalte) festgelegt wird. Bei den hier angewandten **hierarchischen Verfahren** werden ausgehend von den Einzelobjekten Cluster zunehmenden Umfangs und abnehmender Spezifität gebildet, wobei die Wahl der endgültigen Clusteranzahl vom Untersucher getroffen wird.

Proximitätsmaß: Allgemein kann die Nachbarschaft entweder an der Nähe (Ähnlichkeit) oder an der Distanz (Unähnlichkeit) der Objekte zueinander bemessen werden. Hier wurde ein Ähnlichkeitsmaß (die euklidische Distanz) verwendet (siehe Abbildung 6).

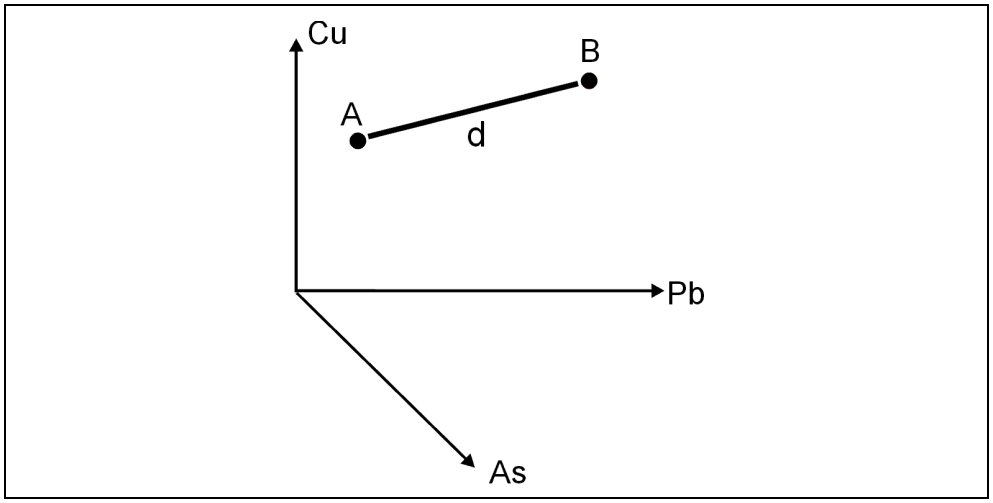


*Abbildung 6: Distanz zwischen Objekten als Grundlage für die Clusterbildung. Die Position zweier Objekte (= Probennahmestandorte A und B) in einem dreidimensionalem (Cu-Pb-As) **Objektraum** ist durch die jeweiligen Objekteigenschaften (= Konzentrationen dieser Elemente in den Pflanzenproben) bestimmt. Die Euklidische Distanz (d) entspricht der Entfernung zwischen den Objekten. Ihr Quadrat (= d^2) wird in dieser Arbeit als Proximitätsmaß verwendet. Aus Anschaulichkeitsgründen wurden nur drei Parameter dargestellt, tatsächlich wird die Distanz zwischen Objekten in einem mehrdimensionalen (entsprechend der Anzahl der untersuchten Parameter) Raum berechnet.*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Fusionierungsalgorithmus: Zur Fusionierung benachbarter Objekte sind mehrere Algorithmen verfügbar, die unterschiedliche Kriterien für den Einschluss neuer Objekte in bereits gefundene Cluster verwenden. In dieser Arbeit wurden die folgenden Fusionierungsmethoden verwendet:

Single linkage (= nearest neighbour)-Verfahren:

Bei diesem Verfahren werden Einzelobjekte mit Clustern (und danach Cluster mit Clustern) verbunden, indem der Cluster mit dem nächstgelegenen Einzelobjekt zur Fusion herangezogen wird (siehe Abbildung 7). Da die jeweils nähesten Clustermitglieder entscheiden, ob eine Verknüpfung hergestellt wird, werden große Abstände innerhalb der Cluster nicht berücksichtigt, und das Verfahren tendiert zur Bildung großer zusammenhängender Cluster mit vereinzelten „Ausreißern". Derartige **kontrahierende Algorithmen** sind dementsprechend gut zur Identifikation von Ausreißern im Objektraum geeignet (BACKHAUS et al. 1996).

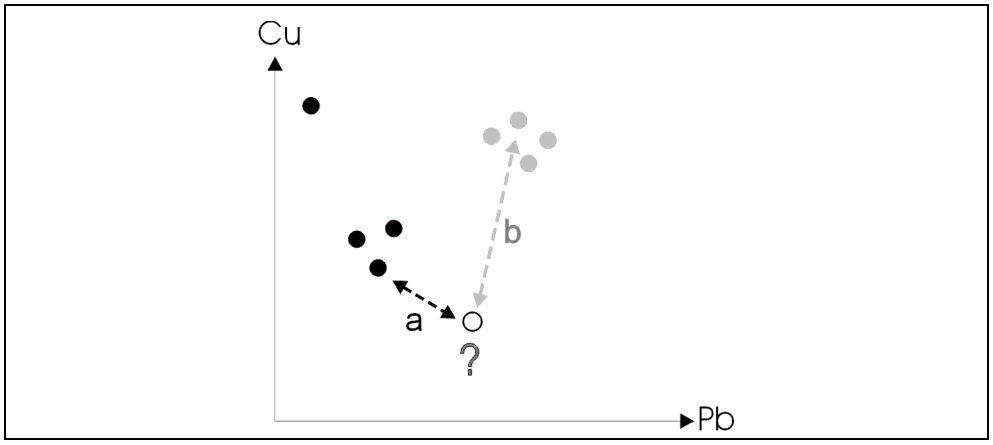


Abbildung 7: Auswirkung unterschiedlicher Fusionierungsalgorithmen auf die Clusterbildung. Die Zugehörigkeit eines Einzelobjektes (Kreis mit Fragezeichen) zu einem der beiden bereits ermittelten Cluster (schwarze bzw. graue Punktmenge) soll ermittelt werden. Beim single linkage (= nearest neighbour)-Verfahren wird das fragliche Einzelobjekt dem schwarzen Cluster zugeordnet (a), da sich das nächstgelegene Objekt in diesem befindet. Beim complete linkage (= furthest neighbour)-Verfahren findet eine Zuordnung (b) zum grauen Cluster statt, weil dessen entferntestes Clustermitglied dem fraglichen Einzelobjekt näher liegt als das entfernteste Mitglied des schwarzen Clusters. Die strichlierten Doppelpfeile verbinden das Einzelobjekt mit dem für den jeweiligen Algorithmus ausschlaggebenden Clustermitglied. Die Vereinigung von Clustern erfolgt sinngemäß durch Anwendung der Fusionierungsregel auf die Clustermitglieder.

Ward-Verfahren: Im Unterschied zu Algorithmen, die die Distanz zwischen Clustern minimieren, wird beim Ward-Verfahren versucht, die Cluster selbst möglichst einheitlich zu gestalten. Ziel ist, durch geeignete Wahl der Clustermitglieder die Summe der Varianzen aller Objekteigenschaften (hier: Elementgehalte) innerhalb des Clusters zu minimieren. Anders als das vorhergehende kontrahierende Verfahren (*single linkage*) wirkt das Ward-Verfahren **konservativ**, neigt also weder zur Bildung weniger ausgedehnter Cluster noch zur übermäßigen Fragmentierung der Objektmenge in viele kleine Gruppen. Dementsprechend werden mit diesem Verfahren aber auch keine mitgliederarmen oder (im Objektraum) langgestreckten Gruppen erkannt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Das Ward-Verfahren unterliegt jedoch wegen der Verwendung der Varianz als Fusionierungskriterium einigen Einschränkungen der Ausgangsdaten: diese sollten keine Ausreißer enthalten, die Variablen (Objekteigenschaften) sollten unkorreliert sein, und die einzelnen Gruppen sollten ähnliche Ausdehnung besitzen (BACKHAUS et al. 1996).

Die höchstmögliche Clusterzahl entspricht der Menge der Einzelfälle. Eine solche Lösung ist natürlich nicht sinnvoll, da ja eine Zusammenfassung ähnlicher Einzelobjekte zu Gruppen angestrebt wird. Beim fortlaufenden Clustering der Einzelfälle ändert sich das Verhältnis zwischen Clusterzahl und -abstand nicht kontinuierlich. Vielmehr gibt es häufig Punkte, an denen die weitere Vereinigung von Clustern zu einer sprunghaften Zunahme des Clusterabstandes führt (siehe Abbildung 8). Diese Punkte eignen sich zur Festlegung der Clusteranzahl.

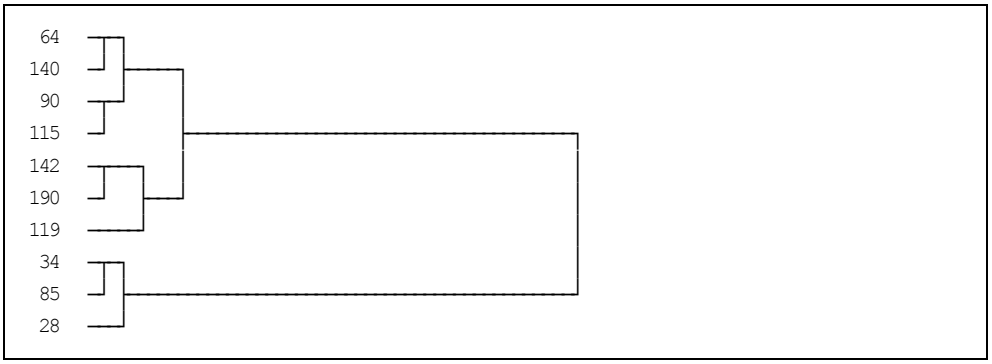


Abbildung 8: Dendrogramm zur Veranschaulichung der Clusterähnlichkeit.

Ein Kriterium zur Beurteilung der Clustergüte ist deren Homogenität. Ein Maß für diese Homogenität ist der so genannte F-Wert, der als Quotient aus der Varianz eines Merkmals innerhalb des Clusters und der Varianz dieses Merkmals in der Erhebungsgesamtheit berechnet wird:

$$F(J,G) = \frac{V(J,G)}{V(J)}$$

F(J,G)…F-Wert des Merkmals J für den Cluster G; V (J,G)…Varianz des Merkmals J innerhalb des Clusters G; V(J)…Varianz des Merkmals J innerhalb der Erhebungsgesamtheit

Je kleiner der F-Wert, desto homogener ist der Cluster im Hinblick auf dieses Merkmal. Der F-Wert sollte außerdem nicht größer als eins sein (d. h. der Cluster sollte bezüglich des Merkmals nicht heterogener als die Erhebungsgesamtheit sein). Besitzen alle betrachteten Variablen F-Werte < 1, dann ist der betreffende Cluster als vollkommen homogen anzusehen – dabei können aber ein oder mehrere der übrigen Cluster auch heterogener sein.

Um die gefundenen Cluster zu charakterisieren, eignet sich die Berechnung der T-Werte der einzelnen Merkmale. Der T-Wert geht aus der Mittelwertsdifferenz zwischen Cluster und Erhebungsgesamtheit und aus der Standardabweichung der Erhebungsgesamtheit in folgender Weise hervor:

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

$$t(J,G) = \frac{\bar{x}(J,G) - \bar{x}(J)}{s(J)}$$

t(J,G)…T-Wert des Merkmals J für den Cluster G; $\bar{x}$ (J,G)…Clustermittelwert des Merkmals J, $\bar{x}$ (J)…Mittelwert des Merkmals J in der Erhebungsgesamtheit, s(J)…Standardabweichung von J in der Erhebungsgesamtheit

Ein positiver T-Wert eines Merkmals bedeutet, dass dieses Merkmal im betreffenden Cluster durchschnittlich stärker ausgeprägt ist (einen höheren Mittelwert besitzt) als in der Erhebungsgesamtheit. Ein negativer T-Wert zeigt dagegen an, dass das Merkmal in diesem Cluster im Vergleich zur Erhebungsgesamtheit „unterrepräsentiert" ist. Das Ausmaß der Abweichung vom clusterübergreifenden Durchschnitt ist am Absolutbetrag des T-Wertes abzulesen, der sich nicht nur zur Einstufung des Clusters im Vergleich zur Erhebungsgesamtheit, sondern auch zum Vergleich der Cluster miteinander eignet.

Die Interpretation gefundener Cluster wird auch durch die nachstehend beschriebene Diskriminanzanalyse erleichtert. Sie gibt Auskunft darüber, in welchen Merkmalen sich die Cluster besonders voneinander unterscheiden.

2.3.8.3 Diskriminanzanalyse

Beim Vorliegen von Gruppen von Objekten, die sich durch hohe Merkmalsähnlichkeit innerhalb der Gruppen auszeichnen, dient die Diskriminanzanalyse der Suche nach jenen „charakteristischen" Merkmalen, die am geeignetsten für Trennung der Gruppen voneinander sind, bzw. anhand derer die Zuordnung eines neuen Objekts zu einer der bestehenden Gruppen am zuverlässigsten erfolgen kann.

Diese Gruppen ähnlicher Objekte können beispielsweise das Ergebnis der vorstehend beschriebenen Clusteranalyse sein, aber auch anhand anderer sachlogischer Überlegungen gebildet worden sein. Sie sind aber jedenfalls vorgegeben.

Ausgehend von diesen Gruppen und den zur Trennung angebotenen Merkmalen (Variablen) liefert die Diskriminanzanalyse eine oder mehrere Funktionen (Diskriminanzfunktionen, D.funktion), die die funktionsbezogenen Diskriminanzwerte eines Objektes als Linearkombination mehrerer Merkmalsausprägungen ergeben. Die erste D.funktion trägt am meisten zur Trennung der Gruppen bei, jede weitere Funktion sorgt für eine Verfeinerung der Trennung. Als Maß für die relative Wichtigkeit einer von mehreren D.funktionen lässt sich deren Beitrag zur insgesamt (durch alle D.funktionen) erklärbaren Streuung heranziehen. Erfahrungswerte zeigen, dass selbst bei Vorliegen vieler Gruppen mit zahlreichen Merkmalen meist schon zwei D.funktionen einen ausreichenden Anteil der Merkmalsstreuung erklären. Die Einzelobjekte lassen sich dann anschaulich in einem Streudiagramm darstellen, bei denen der x-Wert des Objektes dem Wert der ersten D.funktion und der y-Wert dem Wert der zweiten D.funktion entspricht. Als Gütemaß für die ermittelten D.funktionen dient das sog. *Wilk's Lambda*, der Quotient von (durch die Funktion) erklärter und nicht erklärter Streuung. *Wilk's Lambda* lässt sich außerdem derart transformieren, dass eine Signifikanzprüfung der D.funktion vorgenommen werden kann.

Die Wichtigkeit der verschiedenen Merkmalsvariablen für die Trennung der Gruppen lässt sich vorab (vor Durchführung der eigentlichen Analyse) durch Berechnung von *Wilk's Lambda* für jede Variable isoliert berechnen. Deren relativer Bei-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

trag im Vergleich zu den übrigen in der D.funktion vorhandenen Variablen bemisst sich am Standardisierten Koeffizienten der Diskriminanzfunktion. Je höher der Betrag dieses Koeffizienten (positiv oder negativ), desto größer die Bedeutung der Variable für die Trennung. Durch den Vergleich der Koeffizienten erkennt man, anhand welcher Merkmale sich bestimmte Gruppen am stärksten voneinander unterscheiden. Das könnten beispielsweise bestimmte polychlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sein, wenn die durchgeführte Clusteranalyse von Probenstandorten eine plausible Gruppierung der Standorte nach dem auftretenden PAK-Muster ergeben hat.

Für eine detaillierte Darstellung der Theorie und Durchführung der Diskriminanzanalyse wird wiederum auf BACKHAUS et al. (1996) verwiesen.

2.3.8.4 Datenaufbereitung für die multivariate Analyse

Schwermetallgehalte in Blättern und Nadeln

Bei der Beschreibung von Fällen durch mehrere Variablen führen fehlende Werte zum Verlust des gesamten Standortes für die multivariate Analyse, falls diese Lücken nicht durch Schätzwerte (z. B. Mittelwert des Gesamtdatensatzes) ersetzt werden. Bei der Ausscheidung von Ausreißern wurde deswegen weniger restriktiv als bei der bivariaten Korrelation vorgegangen. Hier wurden die Werte aller Standorte zusammengefasst (also ohne etwaige Gruppierung nach Pufferfähigkeit des Untergrundes). Als Ausreißer wurden solche Werte entfernt, die größer als die Summe von Mittelwert und vierfacher Standardabweichung des Datensatzes (ohne den betrachteten Ausreißer) waren. Eine Ausnahme von diesem Ausreißerkriterium bildeten lediglich fünf Pappelproben (Standorte 124, 149, 150, 151, 152) die durch ihre hohen Quecksilberwerte im Streudiagramm immer noch eine deutlich separierte Punktwolke bildeten.

Außerdem wurde keine log-Transformation der Daten vorgenommen, um exponenzielle Verteilungen um eine punktförmige Emissionsquelle entsprechend zu würdigen: Von Elementen, die aufgrund einer gemeinsamen lokalen Quelle exponentielle Verteilungen aufweisen, ist eine höhere wechselseitige Korrelation zu erwarten als von solchen mit anderen Elementen, deren Konzentration (z. B. aus Flächenquellen) nur einen schwachen lokalen Gradienten aufweist. Da ebendiese Korrelationen der Faktoranalyse zugrunde liegen, sollte durch die gewählte Vorgangsweise der Einfluss lokaler Emittenten deutlicher (idealerweise als eigener Faktor) wiedergegeben werden. Nach Entfernung der Ausreißer wurden die z-transformierten Daten der Faktoranalyse unterworfen. Um die Anzahl der Elemente mit hohen Ladungen für mehrere Faktoren zu minimieren (Vereinfachung der Faktorinterpretation) wurde anschließend eine VARIMAX-Rotation der extrahierten Faktoren durchgeführt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Räumliche Verteilungsmuster der Blatt- bzw. Nadelgehalte im Untersuchungsgebiet

3.1.1 Hauptnährelemente

3.1.1.1 Stickstoff (N)

Allgemein: Notwendiger Bestandteil von Proteinen (Stoffwechselenzyme, Speicherproteine), Gerüstsubstanz (Lignin) und Abwehrstoffen (Alkaloide). Unter den gasförmigen Stickstoffverbindungen kann Ammoniak (NH_3) unmittelbare Schäden (Nekrosen) an den Blättern bewirken, NO_x hingegen auch mittelbar als Vorläufersubstanz von bodennahem Ozon (O_3) und durch Stickstoffüberdüngung (Eutrophierung) von empfindlichen Ökosystemen. Außerdem werden durch die Nassdeposition von NO_2 als Salpetersäure (HNO_3) neben einer Bodenversauerung Schäden an der kutikulären Schutzschicht von Koniferennadeln verursacht.

Belastungs*situation:* Im Untersuchungsgebiet müssen folgende anthropogene Quellen als Ursache für erhöhte N-Gehalte erwogen werden: 1. Stahlindustrie (NO_x, NH_3), 2. Düngemittel- und Harnstoffindustrie (Chemie Linz bzw. Nachfolgeunternehmen, NH_3, NO_x, Harnstoff), 3. Kfz-Verkehr (NO_x), 4. Hausbrand und 5. Landwirtschaft im Umland: die NH_3-Emissionen der oberösterr. Landwirtschaft liegen durch den hohen Viehbestand deutlich über dem österreichischen Durchschnitt (ZESSNER et al. 1992). Die industriebürtige Luftbelastung mit NO_x und NH_3 war über lange Zeiträume hinweg sehr stark. Durch zwei Maßnahmenpakete, darunter vor allem die Sanierung der Salpetersäureanlage 1987, konnte die Gesamtemission (Hütten- und chemische Industrie) an NO_x und NH_3 im Zeitraum 1985–94 immerhin um zwei Drittel gesenkt werden[23] (UMWELTBUNDESAMT 1992, 1993). Von den industriellen NO_x-Emissionen besonders betroffen war die im direkten Einflussbereich der Salpetersäureanlage liegende Gemeinde Steyregg (WEISS et al. 1992). Hier wurde im Zeitraum 1985–96 eine Reduktion des Stickstoffeintrags (NH_3/NO_3^-) von 4.6 auf 2.0 g m^{-2} a^{-1} erreicht.

Ausgehend vom Bereich der chemischen Industrie verlief eine Zone hoher N-Blattspiegel in annähernd nordwest-südöstlicher Richtung. Sie umfasste den dem Industriegebiet zugewandten Hang des Pfenningberges, die Gleithänge von Donau und Traunmündung und den nördlichen Teil des Chemie/Stahl-Industriekomplexes. Der südliche Teil des Industriekomplexes (VOEST), sowie der größte Teil des dicht besiedelten Gebietes wies mittlere bis niedrige N-Blattgehalte auf, wobei betont werden muss, dass diese Einstufung sich auf den für das Untersuchungsgebiet typischen Wertebereich bezieht. Verglichen mit überregionalen Werten lag der N-Gehalt der Fichtennadeln nämlich klar über dem österreichischen Durchschnitt (siehe Tabelle 3). Im Gegensatz dazu fügten sich die N-Blattspiegel der untersuchten Pappeln in den aus anderen Untersuchungen (zusammengestellt in VAN DEN BURG 1985) hervorgehenden Normalbereich und lagen deutlich unter den Werten von Pappeln auf stark eutrophiertem Boden (siehe Tabelle 3).

[23] NO_X-Ausstoß (Chemie Holding AG und VOEST): 13844 t/a (1985), 5000 t/a (1994)
NH_3-Ausstoß (Chemie Holding AG und VOEST): 1644 t/a (1985), 500 t/a (1994)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Ausreißer: Extrem hohe Stickstoffwerte fanden sich bei Fichten an den beiden Standorten Nr. 20 und 111 (Abbildung 9). Standort Nr. 20 (nahe der WC-Anlagen eines Autobahnparkplatzes) wurde nicht in die Berechnung der Stickstoffklassen einbezogen.

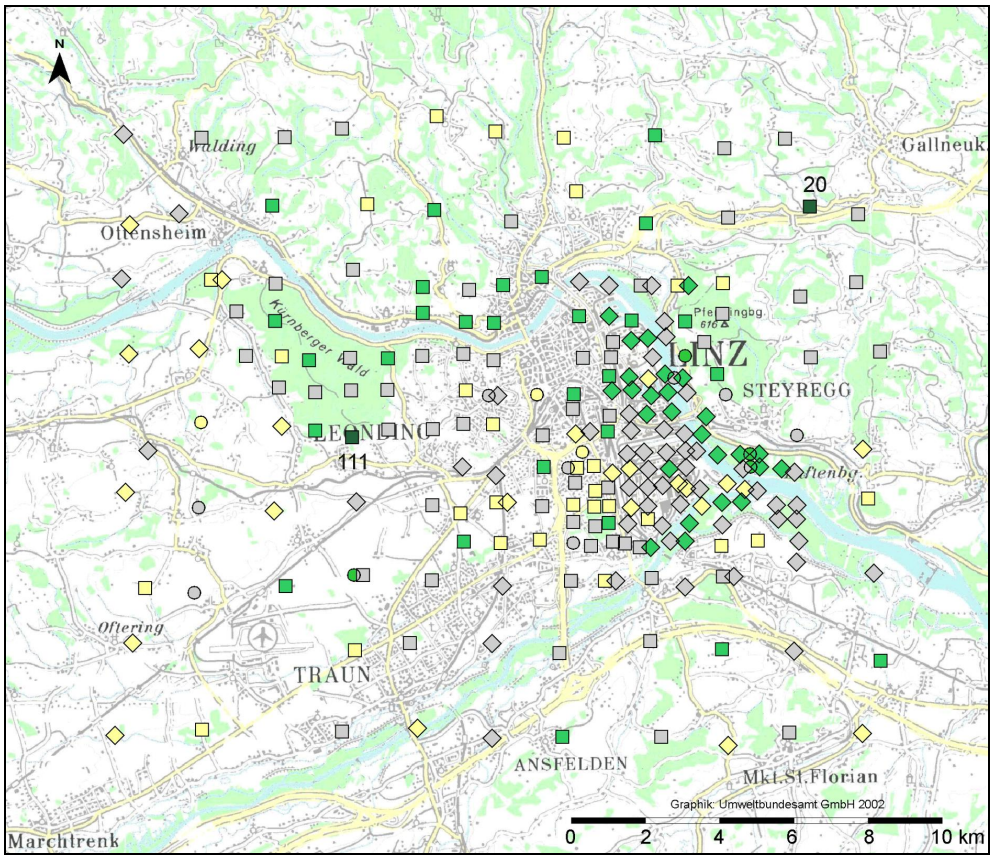


Abbildung 9: Verteilungsmuster der Stickstoffgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach Quartilen. *(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)*

Stickstoff [% TM]	**□ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Extremwert niedrig	–	–	–
1. Quartil	< 1.49	< 1.82	< 1.94
Interquartilbereich	1.49–1.82	1.82–2.47	1.94–2.87
4. Quartil	> 1.82	> 2.47	> 2.87
Extremwert hoch	> 2.31	> 3.44	–

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 3: Vergleichende Zusammenstellung der Stickstoffgehalte [% TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**1.65**	**0.24**	**1.13**	**1.41**	**1.49**	**1.58**	**1.82**	**1.97**	**2.50**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1			1.20						1.70		mittlerer Bereich [1)]
Fl 1	1.33 (a) 1.23–1.40 (b)									1 120 j	landesweite Statistik [2)]
Fl 1	1.20		0.86						1.79	253	landesweite Statistik [3)]
Fl 1			1.13			1.36			1.70	72	landesweite Statistik [4)]
Fl 1	1.09	0.10	0.90			1.10			1.20		ländlich [5)] Hinweis[24]
Fl 2	**1.48**	**0.19**	**1.10**	**1.26**	**1.36**	**1.43**	**1.60**	**1.71**	**2.33**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2			1.07			1.29			1.74	72	österreichweit [4)]
PA	**2.15**	**0.45**	**1.00**	**1.65**	**1.82**	**2.15**	**2.47**	**2.76**	**3.14**	**104**	**diese Arbeit**
PA (c) PA (d)			1.82 2.00						3.02 3.48		Richtwert [6)]
PA	2.50	0.52	1.25						3.75	144	emittentennah [8)]
AH	**2.39**	**0.55**	**1.47**	**1.61**	**1.94**	**2.40**	**2.87**	**3.27**	**3.30**		**diese Arbeit**
AH			1.70						2.20		Richtwert [7)]

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *Bereich der Klasse 2 von drei auf europäischer Ebene zur Einstufung der N-Gehalte festgelegten Klassen (STEFAN et al. 1997)*

[2)] *Österreichisches Bioindikatornetz: (a) Mittelwert 1983–1995, (b) Bereich der 1983–1995 gemessenen Mittelwerte (STEFAN & GABLER 1998)*

[3)] *WBS-Netz 1992 (FÜRST 1994)*

[4)] *innerhalb der European Foliar Chemistry Survey (UNECE, EC) 1995 (STEFAN et al. 1997)*

[5)] *25 ländliche (emittentenferne) Regionen Österreichs 1995 (TRIMBACHER & WEISS 1997)*

[6)] *Normalgehalt: in diesem Bereich sind keine Mangelerscheinungen zu beobachten und Wachstumssteigerung ist erst bei sehr hohen zusätzlichen Düngergaben zu erwarten. Angegeben sind die 25. Perzentile der Untergrenzen (min) und die 75. Perzentile der Obergrenzen (max) der in VAN DEN BURG (1985) aus versch. Quellen zusammengetragenen Normalbereiche, aus: WEISS 1999 (c)* Populus nigra*, (d)* Populus × canadensis

[7)] *Richtwert: ausreichender Mineralstoffgehalt für voll entwickelte Blätter von Neutrieben (BERGMANN 1993)*

[8)] *auf Rieselfeldern (HEINSDORF et al. 1992)*

[24] **Hinweis:** der in den nachfolgenden Tabellen in Übereinstimmung mit WEISS (1999) gebrauchte Ausdruck „ländlich" bezeichnet Werte von Standorten, die den verwendeten Quellen zufolge nicht im Nahbereich von bedeutenden Emittenten (Ballungsräume, Betriebe, hochrangige Straßen) lagen, was jedoch den Einfluss der weiträumigen Verfrachtung auf die Elementgehalte nicht ausschließt. Im Gegensatz dazu kennzeichnet „emittentennah" Werte, die aus dem Nahbereich von Emittenten (Ballungsräume, Betriebe, Straßen etc.) stammen, auch wenn diese das jeweils untersuchte Element möglicherweise gar nicht emittierten. „Landesweite Statistik" schließlich bezieht sich auf großräumige, häufig rasterartige Erhebungen mit meist großem Stichprobenumfang, die sowohl „ländliche" als auch „emittentennahe" Standorte beinhalten können.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.1.2 Schwefel (S)

Allgemein: Makronährelement. Wichtig für die Proteinsynthese und die Photosynthesereaktionen, außerdem Bestandteil von Schutzmechanismen gegen Schadstoffe/Xenobiotika (Glutathion-System) und von Enzymen des Stickstoffhaushalts. Aufnahme (bevorzugt) über die Wurzeln, aber auch aus der Luft als Schwefeldioxid (SO_2). Dabei kann an Standorten mit hoher atmosphärischer SO_2-Konzentration die Versorgung über den Boden in den Hintergrund treten. Die Schadwirkung von Schwefeldioxid liegt einerseits in der Bildung saurer Niederschläge (H_2SO_3, H_2SO_4), andererseits im Auftreten von Membran- und Enzymschädigung durch Schwefeldioxid und abgeleitete Radikale (LANGE et al.1989).

Belastungssituation: Im Ballungsraum Linz wird die größte SO_2-Belastung durch die Verfeuerung von fossilen Brennstoffen (Kohle, Öl) in der (Stahl-)Industrie und zu Heizzwecken im privaten Bereich (Hausbrand) verursacht. Die stärksten Immissionseinwirkungen auf den Schwefelgehalt von Fichtennadeln wurden in früheren Jahren für den Prallhang des Pfenningberges festgestellt, gefolgt vom Gebiet Steyregg und für den im Westen der Industrieanlagen und des Stadtgebietes liegenden Ostteil des Kürnberger Waldes (AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG 1979, UMWELTBUNDESAMT 1992). Die drastische Verbesserung der Belastungssituation ab 1988 war sicherlich zu einem Großteil den Anstrengungen der VOEST zur Reduktion der werkseigenen SO_2-Emissionen zu verdanken (UMWELTBUNDESAMT 1992). Während der vorliegenden Studie (d. h. 1996) betrug das Jahresmittel der SO_2-Belastung ca. 10 µg m^{-3} (Linz, ORF-Zentrum) bzw. ca. 11 µg m^{-3} (Steyregg), lag also unter dem Grenzwert zum Schutz der Vegetation von 20 µg m^{-3} (Jahresmittel; BMLFUW 2001). Die SO_2-Gehalte der Luft (Jahresmittel) im Jahr 2002 lagen im Untersuchungsgebiet um mehr als ein Drittel niedriger als der Vergleichswert 1996. Für die vorliegende Studie ist außerdem von Interesse, dass im Jahr der Probennahme (1996) hohe (im mehrjährigen Vergleich) SO_2-Konzentrationen gemessen wurden (siehe Abbildung 10).

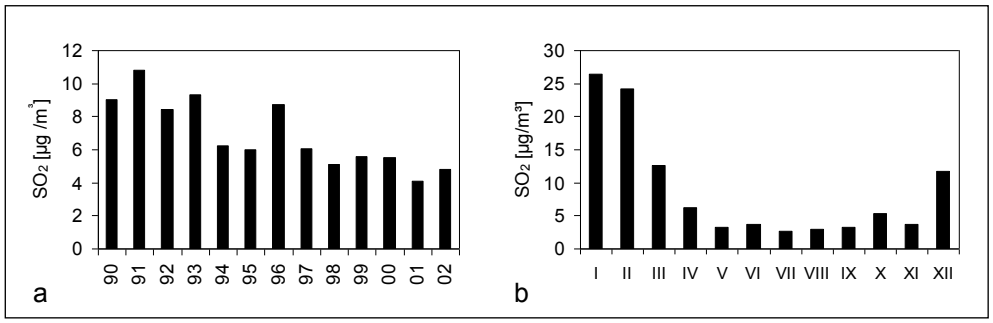


Abbildung 10: (a) Jahresmittel 1990–2002 und (b) Monatsmittel 1996 der durchschnittlichen Schwefeldioxidkonzentration an fünf Messstellen in Linz und Umgebung.

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Die höheren Schwefelgehalte fanden sich gehäuft in der Abwindzone (östlich) der Industrieanlagen. Die Gehalte im urbanen Ballungszentrum sowie in den südlichen und südwestlichen Nachbargemeinden

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

waren, von Ausreißern[25] abgesehen, durchschnittlich bis niedrig. Dem standen durchschnittliche bis hohe Gehalte im Norden des Untersuchungsgebietes gegenüber. Für die einzelnen Baumarten ergab sich folgendes Bild: die **Pappeln** wiesen Schwefel-Blattspiegel auf, die den für diese Art typischen Normalgehalten entsprechen. Gleichzeitig lagen sie deutlich unter den 1975 im gleichen Gebiet gemessenen Werten (siehe Tabelle 4). Ähnlich unauffällig waren die Schwefelgehalte der untersuchten **Ahorn**blätter. Anders zeigte sich die Situation bei den **Fichten**: Der mittlere Schwefelgehalt der ½-jährigen Nadeln lag oberhalb des Bereichs der gesamtösterreichischen Durchschnittswerte 1985–95 (STEFAN 1996) und bei zwei Dritteln der Standorte über dem Immissionsgrenzwert von 0,11 % Nadeltrockengewicht (BMLF 1984; in Abbildung 13 durch strichlierte Linie gekennzeichnet). Mittelwert und Bereich lagen deutlich über den Regionalwerten von 1991[26], bei deren Erhebung ein wesentlich größeres Umland (einschließlich ländlicher Gebiete) einbezogen wurde (siehe Tabelle 4).

Wie Abbildung 13 verdeutlicht, bestanden zwischen den nach Bodenpufferfähigkeit gebildeten Standortkategorien Unterschiede im Schwefelgehalt der ½-jährigen Fichtennadeln. Diese Unterschiede waren im zweiten Nadeljahrgang in gleicher Weise ausgeprägt und waren bei beiden Jahrgängen statistisch signifikant (siehe Kapitel 3.5).

[25] Durch extreme Schwefelgehalte hoben sich drei Standorte von ihrer unmittelbaren Umgebung ab: Standort Nr. 243 liegt am südlichsten Rand des Untersuchungsgebietes (Gemeinde Ansfelden), in Autobahnnähe (rd. 150 m) und nahe eines im Jahr vor der Probennahme errichteten Baumarktes. Letzteres legt die Deposition schwefelhaltiger Baustoffstäube während der Errichtungsphase nahe. Die ebenfalls auffälligen, benachbarten Rasterpunkte 22 und 55 liegen am westlichen Rand des Untersuchungsgebietes (westl. von Ottensheim) beiderseits der Donau. Die Ursache für die dortigen lokalen Extremwerte ist nicht bekannt.

[26] Söllradl, pers. Mitt. 1992, Amt der OÖ Landesregierung, Landesforstdirektion Linz.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

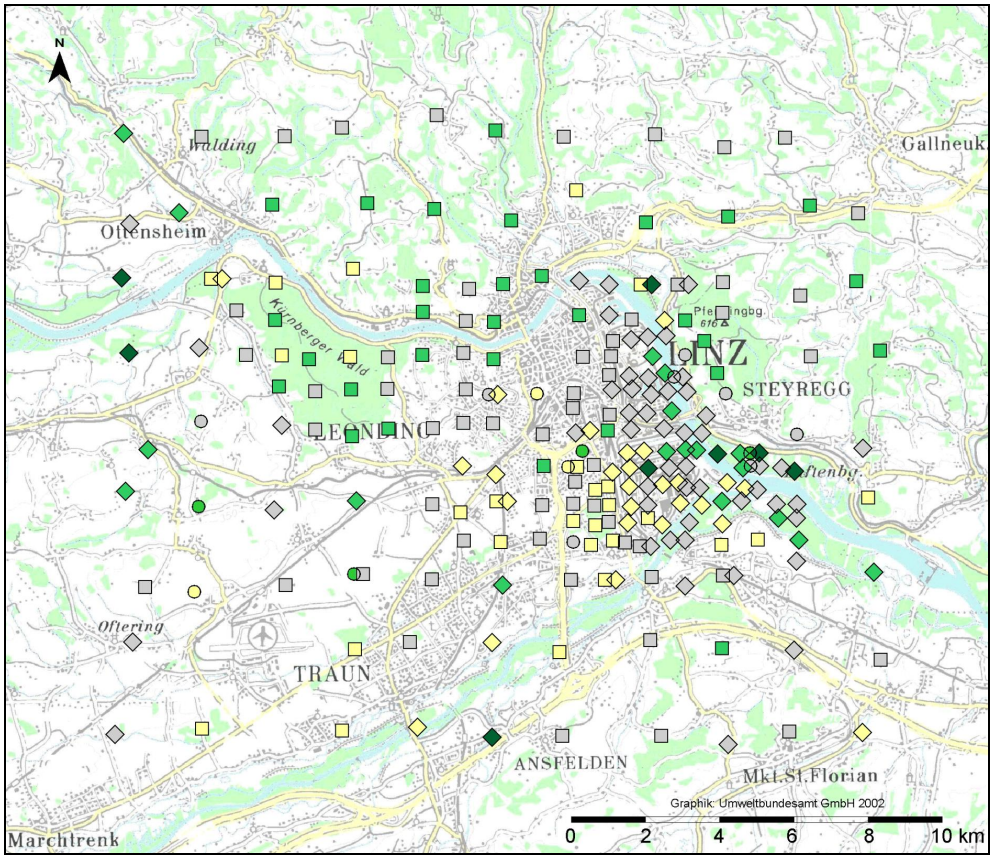


Abbildung 11: Verteilungsmuster der Schwefelgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach Quartilen. (Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, ZI. EB 2003/01080)

Schwefel [% TM]	☐ Fichte	◇ Pappel	○ Ahorn
Extremwert niedrig	–	–	–
1. Quartil	< 0.105	< 0.173	< 0.158
Interquartilbereich	0.105–0.129	0.173–0.258	0.158–0.236
4. Quartil	> 0.129	> 0.258	> 0.236
Extremwert hoch	> 0.165	> 0.390	–

Die höchsten Schwefelgehalte fanden sich in der Kategorie mit der geringsten Bodenpufferfähigkeit, auf denen die vergleichsweise sauersten Böden zu erwarten waren. BERGMANN (1993) bestätigt zwar eine starke pH-Abhängigkeit der pflanzlichen Schwefelversorgung auf S-armen Böden – allerdings in umgekehrter Richtung: die Schwefelverfügbarkeit nimmt auf sauren Böden (die die pflanzenverfügbaren Sulfationen stärker adsorbieren) ab. In der vorliegenden Studie fanden sich jedoch gerade auf den gering gepufferten Böden die höchsten Nadelschwefelgehalte. Die beobachteten Unterschiede in den Nadelgehalten sind also nicht einfach auf die Bodenpufferfähigkeit zurückzuführen. Im Untersuchungsgebiet war der durchschnittliche Nadelschwefelgehalt im Vergleich zu Grenzwerten und österreichweiten Durchschnittswerten (siehe Tabelle 4) so hoch, dass ein maßgeblicher Beitrag des atmosphärischen SO_2 zur Konzentration in den Nadeln angenommen werden kann. In diesem Fall kann die weitgehende Übereinstimmung der Bodenpuffer-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

fähigkeitsklassen mit dem Schwefelgehalt der Nadeln auf erhöhte atmosphärische Schwefeleinträge im Bereich der Böhmischen Masse zurückzuführen sein. Dieses Gebiet zeichnet sich einerseits durch sein saures Ausgangsgestein, andererseits durch vom Linzer Becken bzw. den Donauniederungen abweichende meteorologische Bedingungen (geringere Durchschnittstemperaturen als der Stadtbereich, ober- und außerhalb der in Linz häufigen Inversionswetterlagen) aus. Diese klimatischen und orographischen Unterschiede könnten sowohl über die Schwefeldepositionsrate als auch über die Aufnahme in die Pflanze die Nadelgehalte beeinflussen. (Die SO_2-Aufnahme über die Nadeln hängt vom Öffnungszustand der Spaltöffnungen ab, welcher sich vor allem mit Wasser- und Lichtversorgung ändert).

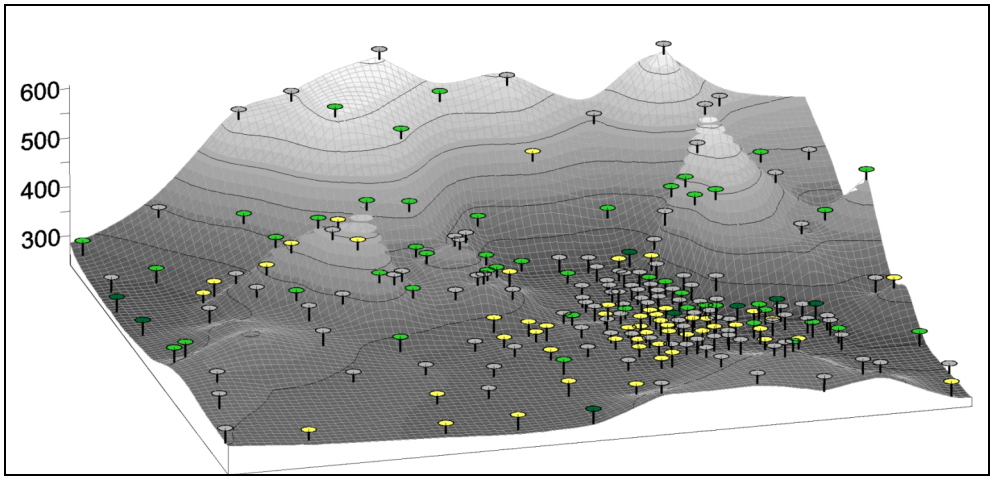


Abbildung 12: Schwefelgehalte in Pappelblättern und ½-jährigen Fichtennadeln.

Schwefel [% TM]	Fichte	Pappel
Extremwert niedrig	–	–
1. Quartil	< 0.105	< 0.173
Interquartilbereich	0.105–0.129	0.173–0.258
4. Quartil	> 0.129	> 0.258
Extremwert hoch	> 0.165	> 0.390

Anmerkung: Das obige Relief wurde aus den Höhen der Probenstandorte errechnet und ist daher nur eine Annäherung an das exakte Höhenmodell. Blick von Süd-Südwest (195°). Vertikale Achse: m Seehöhe, Höhenschichtlinien in Abständen von 50 m.

Sollten die höheren Schwefelgehalte im Norden des Untersuchungsgebietes auf einen verstärkten Immissionseinfluss zurückzuführen sein, bedeutet das ein räumliches Zusammentreffen von höheren SO_2-Immissionen mit ohnehin niedriger Bodenpufferfähigkeit. Die potenzielle Bodenversauerung durch SO_2-Immissionen würde hier also durch das vom Untergrund her zu erwartende geringe Puffervermögen noch begünstigt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

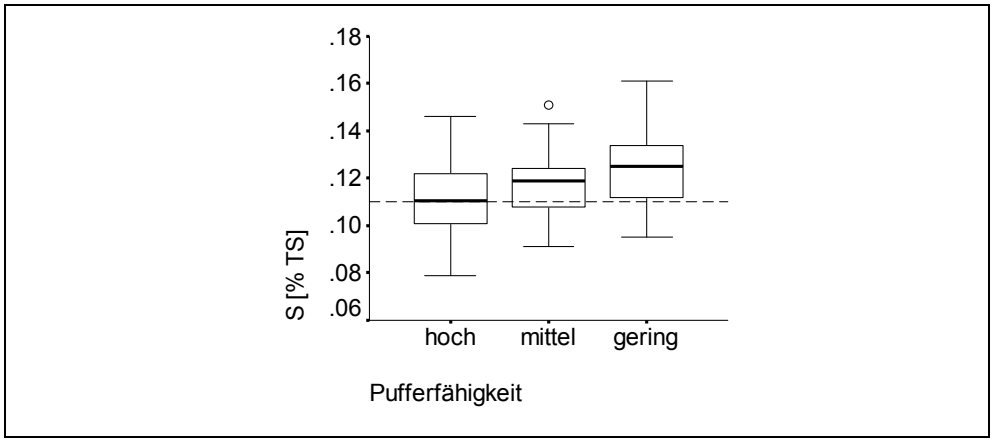


Abbildung 13: Bereich der Schwefelgehalte ½-jähriger Fichtennadeln auf Standorten mit hoher, mittlerer und geringer Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes. Die gestrichelte Linie entspricht dem gesetzlichen Grenzwert.

Tabelle 4: Vergleichende Zusammenstellung der Schwefelgehalte [% TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.118**	**0.016**	**0.079**	**0.097**	**0.105**	**0.117**	**0.129**	**0.137**	**0.161**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1									0.11		Grenzwert [1)]
Fl 1			0.11						0.18		mittlerer Bereich [2)]
Fl 1	0.097–0.104									859	landesweite Statistik [3)]
Fl 1	0.088	0.011	0.06			0.09			0.10	25	ländlich [4)]
Fl 1	0.107	0.014	0.108	0.070	0.088	0.096	0.117	0.126	0.140	65 j	Linz u. Umland [5)]
Fl 2	**0.108**	**0.016**	**0.071**	**0.089**	**0.098**	**0.107**	**0.116**	**0.127**	**0.165**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2									0.14		Grenzwert [1)]
Fl 2	0.097–0.110										landesweite Statistik [3)]
PA	**0.238**	**0.106**	**0.125**	**0.148**	**0.173**	**0.210**	**0.258**	**0.369**	**0.690**	**104**	**diese Arbeit**
PA			0.16						0.54		Richtwert [6)]
PA	0.75		0.81	0.23					1.16	20	Linz u. Umgebung [5)]
AH	**0.209**	**0.048**	**0.152**	**0.154**	**0.158**	**0.201**	**0.236**	**0.288**	**0.306**	**15**	**diese Arbeit**
AH			0.15						0.29		Richtwert [8)]

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln, PA … Pappel, AH … Ahorn, μ … Mittelwert,

σ … Standardabweichung, Min/Max … Minimum/Maximum, Pn … n-tes Perzentil

n … Stichprobenumfang, j … jährlich

1) Gesetzlicher Höchstwert (BMLF 1984)

2) Bereich der Klasse 2 von drei auf europäischer Ebene zur Einstufung der N-Gehalte festgelegten Klassen (STEFAN et al. 1997)

3) Bereich der Jahresmittelwerte 1985–95 des österr. Bioindikatornetzes (Verdichtungsnetz 85) (STEFAN 1996)

4) 25 ländliche (emittentenferne) Regionen Österreichs 1995 (TRIMBACHER & WEISS 1997)

5) Linz und Umgebung 1975, POLLANSCHÜTZ et al. 1979

6) Linz u. Umland: Bezirke Linz-Land, Freistadt, Perg, Urfahr-Umgebung) 1991. Berechnet nach Verdichtungsdaten zum österr. Bioindikatornetz[27] (Söllradl, pers. Mitt. 1989, 1992)

7) unteres Quartil der unteren Grenzen bis oberes Quartil der oberen Grenzen der Wertebereiche von ausreichenden Normalgehalten von Pappelarten, berechnet nach Literaturzusammenstellung von VAN DEN BURG (1985, 1990) zit. in WEISS 1999

8) ausreichende Normalgehalte für Spitzahorn, nach Literaturzusammenstellung von VAN DEN BURG (1985, 1990) zit. in WEISS 1999

[27] SÖLLRADL (1989, 1992): pers. Mitteilg.; Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, Landesforstdirektion Linz.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.1.3 Phosphor (P)

Allgemein: Makronährelement. Zentrale Rolle für den Aufbau von Biomembranen und als „Energieüberträger" im Zellstoffwechsel. Außerdem wichtig für die pflanzliche Reproduktion (Blüten- und Samenbildung, Samenkeimung).

Schadwirkungen: außer bei hohen Düngergaben selten, da die Phosphationen im Boden stark sorbiert werden. Bei P-Überschuss Hemmung der Aufnahme von Schwermetallen (darunter auch Mikronährelemente wie Zink und Eisen), besonders auf alkalischen Böden (BERGMANN 1993). Hervorzuheben ist der Einsatz von Phosphaten in der Metallindustrie. Phosphor wird einerseits in Stählen verwendet (Phosphorlegierungen), andererseits dient die durch das „Phosphatieren" (z. B. in Zinkphosphatlösungen) erzeugte Oberflächenbeschichtung als (Basis-) Korrosionsschutz und als Untergrund für nachfolgende Lackierungen, sowie als Gleitschicht auf Umformblechen (DOBLER et al. 2003).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Die Verteilung der Phosphorgehalte der Nadel- bzw. Blattproben im Untersuchungsgebiet zeigte keine auffällige Zonierung, mit Ausnahme der einzelnen Extremwerte, die sich überwiegend im dicht bebauten städtischen Bereich fanden.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

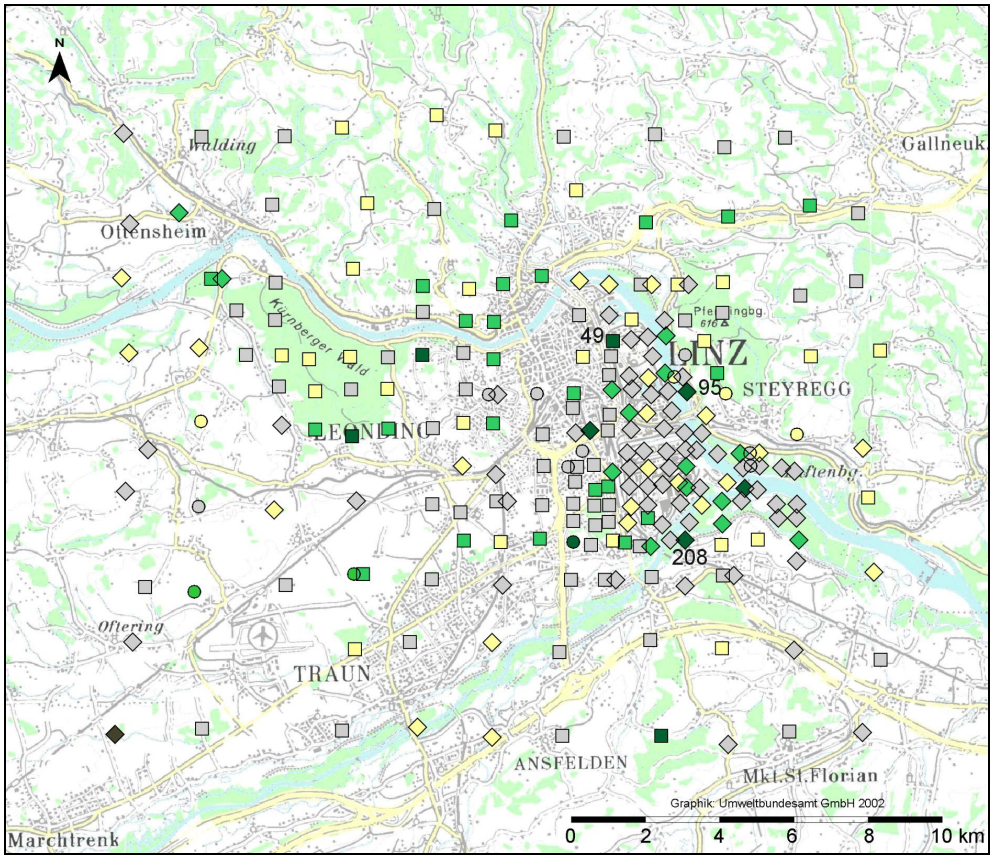


Abbildung 14: Verteilungsmuster der Phosphorgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach Quartilen. (Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, ZI. EB 2003/01080)

Phosphor [% TM]	**☐ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Extremwert niedrig	–	< 0.085	–
1. Quartil	< 0.17	< 0.16	< 0.14
Interquartilbereich	0.17–0.21	0.16–0.21	0.14–0.21
4. Quartil	0.21	0.21	0.21
Extremwert hoch	> 0.27	> 0.285	–

Abgesehen von erhöhten Werten am Rande der Metallindustrie (s. o.) lässt sich nur für drei dieser Extremwerte die Ursache aus der unmittelbaren Umgebung der Probebäume vermuten (Punkt 49: gegenüber landwirtschaftl. Betrieb; Punkt 95: Standort bei Chemiegelände; Punkt 208: Standort nahe Kleingartenverein: Düngung). Der im Staubniederschlag durch lokal stark erhöhte Phosphorgehalte kenntliche Einfluss der chemischen Industrie (HAGER 2002b) fand sich in der räumlichen Verteilung der Pflanzengehalte nicht wieder. Das liegt möglicherweise an der oben angesprochenen starken Phosphatbindung im Boden in Kombination mit einer diesfalls vernachlässigbaren Aufnahme über die Blattorgane. In diesem Zusammenhang fielen auch die im Vergleich zu anderen Elementen geringen Unterschiede im oberen Konzentrationsbereich zwischen den Baumarten auf (vgl. die 75er-Perzentilen in Tabelle 5). Von den Werten her lagen Pappeln und Ahorn im unte-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ren Bereich der in der Literatur angegebenen Richtwerte für ausreichende Mineralstoffgehalte und unter denen eines stark eutrophierten Standorts (siehe Tabelle 5). Ähnlich niedrig waren die Phosphorgehalte der Ahornblätter im Vergleich mit anderen Untersuchungen (siehe Tabelle 5), wenngleich auffällt, dass auch an urban-industriellen Standorten in Ungarn relativ geringe Blattspiegel festgestellt wurden (KOVACS et al. 1981). Im Unterschied zur Situation bei den Laubbaumarten fanden sich hohe Phosphorgehalte in den Fichtennadeln: deren Werte übertrafen den österreichweiten und europäischen Durchschnitt und überstiegen deutlich den Durchschnittsgehalt ländlicher österreichischer Standorte (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Vergleichende Zusammenstellung der Phosphorgehalte [% TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.19**	**0.04**	**0.12**	**0.15**	**0.17**	**0.19**	**0.21**	**0.24**	**0.29**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1			0.10						0.20		mittlerer Bereich [1)]
Fl 1	0.15–0.17									1120 j	landesweite Statistik [2)]
Fl 1	0.158		0.07						0.26	253	landesweite Statistiken [3)]
Fl 1	0.13	0.03	0.08			0.12			0.21	25	ländlich [4)]
Fl 2	**0.15**	**0.04**	**0.09**	**0.11**	**0.12**	**0.15**	**0.18**	**0.21**	**0.29**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2			0.06			0.13			0.26	72	landesweite Statistiken [5)]
Fl 2	0.07–0.13	0.07–0.12	0.03	0.05–0.07				0.09–0.19	0.23	72	ländlich [6)]
PA	**0.19**	**0.05**	**0.07**	**0.13**	**0.16**	**0.18**	**0.21**	**0.26**	**0.38**	**104**	**diese Arbeit**
PA			0.18						0.30		Richtwert
(a)			0.16						0.34		Richtwert
(b)			0.16						0.46		Richtwert
AH	**0.18**	**0.07**	**0.07**	**0.09**	**0.14**	**0.16**	**0.21**	**0.29**	**0.33**	**15**	**diese Arbeit**
AH			0.15						0.25		Richtwert [7)]
AH			0.13						0.54		Richtwert [8)]

Fl 1 bzw. 2 … ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln; PA … Pappel, AH … Ahorn, μ … Mittelwert, σ … Standardabweichung

Min/Max … Minimum/Maximum; P n … n-tes Perzentil, n … Stichprobenumfang, j …jährlich

[1)] *Bereich der Klasse 2 von drei auf europäischer Ebene zur Einstufung der N-Gehalte festgelegten Klassen (STEFAN et al. 1997)*

[2)] *Österr. Bioindikatornetz: Bereich der jährlichen Mittelwerte 1983–95 (STEFAN & GABLER 1998)*

[3)] *WBS-Netz 1992 (FÜRST 1994)*

[4)] *25 ländliche (emittentenferne) Regionen Österreichs 1995 (TRIMBACHER & WEISS 1997)*

[5)] *1995 (STEFAN et al. 1997)*

[6)] *Vorarlberg (A) 1988: Bereiche der Statistiken (Mittelwert, Median, P 10 und P 90) für vier ländliche (emittentenferne) Regionen (SCHWARZL & WEISS 1996)*

[7)] *ausreichender Mineralstoffgehalt für voll entwickelte Blätter von Neutrieben (BERGMANN 1993)*

[8)] *unteres Quartil der unteren Grenzen bis oberes Quartil der oberen Grenzen der Wertebereiche von ausreichenden Normalgehalten von Pappelarten, berechnet nach Literaturzusammenstellung von VAN DEN BURG (1985, 1990) zit. in WEISS (1999)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.1.4 Kalium (K)

Allgemein: Kalium spielt eine äußerst wichtige Rolle bei vielen Vorgängen im pflanzlichen Organismus, darunter bei der Energieumwandlung im Chloroplasten, der Spaltöffnungsbewegung, der Aktivierung von Enzymen, der Eiweißsynthese, dem Zellwachstum und dem Assimilattransport im Bast (MARSCHNER 1997). Dem entspricht der pflanzliche Kaliumbedarf, der an zweiter Stelle (nach Stickstoff) unter den mineralischen Nährstoffen rangiert. Kaliummangel führt zu Wachstumseinbußen und erhöhter Anfälligkeit für Trockenstress (kennzeichnend sind Welkeerscheinungen und Blattrandnekrosen, bei der Fichte Nadelvergilbung und -verlust, besonders im Bereich der Zweigenden). Kaliummangel tritt leichter auf sauren Böden mit geringer Kationenaustauschkapazität (KAK) oder auf landwirtschaftlich übernutzten Böden mit hohem Anteil an Dreischicht-Tonmineralien auf (BERGMANN 1993). Schadsymptome durch übermäßige Kaliumversorgung sind selten und werden meistens indirekt (z. B. durch induzierten Kalzium- oder Magnesiummangel) verursacht (BERGMANN 1993).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Die räumliche Verteilung der Kaliumgehalte ließ, wie auch bei Phosphor, keine ausgeprägten Muster erkennen. Bei Betrachtung der Absolutgehalte lässt sich bei den ½-jährigen Fichtennadeln eine optimale Kaliumversorgung (K-Gehalt > 0.6 % TM: HÜTTL 1991) feststellen, die klar über den Werten ländlicher Regionen und sogar über dem landesweiten Durchschnitt liegt (siehe Tabelle 6). Tatsächlich wurde auf mehr als einem Fünftel der Standorte der relevante forstgesetzliche Höchstwert (0.85 % TM) überschritten (Tabelle 37 auf S. 169). Die K-Konzentration der Pappelblätter war, offensichtlich baumartbedingt, wesentlich höher als jene der Fichtennadeln oder Ahornblätter. Sie lässt aber beim Vergleich mit Richtwerten keinen Schluss auf eine deutliche regionale Erhöhung zu und liegt unter den im Bereich von Hüttenwerken (ehem. Sowjetunion) gemessenen Durchschnittswerten von 1.4–2.1 % TM (KOVNATSKY & SURNIN 1993). Auch bei Ahorn gibt der Vergleich mit Literaturdaten (WEISS 1999) keinen Hinweis auf tendenziell erhöhte Kaliumgehalte im Untersuchungsgebiet.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

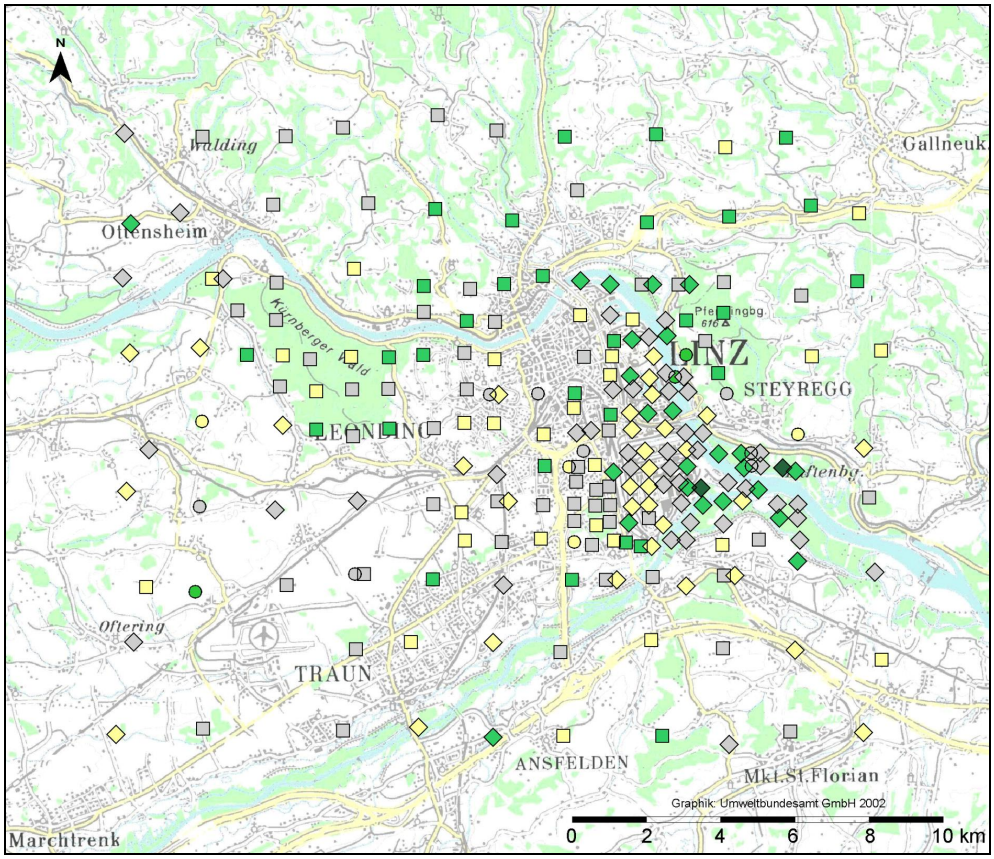


Abbildung 15: Verteilungsmuster der Kaliumgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach Quartilen. *(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)*

Kalium [% TM]	☐ Fichte	◇ Pappel	○ Ahorn
Extremwert niedrig	–	–	–
1. Quartil	< 0.60	< 1.02	< 0.70
Interquartilbereich	0.60–0.85	1.02–1.57	0.70–1.26
4. Quartil	> 0.85	> 1.57	> 1.26
Extremwert hoch	–	> 2.39	–

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 6: Vergleichende Zusammenstellung der Kaliumgehalte [% TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.72**	**0.18**	**0.29**	**0.51**	**0.60**	**0.68**	**0.85**	**0.99**	**1.17**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1			0.34						0.42		Richtwert [1)]
Fl 1			0.35						0.90		Richtwert [2)]
Fl 1	0.62–0.67									1120 j	landesweite Statistik [3)]
Fl 1	0.53	0.14	0.28			0.50			0.80	25	ländlich [4)]
Fl 2	**0.57**	**0.14**	**0.24**	**0.40**	**0.47**	**0.57**	**0.66**	**0.76**	**0.96**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2			0.28			0.52			0.84	72	landesweite Statistik [5)]
PA	**1.29**	**0.41**	**0.39**	**0.77**	**1.02**	**1.29**	**1.57**	**1.80**	**2.69**	**104**	**diese Arbeit**
PA			1.20						1.80		Richtwert [6)]
PA			0.20			1.02			2.37	100	landesweite Statistik [7)]
AH	**0.97**	**0.29**	**0.56**	**0.59**	**0.70**	**0.93**	**1.26**	**1.39**	**1.42**	**15**	**diese Arbeit**
AH			0.78						1.60		Richtwert [8)]

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *ausreichender K-Gehalt, österr. Bioindikatornetz (STEFAN 1992 a)*

[2)] *Bereich der Klasse 2 von drei auf europäischer Ebene zur Einstufung der K-Gehalte festgelegten Klassen (STEFAN et al. 1997)*

[3)] *Österreichisches Bioindikatornetz: Bereich der 1983–1995 gemessenen Mittelwerte (STEFAN & GABLER 1998)*

[4)] *25 ländliche (emittentenferne) Regionen Österreichs 1995 (TRIMBACHER & WEISS 1997)*

[5)] *1995 (STEFAN et al. 1997)*

[6)] *ausreichender K-Gehalt, voll entwickelte Blätter von Neutrieben (BERGMANN 1993)*

[7)] *Bulgarien, gewaschene Blätter von* Populus nigra *(DJINGOVA et al. 1995)*

[8)] *unteres Quartil der unteren Grenzen bis oberes Quartil der oberen Grenzen der Wertebereiche von ausreichenden Normalgehalten für* Acer pseudoplatanus *(Spitzahorn), berechnet nach Literaturzusammenstellung von VAN DEN BURG (1985,1990) zit. in WEISS (1999)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.1.5 Kalzium (Ca)

Allgemein: Wichtiger Einfluss auf die Stabilität der Zellmembranen, auf das Streckungswachstum der Zellen, bei der Osmoregulation, vor allem aber als sekundärer Botenstoff für die Reaktion auf Reize wie Trockenstreß, Infektion oder mechanische Verletzungen (MARSCHNER 1997). Kalziummangel in der Pflanze ist selten, da auch Ca-arme Böden meist noch genügende Konzentrationen aufweisen: Der eigentliche Nachteil geringer Bodengehalte liegt in der Versauerung des Bodens und den damit verbundenen Erscheinungen wie gehemmter Mg- und K-Aufnahme oder der potenziell erhöhten Verfügbarkeit von Schwermetallen. Bäume erleiden bei Kalziummangel starke Beeinträchtigungen des Wurzelwachstums, außerdem kann es zum Vertrocknen und Absterben der Triebspitzen kommen. Bei der Untersuchung der neuartigen Waldschäden („Waldsterben“) wurde Ca-Mangel meist gemeinsam mit Kalium- und Magnesiummangel beobachtet (BERGMANN 1993). Der Ca-Gehalt von Fichtennadeln kann in Abhängigkeit vom Boden stark schwanken (FINK 1992).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Fichte, Pappel und Ahorn zeigten im Vergleich zu Literaturdaten hohe Durchschnittsgehalte an Kalzium. Die mittleren Ca-Werte lagen im Untersuchungsgebiet über den in WEISS (1999) zusammengestellten und auszugsweise in Tabelle 7 wiedergegebenen Werten für ländliche (emittentenferne) Standorte. Die Ca-Gehalte der Fichtennadeln übertrafen außerdem die österreichweiten Durchschnittswerte (siehe Tabelle 7), die ohnehin schon emittentennahe Gebiete einbeziehen. Standorte mit (für das Untersuchungsgebiet) unterdurchschnittlichem Ca-Gehalt in Nadel bzw. Blatt fanden sich erwartungsgemäß gehäuft im Gebiet nördlich der Donau und im Bereich des Kürnberger Waldes, wo silikatisches Ausgangsmaterial vorliegt. Dieses Ergebnis spiegelt die Zonierung der eng mit dem Bodenkalziumgehalt verknüpften Pufferfähigkeit des Untergrundes wider. Statistisch absicherbar (Kruskal-Wallis Test, $p \leq .05$) waren die untergrundabhängigen Konzentrationsunterschiede jedoch nur bei Ahorn. Auffällig waren außerdem die vergleichsweise sehr hohen Kalziumkonzentrationen im Laub aller untersuchten Laubbaumarten (siehe Tabelle 7). Hier könnte ein Zusammenhang mit den bei Abgasentschwefelung und anderen Verfahren durch die VOEST umgesetzten, sehr großen Kalkmengen bestehen (im Geschäftsjahr 2000 rd. 600 000 t Kalk und Kalksplitt: VOESTALPINE STAHL GMBH 2001).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

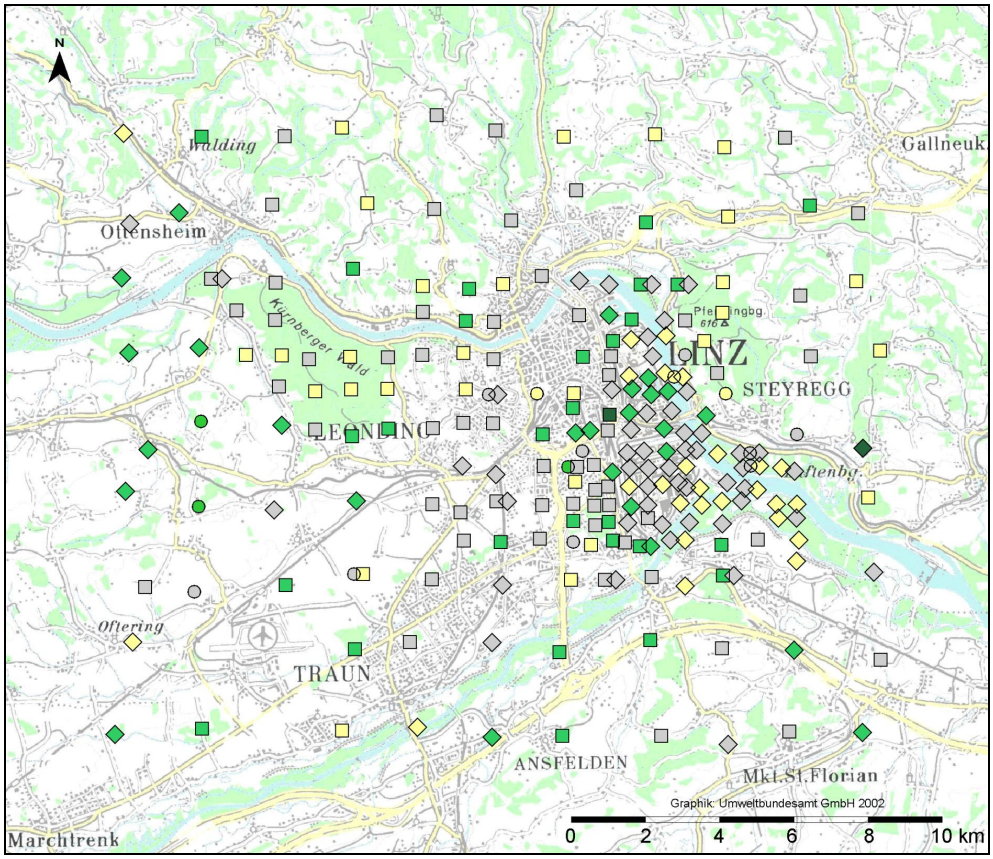


Abbildung 16: Verteilungsmuster der Kalziumgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach Quartilen. (Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Kalzium [% TM]	**☐ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Extremwert niedrig	–	–	–
1. Quartil	< 0.44	< 2.13	< 1.87
Interquartilbereich	0.44–0.71	2.13–3.20	1.87–3.34
4. Quartil	> 0.71	> 3.20	> 3.34
Extremwert hoch	1.12	4.81	–

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 7: Vergleichende Zusammenstellung der Kalziumgehalte [% TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.59**	**0.19**	**0.21**	**0.35**	**0.44**	**0.60**	**0.71**	**0.81**	**1.09**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1			0.15						0.60		Richtwert [1)]
Fl 1	0.41–0.58									1120 j	landesweite Statistik [2)]
Fl 1	0.47	0.22	0.19			0.45			1.00	25	ländlich [3)]
Fl 1	0.10–0.38		0.08						0.45	44 j	ländlich [4)]
Fl 2	**0.84**	**0.30**	**0.24**	**0.45**	**0.61**	**0.86**	**1.07**	**1.22**	**1.60**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2			0.26			0.71			1.34	72	landesweite Statistik [5)]
Fl 2	0.32–0.44		0.13	0.19–0.33		0.29–0.42		0.45–0.62	0.70	72	ländlich [6)]
PA	**2.68**	**0.78**	**1.12**	**1.68**	**2.13**	**2.63**	**3.20**	**3.66**	**4.92**	**104**	**diese Arbeit**
PA			0.30						1.50		Richtwert [7)]
PA	1.82	0.41								19	ländlich [8)]
AH	**2.53**	**0.97**	**0.69**	**1.18**	**1.87**	**2.45**	**3.34**	**3.94**	**4.01**	**15**	**diese Arbeit**
AH			0.50						3.23		Richtwert [9)]
AH	1.46									10	ländlich [10)]

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *Bereich der Klasse 2 von drei auf europäischer Ebene zur Einstufung der Ca-Gehalte festgelegten Klassen (STEFAN et al. 1997). Der Median der Fichten liegt bereits am Übergang zur dritten (Ca-reichsten) Klasse.*

[2)] *Österreichisches Bioindikatornetz: Bereich der 1983-1995 gemessenen Mittelwerte (STEFAN & GABLER 1998)*

[3)] *25 ländliche (emittentenferne) Regionen Österreichs 1995 (TRIMBACHER & WEISS 1997)*

[4)] *Bereich der Mittelwerte, Min u. Max aus sieben Regionen Österreichs für die Periode 1983–87 (STEFAN 1992b)*

[5)] *innerhalb der European Foliar Chemistry Survey (UNECE, EC) 1995 (STEFAN et al. 1997)*

[6)] *Bereich der Statistiken für vier Regionen Vorarlbergs 1988 (SCHWARZL & WEISS 1996)*

[7)] *Ausreichende Ca-Gehalte, voll entwickelte Blätter von Neutrieben (BERGMANN 1993)*

[8)] *Bulgarien, gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) 1986–91 und 1994 (DJINGOVA et al. 1996)*

[9)] *unteres Quartil der unteren Grenzen bis oberes Quartil der oberen Grenzen der Wertebereiche von ausreichenden Normalgehalten für* Acer pseudoplatanus *(Spitzahorn), berechnet nach Literaturzusammenstellung von VAN DEN BURG (1985,1990) zit. in WEISS (1999)*

[10)] *ländlich (emittentenfern) in Kerecsend (Ungarn) 1991 (KOVACS et al. 1994)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.1.6 Magnesium (Mg)

Allgemein: Magnesium spielt als Bestandteil des Chlorophylls bei der pflanzlichen Energiegewinnung und der Bindung des Kohlendioxids eine wichtige Rolle. Auch für die räumliche Koordination anderer biokatalytischer Prozesse ist Mg notwendig. Zusätzlich hat Magnesium pH-regulierende Funktion und dient der Einstellung des Anionen-Kationen-Gleichgewichts (MARSCHNER 1997). Die Aufnahme von Mg aus der Bodenlösung kann durch andere Kationen (K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mn^{2+}) aber auch Protonen (H^+) gehemmt werden. Letzteres bedingt eine Herabsetzung der Mg-Aufnahme bei Bodenversauerung, wobei die gleichzeitig verstärkt mobilisierten Al^{3+}-Kationen um die Aufnahme konkurrieren. Magnesiummangel führt unter anderem zu den aus dem Symptomenkomplex „neuartige Waldschäden“ bekannten Blatt- und Nadelchlorosen (BERGMANN 1993).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Der durchschnittliche Magnesiumgehalt der Fichtennadeln war unauffällig und stand in Zusammenhang mit der Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes siehe Abbildung 17 und Kapitel 3.5.1). Ebenso unauffällig waren die Mg-Werte von Pappel und Ahorn. Bezogen auf den im Untersuchungsgebiet aufgetretenen Wertebereich allerdings wurden im Bereich der Stahlindustrie durchwegs überdurchschnittliche Magnesiumgehalte gemessen. Die Ursachen für die beiden beobachteten Extremwerte im Westen des Untersuchungsgebietes (Kürnberger Wald und Oftering) konnten nicht festgestellt werden, gleiches gilt für den einzelnen Spitzenwert an der östlichen Grenze des Aufnahmerasters.

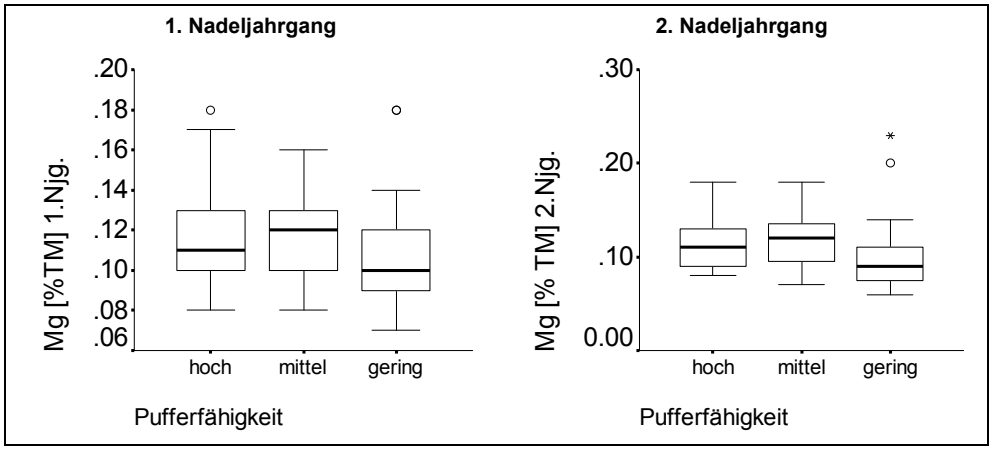


Abbildung 17: Bereich der Magnesiumgehalte in Fichtennadeln auf Standorten unterschiedlicher Bodenpufferfähigkeit.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

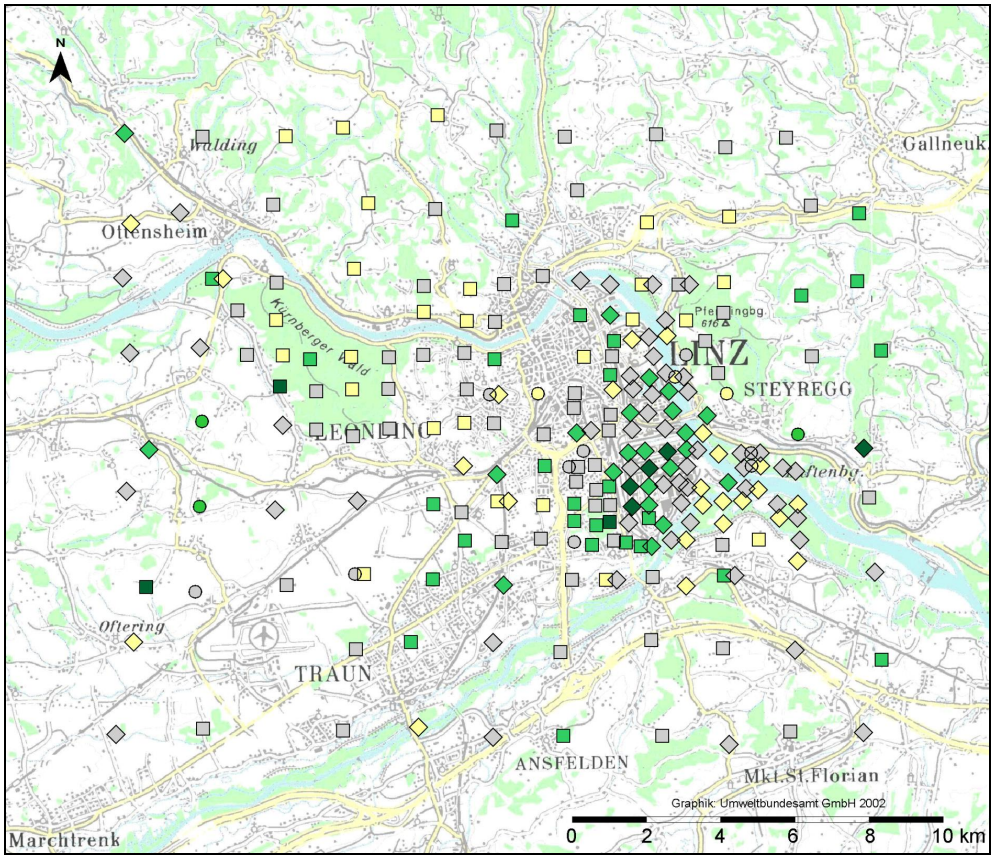


Abbildung 18: Verteilungsmuster der Magnesiumgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach Quartilen. (Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Magnesium [% TM]	☐ Fichte	◇ Pappel	○ Ahorn
Extremwert niedrig	–	–	–
1. Quartil	< 0.10	< 0.29	< 0.22
Interquartilbereich	0.10–0.13	0.29–0.44	0.22–0.42
4. Quartil	> 0.13	> 0.44	> 0.42
Extremwert hoch	> 0.175	> 0.665	–

Bei allen drei Baumarten lag der durchschnittliche Mg-Blattspiegel innerhalb des aus anderen Untersuchungen bekannten Bereiches (siehe Tabelle 8).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 8: Vergleichende Zusammenstellung der Magnesiumgehalte [% TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.11**	**0.02**	**0.07**	**0.09**	**0.10**	**0.11**	**0.13**	**0.14**	**0.18**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1			0.06						0.15		Richtwert [1)]
Fl 1			0.08						0.11		Richtwert [2)]
Fl 1	0.11–0.13									1120 j	landesweite Statistik [3)]
Fl 1	0.107	0.026	0.05			0.106			0.17	25	ländlich [4)]
Fl 2	**0.11**	**0.03**	**0.06**	**0.07**	**0.09**	**0.10**	**0.12**	**0.15**	**0.23**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2			0.06			0.13			0.31	72	landesweite Statistik [5)]
PA	**0.39**	**0.16**	**0.15**	**0.24**	**0.29**	**0.37**	**0.44**	**0.59**	**1.19**	**104**	**diese Arbeit**
PA			0.20						0.30		Richtwert
PA	0.42	0.16								19	ländlich [6)]
AH	**0.31**	**0.11**	**0.14**	**0.16**	**0.22**	**0.29**	**0.42**	**0.46**	**0.46**	**15**	**diese Arbeit**
AH			0.15						0.30		Richtwert [7)]

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH..... Ahorn

μ..... Mittelwert

σ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n..... n-tes Perzentil

n..... Stichprobenumfang

j..... jährlich

[1)] *Bereich der Klasse 2 von drei auf europäischer Ebene zur Einstufung der Mg-Gehalte festgelegten Klassen (STEFAN et al. 1997)*

[2)] *nicht ausreichend (STEFAN 1992a)*

[3)] *Österr. Bioindikatornetz: Bereich der Mittelwerte 1993–95 (STEFAN & GABLER 1998)*

[4)] *25 ländliche (emittentenferne) Regionen Österreichs 1995 (TRIMBACHER & WEISS 1997)*

[5)] *(Österreich) innerhalb der European Foliar Chemistry Survey (UNECE, EC) 1995 (STEFAN et al. 1997)*

[6)] *Bulgarien, gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) 1986–91 und 1994 (DJINGOVA et al. 1996)*

[7)] *ausreichende Mg-Gehalte, voll entwickelte Blätter von Neutrieben (BERGMANN 1993)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2 Schwermetalle und Halogene

3.1.2.1 Eisen (Fe)

Allgemein: Eisen ist Bestandteil einer Reihe von pflanzlichen Enzymen, die in Oxidations- bzw. Reduktionsvorgängen wirksam sind und daher eine grundlegende Funktion bei Atmung, Photosynthese, Stickstoffassimilation, Entgiftung (Radikale) und anderen wichtigen Stoffwechselvorgängen besitzen (MARSCHNER 1997). Eisenmangel, der durch Blatt- bzw. Nadelchlorosen auffällig wird, ist selten durch zu niedrige Bodeneisengehalte bedingt, sondern Folge einer Vielzahl anderer möglicher Störeinflüsse (Bodenverdichtung, -vernässung, hoher Boden-pH, unausgewogenes Nährstoffangebot u. a.). BERGMANN (1993) zählt Fe-Mangel zu den am schwersten behebbaren Nährstoffmangelkrankheiten. Eisenüberschuss tritt normalerweise kaum auf, Schadsymptome sind dementsprechend von ernährungsphysiologischer Seite nur spärlich untersucht (BERGMANN 1993).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Eine Verdichtung der Höchstwerte trat im Bereich der Eisen- und Stahlindustrie (VOEST) auf, von wo sich die Zone mäßig bis stark belasteter Standorte annähernd mit der Hauptwindrichtung (Ost-West) ausdehnte. Mit zunehmender Entfernung vom städtischen Ballungsraum nahmen die Eisengehalte ab.

Neben der räumlichen Konzentration sehr hoher Eisengehalte im Bereich der Stahlindustrie, die ein Vielfaches des „urbanen Hintergrundgehaltes“ für den Raum Linz erreichten, lag bereits der durchschnittliche Fe-Gehalt der ½-jährigen Fichtennadeln im gesamten Untersuchungsgebiet deutlich über den in Österreich bei großflächigen Erhebungen ermittelten Werten. Die Eisengehalte entsprachen denen nahe der Stahlhütte Leoben (siehe Tabelle 9). Auch die Fe-Gehalte der Pappel- und Ahornblätter lagen im Untersuchungsgebiet deutlich über typischen Richtwerten aus der Literatur (siehe Tabelle 9).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

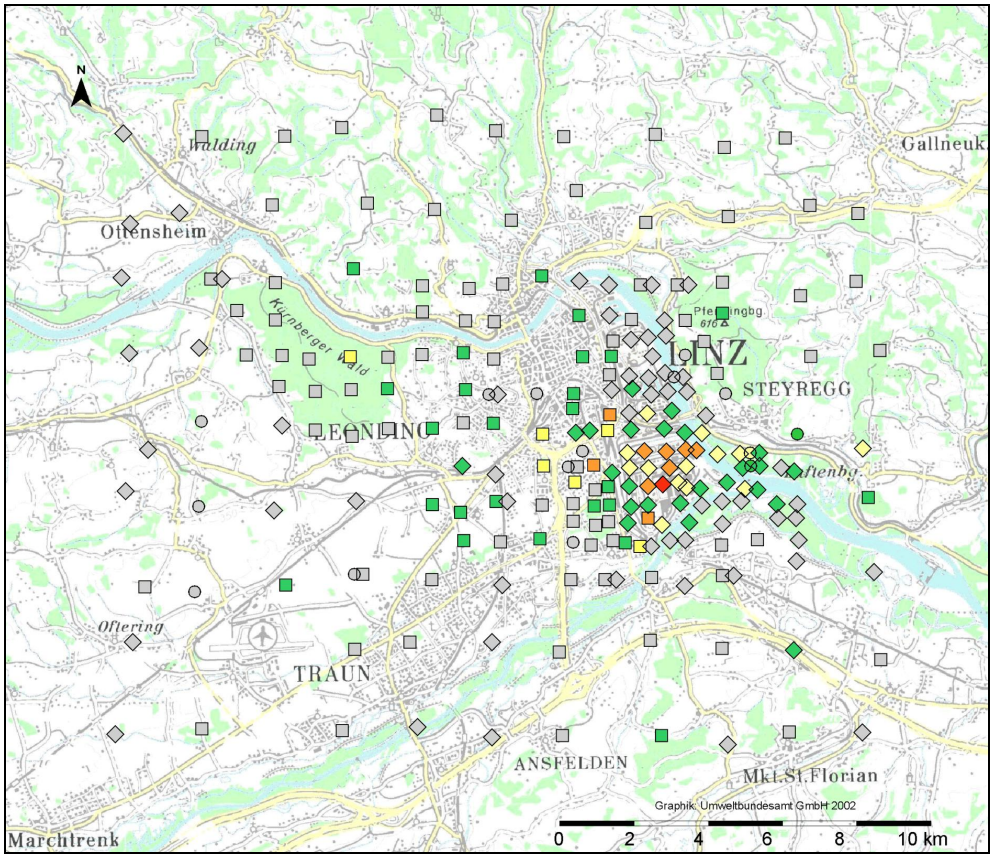


Abbildung 19: Verteilungsmuster der Eisengehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Eisen [mg kg^{-1}]		**☐ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Klasse 0	bis	151	260	485
Klasse 1	bis	302	518	844
Klasse 2	bis	604	1037	1202
Klasse 3	bis	1208	2074	–
Klasse 4	über	1208	2074	

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 9: Vergleichende Zusammenstellung der Eisengehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**152**	**139**	**45**	**70**	**88**	**115**	**163**	**236**	**892**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1			20						200		Richtwert [1)]
Fl 1			25						410		Richtwert [2)]
Fl 1			25			39			211	243	landesweite Statistik [3)]
Fl 1	44	19	18	25	30	40	52	73	94	48	ländlich [4)]
Fl 1	230	255	46			126			871	25	emittentennah [5)]
Fl 2	**229**	**198**	**51**	**88**	**116**	**176**	**263**	**428**	**1484**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2			28			56			199	72	landesweite Statistik [6)]
Fl 2	51–58		35	36–44		47–56		68–77	147	72	ländlich [7)]
PA	**379**	**395**	**75**	**111**	**150**	**225**	**423**	**821**	**2485**	**104**	**diese Arbeit**
PA			60						238		Richtwert [8)]
PA	186	61								19	ländlich [9)]
AH	**369**	**218**	**150**	**155**	**246**	**286**	**485**	**794**	**949**	**15**	**diese Arbeit**
AH			63						212		Richtwert [10)]

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *Bereich der Klasse 2 von drei auf europäischer Ebene zur Einstufung der Fe-Gehalte festgelegten Klassen (STEFAN et al. 1997).*

[2)] *mittlere Fe-Konzentrationen, nach Literaturzusammenstellung von HEINZE & FIEDLER (1992) zit. in WEISS (1999)*

[3)] *Österr. Waldschadensbeobachtungssystem (WBS-Netz) 1993 (FÜRST 1996)*

[4)] *25 ländliche (emittentenferne) Regionen Österreichs 1993, 1995 (TRIMBACHER & WEISS 1997, WEISS 1998)*

[5)] *nahe Stahlhütte Leoben (Österreich), berechnet aus Daten von TRIMBACHER & WEISS (1997), WEISS & TRIMBACHER (1998)*

[6)] *(Österreich) innerhalb der European Foliar Chemistry Survey (UNECE, EC) 1995 (STEFAN et al. 1997)*

[7)] *Bereich der Statistiken für vier Regionen Vorarlbergs 1988 (SCHWARZL & WEISS 1996)*

[8)] *unteres Quartil der unteren Grenzen bis oberes Quartil der oberen Grenzen der Wertebereiche von ausreichenden Normalgehalten für Pappelarten, berechnet nach Literaturzusammenstellung von VAN DEN BURG (1985, 1990) zit. in WEISS (1999)*

[9)] *Bulgarien, gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) 1986–91 und 1994 (DJINGOVA et al. 1996)*

[10)] *unteres Quartil der unteren Grenzen bis oberes Quartil der oberen Grenzen der Wertebereiche von ausreichenden Normalgehalten für* Acer pseudoplatanus *(Spitzahorn), berechnet nach Literaturzusammenstellung von VAN DEN BURG (1985, 1990) zit. in WEISS (1999)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.2 Mangan (Mn)

Allgemein: Durch seine Redoxeigenschaften nimmt Mangan eine wichtige Funktion bei diversen Oxidations- bzw. Reduktionsvorgängen im pflanzlichen Stoffwechsel ein. So ist es notwendiges Element bei der Lichtreaktion der Photosynthese (Wasserspaltung), beim Calvin- und Zitronensäurezyklus und bei verschiedenen Enzymreaktionen, darunter auch der Beseitigung von toxischen Sauerstoffradikalen (MARSCHNER 1997). Die Manganverfügbarkeit ist stark säureabhängig, eine Erniedrigung um eine pH-Einheit kann eine Zunahme der freien Mn^{2+}-Ionen in der Bodenlösung um das Hundertfache bewirken. Dementsprechend stark kann der pflanzliche Mangangehalt in Abhängigkeit vom Boden-pH variieren. Manganmangel tritt auf basenreichen Böden auf, wobei in kalkreichen Böden die Manganaufnahme zusätzlich durch die Ca^{2+}-Kationen gehemmt wird. Bei Mangel kommt es u. a. zu Photosyntheseeinbußen und Störungen des Stickstoffhaushalts (BERGMANN 1993). Bei zu hohem Mn-Angebot kann das Element mit Eisen und Magnesium um die Aufnahme in die Pflanze konkurrieren und solchermaßen Fe- bzw. Mg-Mangel induzieren (MARSCHNER 1997). Die in der Literatur berichtete Schwankungsbreite des Mangangehaltes von Fichtennadeln (siehe Tabelle 11) ist beachtlich.

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Die pH-Abhängigkeit der Mn-Gehalte schlug sich in statistisch hochsignifikanten Unterschieden zwischen den Mangangehalten der nach Pufferfähigkeit gegliederten Standortgruppen nieder (siehe Abbildung 20 und Kapitel 3.5.1). Wurde diese Abhängigkeit in der Auswertung nicht berücksichtigt, dann bildete die Kartendarstellung deutlich den Verlauf der Böhmischen Masse mit ihrem sauren Untergrundgestein im Norden des Untersuchungsraumes ab: In diesem Bereich traten durchwegs sehr hohe Mangangehalte auf (siehe Abbildung 20).

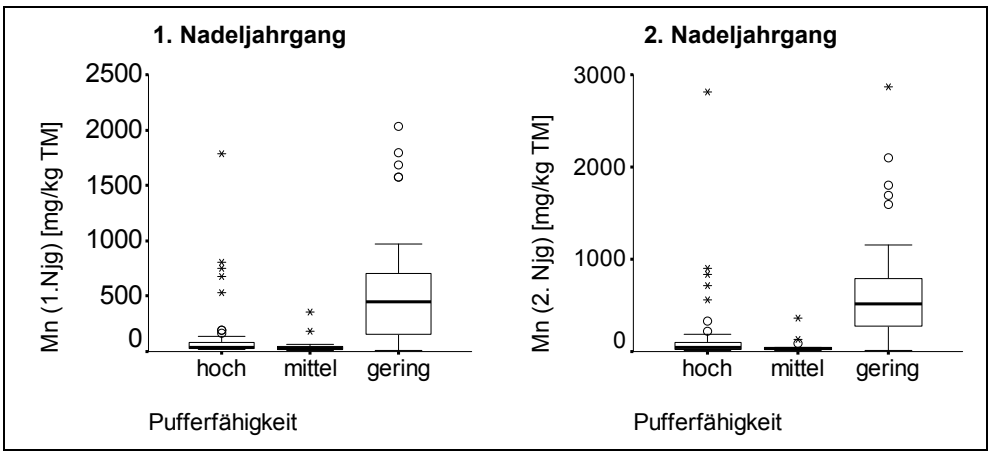


Abbildung 20: Bereiche der Mangangehalte von Fichtennadeln auf Böden unterschiedlicher Pufferfähigkeit.

Um einer Maskierung kleinräumig erhöhter Mn-Konzentrationen durch den vorherrschenden Effekt des Bodensäuregrades entgegenzuwirken, wurden die Mn-Gehalte getrennt nach der Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes ausgewertet.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Dabei wurden die Messwerte folgendermaßen klassifiziert (siehe Tabelle 10):

Tabelle 10: Untergrundabhängige Klassifizierung der Gehalte.

Klasse	Untergrenze	Obergrenze
0	0	P_{75}
1	P_{75}	1.5 × IQB
2 *	P_{75} + 1.5 × IQB	P_{75} + 3 × IQB
3 **	P_{75} + 3 × IQB	P_{75} + 6 × IQB
4 **	P_{75} + 6 × IQB	

P75 ..... 75. Perzentil

IQB..... Interquartilsbereich

** bzw. ** ..... im Boxplot üblicherweise als „Ausreißer" bzw. als „Extremwert" markiert*

Nach Berücksichtigung der Pufferfähigkeit des Bodens wurde eine Konzentration erhöhter Mangangehalte, die vereinzelt ein Vielfaches des für das Untersuchungsgebiet und die Bodeneigenschaften typischen Hintergrundbereiches betragen, im bzw. nahe dem Industriegebiet und im Bereich des Kürnberger Waldes erkennbar.

Alle Standorte zusammengefasst, lag der mittlere Mn-Gehalt der ½-jährigen Fichtennadeln weit unter österreichischen Durchschnittswerten (siehe Tabelle 11). Die Einstufung der Pappel- und Ahornproben war wegen der enormen Schwankungsbreite der in der Literatur vorgefundenen Werte problematisch: eine tabellarische Zusammenstellung in WEISS 1999 verdeutlicht, dass der Mangan-Blattspiegel innerhalb derselben Gattung (Ahorn bzw. Pappel) und selbst zwischen Individuen derselben Art auf wechselndem Untergrund beträchtlich variieren kann.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

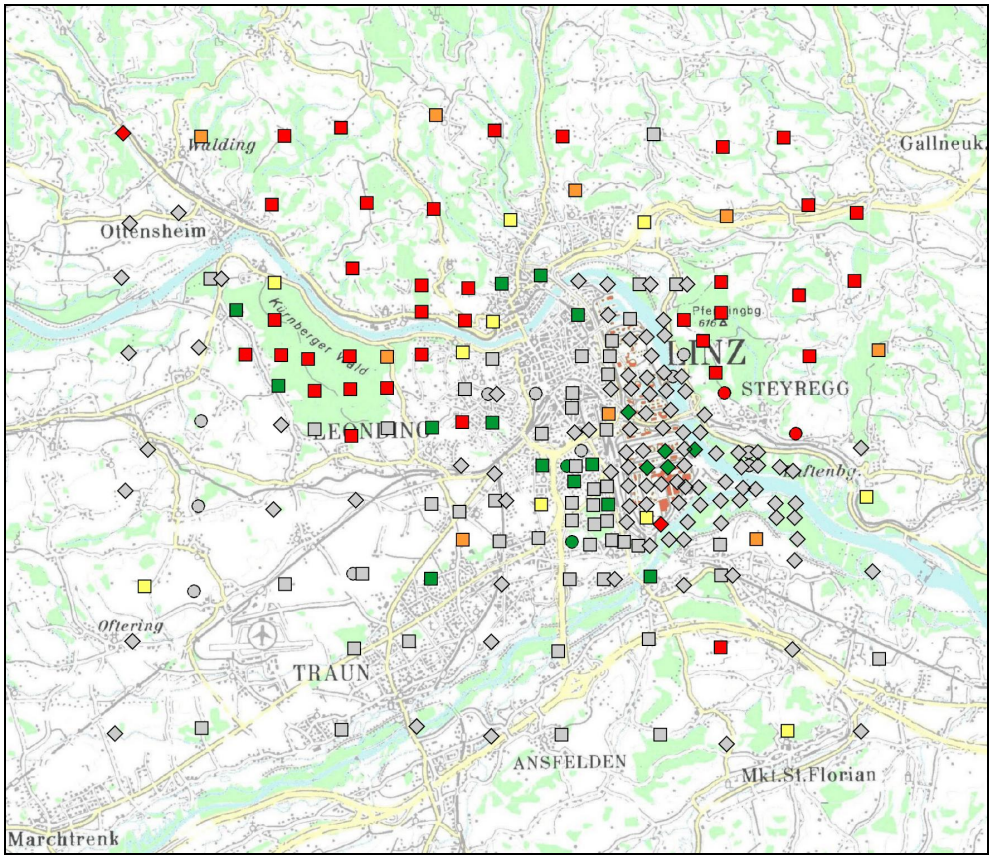


Abbildung 21: Verteilungsmuster der Mangangehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen ohne Berücksichtigung der Bodenpufferfähigkeit.

(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, ZI. EB 2003/01080)

Mangan [mg kg^{-1}]		**☐ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Klasse 0	bis	45	166	201
Klasse 1	bis	90	332	368
Klasse 2	bis	180	664	535
Klasse 3	bis	360	1327	869
Klasse 4	über	360	1327	869

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 11: Vergleichende Zusammenstellung der Mangangehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	µ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**298**	**428**	**7**	**20**	**29**	**66 (!)**	**505**	**796**	**2036**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1			200						3200		Richtwert [1)]
Fl 1	599	480	17	96	250	488	811	1266	2352	178	landesweite Statistik [2)]
Fl 1			45			627			2258	72	landesweite Statistik [3)]
Fl 2	**351**	**529**	**8**	**19**	**29**	**85 (!)**	**555**	**915**	**2870**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2			38			857			3308	72	landesweite Statistik [3)]
PA	**102**	**59**	**23**	**50**	**62**	**87**	**136**	**160**	**386**	**104**	**diese Arbeit**
PA			21						351		Richtwert [4)]
PA			44			129			405	100	landesweite Statistik [5)]
AH	**304**	**488**	**45**	**66**	**90**	**127**	**201**	**1369**	**1823**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln,

PA ..... Pappel,

AH..... Ahorn,

µ..... Mittelwert,

σ..... Standardabweichung,

Min/Max ..... Minimum/Maximum,

P n ..... n-tes Perzentil,

n..... Stichprobenumfang,

j..... jährlich

[1)] *mittlere Mn-Konzentrationen, nach Lit.zusammenstellg. von HEINZE & FIEDLER (1992) zit. in WEISS (1999)*

[2)] *Steiermark 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[3)] *(Österreich) innerhalb der European Foliar Chemistry Survey (UNECE, EC) 1995 (STEFAN et al. 1997)*

[4)] *unteres Quartil der unteren Grenzen bis oberes Quartil der oberen Grenzen der Wertebereiche von ausreichenden Normalgehalten für Pappelarten, berechnet nach Literaturzusammenstellung von VAN DEN BURG (1985, 1990) zit. in WEISS (1999)*

[5)] *Bulgarien: gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel): Jahr nicht bekannt (DJINGOVA et al. 1995)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.3 Zink (Zn)

Allgemein: Zink ist Bestandteil einer Reihe von Enzymen, in denen es strukturbildende („Zinkfinger") oder katalytische Funktionen übernimmt. Darüber hinaus aktiviert es einige weitere Enzyme. Zink ist für die Eiweißsynthese unerlässlich, zinkhaltige Enzyme sind u. a. bei der Entgiftung von Sauerstoffradikalen und Alkohol (Äthanol) sowie bei der photosynthetischen CO_2-Fixierung (besonders bei den sog. C_4-Pflanzen) beteiligt. Nicht zuletzt stehen Störungen des pflanzlichen Wachstumshormonhaushalts in Verbindung mit ungenügender Zn-Versorgung: Zinkmangel äußert sich am deutlichsten durch gestauchten Wuchs und kleine Blätter (MARSCHNER 1997). Zinküberschuss führt bei empfindlichen Pflanzen zu gehemmtem Wurzelwachstum und Blattchlorosen (MARSCHNER 1997). Je geringer die Sorptionsfähigkeit des Bodens, je niedriger dessen pH-Wert und je niedriger die Phosphorversorgung, desto mehr Zink ist für die Pflanzen verfügbar (BERGMANN 1993). Partikelförmiges Zink in der Umgebungsluft wird, wie auch Kupfer und Antimon, mit dem Kfz-Verkehr in Verbindung gebracht, wobei dessen vorrangige Herkunft (Reifenabrieb, Bremsbeläge, Rußpartikel) aber unterschiedlich eingeschätzt wird (WECKWERTH 2001, NATURVARDSVERKET 2000).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Die Häufung erhöhter Zinkgehalte in der Industriezone und östlich davon war deutlich erkennbar; die Ursache für den hohen Einzelwert an Punkt 242 ist nicht bekannt. Extreme Gehalte, die ein Vielfaches über dem urbanen Hintergrund lagen, wurden jedoch kaum festgestellt. Zusammenhänge zwischen Zinkgehalt und Puffer- oder Sorptionsfähigkeit des geologischen Untergrundes ließen sich für das Untersuchungsgebiet nicht nachweisen (siehe Kapitel 3.5.1).

Vom Wertebereich her lagen die Zinkgehalte der ½-jährigen Fichtennadeln geringfügig über denen unbelasteter Standorte, aber nicht so weit, dass man auf eine großflächige Immissionsbelastung schließen könnte (siehe Tabelle 12). Dagegen befanden sich die Durchschnittswerte und besonders die Extremwerte bei der Pappel eher über denen anderer Untersuchungen (wenngleich die verschiedenen Methoden der Probenaufbereitung die Vergleichbarkeit der Ergebnisse erschweren). Die Pappelblätter erreichten außerdem ein Vielfaches der bei Fichte und Ahorn gemessenen Konzentrationen (siehe Tabelle 12). Eine bevorzugte Zinkakkumulation („Hyperakkumulation") durch die Pappel ist in der Literatur beschrieben (STONE 1968, ZÖTTL 1985) und wird im Zuge der Phytosanierung von schwermetallbelasteten Böden genützt (SOMMER et al. 2002). Die Zinkkonzentration in den Ahornblättern lag innerhalb des für verschiedene Ahornarten bestimmten Normalbereichs (siehe Tabelle 12).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

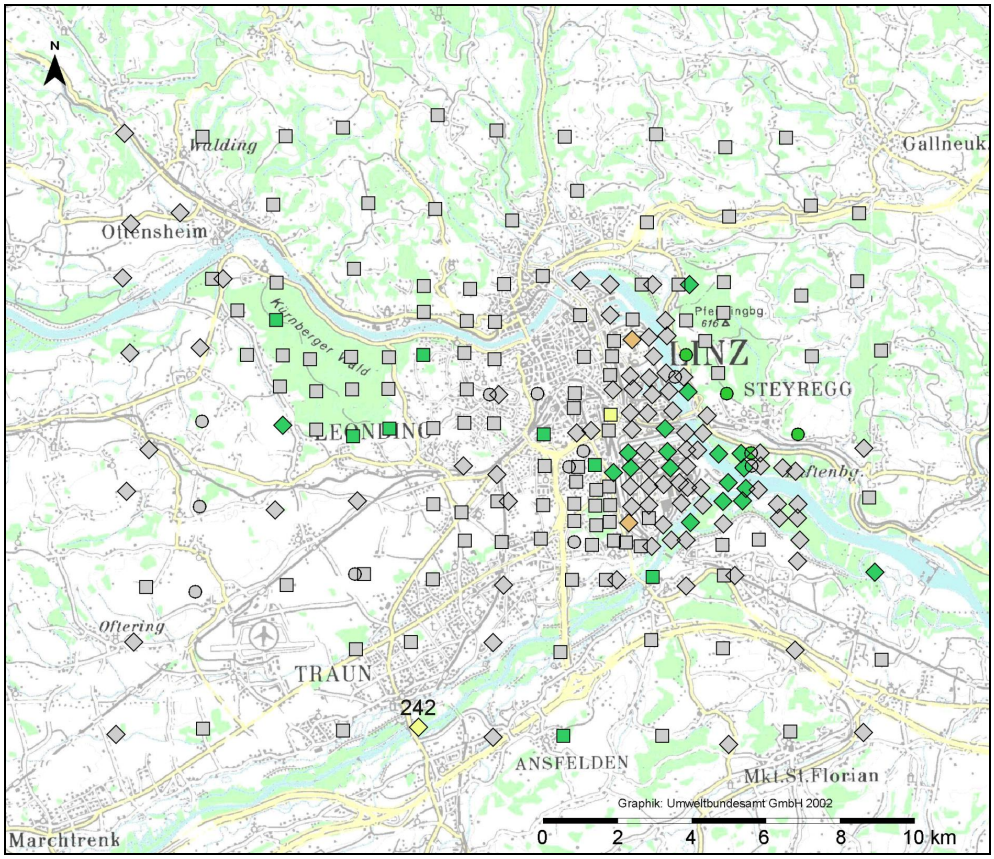


Abbildung 22: Verteilungsmuster der Zinkgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen.(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Zink [mg kg^{-1}]		☐ Fichte	◇ Pappel	○ Ahorn
Klasse 0	bis	54	289 (sic)	50
Klasse 1	bis	108	578	99
Klasse 2	bis	215	1157	–
Klasse 3	bis	–	2313	–
Klasse 4	über	–	–	–

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 12: Vergleichende Zusammenstellung der Zinkgehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**39**	**14**	**16**	**25**	**30**	**37**	**46**	**52**	**124**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	15–60										Richtwert [1)]
Fl 1	34	14	12	18	23	32	40	54	85	178	landesweite Statistik [2)]
Fl 1			21			39			65	72	landesweite Statistik [3)]
Fl 1	55	19	29			57			90	25	emittentennah [4)]
Fl 2	**35**	**21**	**12**	**19**	**23**	**31**	**40**	**55**	**198**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2			15			35			72	72	landesweite Statistik [3)]
PA	**226**	**175**	**50**	**96**	**129**	**182**	**279**	**380**	**1167**	**104**	**diese Arbeit**
PA	15–50										Richtwert [5)]
			7			56			302	100	landesweite Statistik [6)]
PA	214		38			176			976	249	landesweite Statistik [7)]
AH	**37**	**23**	**12**	**14**	**17**	**32**	**50**	**77**	**96**	**15**	**diese Arbeit**
AH	15–50										Richtwert [5)]

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *ausreichende Zn-Gehalte, 1-2 jähr. Nadeln, oberster Quirl; (Bergmann 1993)*

[2)] *Steiermark 1996 (Lick & Dorfer 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[3)] *(Österreich) innerhalb der European Foliar Chemistry Survey (UNECE, EC) 1995 (Stefan et al. 1997)*

[4)] *nahe Stahlhütte Leoben (Österreich), berechnet aus Daten von Trimbacher & Weiss (1997), Weiss & Trimbacher (1998)*

[5)] *ausreichende Zn-Gehalte, voll entw. Blätter von Neutrieben (Bergmann 1993)*

[6)] *gewaschene Blätter von Populus nigra „Italica" (Pyramidenpappel) in Bulgarien, Jahr unbekannt (Djingova et al. 1995)*

[7)] *gewaschene Blätter von Populus nigra „Italica" (Pyramidenpappel) im Raum Saar-Lor-Lux (D/FR/LU), 1979 (WAGNER 1987)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.4 Kupfer (Cu)

Allgemein: Kupfer hat als Mikronährelement sehr vielfältige Funktionen im pflanzlichen Stoffwechsel. Kupferhältige Enzyme sind u. a. an folgenden Abläufen beteiligt: Photosynthese, Atmung, Entgiftung (von Sauerstoffradikalen) und Ligninbildung. Kupfermangel beeinflusst Pollen-, Samen- und Fruchtentwicklung stärker als das vegetative Wachstum (gestauchter Wuchs). Absterben der äußersten Wachstumszonen und Beeinträchtigung des Wassertransports durch unzulängliche Verholzung der Leitgefäße (MARSCHNER 1997) sind weitere Folgen von Cu-Mangel. Bei der Fichte kommt es zum „Nadelspitzenbrand", bei der Pappel zu Schwarzfärbung der Blätter (BERGMANN 1993). Übermäßige Kupferzufuhr führt zu Toxizitätssymptomen wie gestörtem Wurzelwachstum, Eisenmangel und Membranschäden (MARSCHNER 1997). Untersuchungen weisen darauf hin, dass u. a. der Straßenverkehr (Cu als Asbestersatz in Bremsbelägen) eine bedeutende Quelle partikelförmiger Cu-Immissionen darstellt (WECKWERTH 2001; siehe Kapitel 3.1.2.12: Antimon). Einer schwedischen Studie zufolge stellte die Freisetzung von Kupferpartikeln aus Bremsbelägen zum Untersuchungszeitpunkt die größte Emissionsquelle im Raum Stockholm dar (NATURVARDSVERKET 2000). Auch DIETL et al. (1998) zeigten durch Messungen des Staubniederschlags in Straßennähe den Verkehrsbezug dieses Elementes und wiesen bei in Bremsbelägen verschiedener Hersteller häufig Kupfersulfid (CuS) als Zuschlagstoff nach. Zudem wurde Dieseltreibstoff (gefolgt von Benzin) als österreichweit bedeutendste Quelle staubförmiger Kupferemissionen berichtet (Stand 1992: WINIWARTER & SCHNEIDER 1995).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Nördlich, besonders aber östlich des Industrieareals traten gehäuft erhöhte Kupferwerte auf. Die Pappelwerte lagen nur geringfügig über den in unbelasteten Gebieten gemessenen Konzentrationen (siehe Tabelle 13). Die Werte der ½-jährigen Fichtennadeln waren ebenfalls nicht weiter auffällig und entsprachen jenen, die in anderen Untersuchungsgebieten gemessen wurden, wobei allerdings beim Vergleich verschiedener Studien (Literaturzusammenstellung in WEISS 1999) keine ausgeprägten Unterschiede zwischen den Gehaltsbereichen schwach belasteter und emittentennaher Standorte aufscheinen. Eine Einordnung der Ahornwerte anhand vorhandener Literaturdaten ist aufgrund der beträchtlichen Unterschiede innerhalb der Gattung schwierig.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

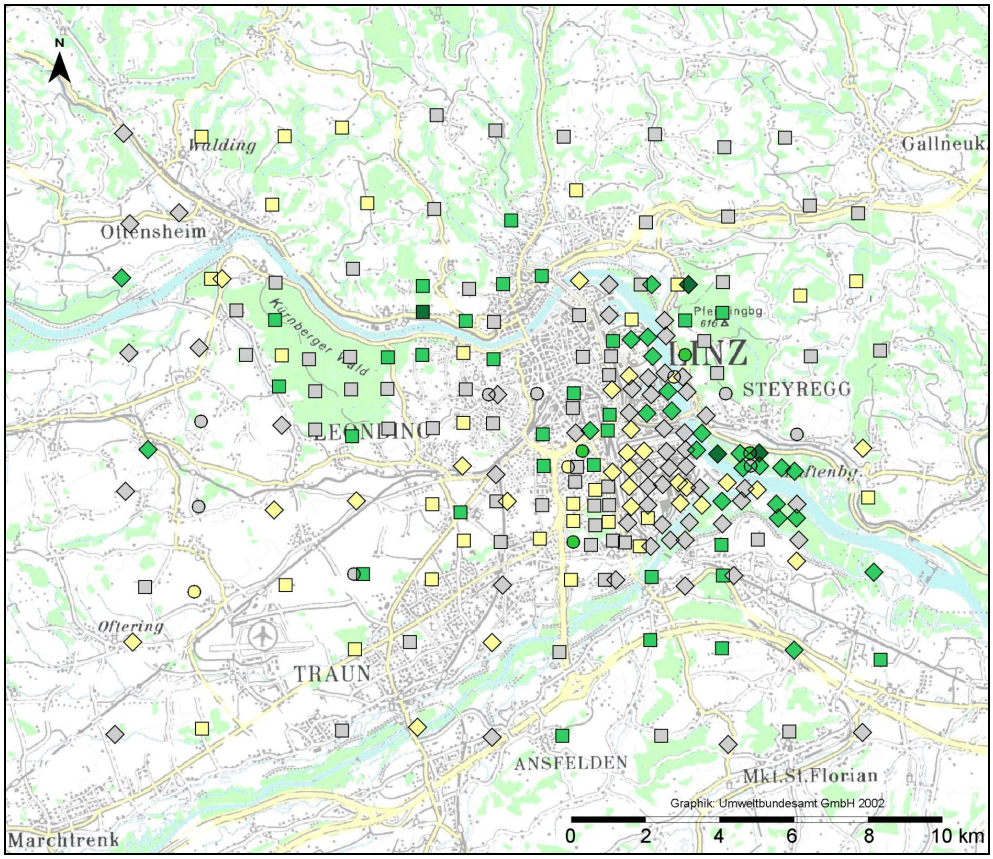


Abbildung 23: Verteilungsmuster der Kupfergehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund“ bzw. (Ahorn) Quartilen.(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Kupfer [mg kg^{-1} TM]	**☐ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Extremwert niedrig	–	–	–
1. Quartil	< 3.24	< 6.62	< 3.65
Interquartilbereich	3.24–3.99	6.62–9.78	3.65–8.36
4. Quartil	> 3.99	> 9.78	> 8.36
Extremwert hoch	> 5.12	> 14.52	> 15.43

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 13: Vergleichende Zusammenstellung der Kupfergehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**3.63**	**0.60**	**2.32**	**3.00**	**3.24**	**3.58**	**3.99**	**4.47**	**6.59**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	4–10										Richtwert [1)]
Fl 1	3.2	1.2	1.7	2.1	2.5	3.0	3.7	4.3	9.1	178	landesweite Statistik [2)]
Fl 1	3.1	0.9	2			3.1			4.3	25	emittentennah [4)]
Fl 2	**3.19**	**0.72**	**1.88**	**2.52**	**2.81**	**3.13**	**3.41**	**4.03**	**8.14**	**117**	**diese Arbeit**
PA	**8.39**	**2.74**	**2.99**	**5.42**	**6.62**	**7.71**	**9.78**	**11.82**	**17.31**	**104**	**diese Arbeit**
PA	6-12										Richtwert [5)]
PA			3.2						13.9		Richtwert [6)]
PA			0.90			7.10			15.00	100	landesweite Statistik [7)]
AH	**5.98**	**3.04**	**2.46**	**2.65**	**3.65**	**5.10**	**8.36**	**11.39**	**13.74**	**15**	**diese Arbeit**
AH			2.4						12.8		Richtwert [6) (a)]

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *ausreichende Cu-Gehalte in 1-2jährigen Nadeln, oberst. Quirl (BERGMANN 1993)*

[2)] *Steiermark 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[3)] *(Österreich) innerhalb der European Foliar Chemistry Survey (UNECE, EC) 1995 (STEFAN et al. 1997)*

[4)] *nahe Stahlhütte Leoben (Österreich), berechnet aus Daten von TRIMBACHER & WEISS (1997), WEISS & TRIMBACHER (1998)*

[5)] *ausreichende Cu-Gehalte, voll entw. Blätter von Neutrieben (BERGMANN 1993)*

[6)] *ausreichender Normalgehalt: in diesem Bereich sind keine Mangelerscheinungen zu beobachten und Wachstumssteigerung ist erst bei sehr hohen zusätzlichen Düngergaben zu erwarten. Angegeben sind die 25. Perzentile der Untergrenzen (min) und die 75. Perzentile der Obergrenzen (max) der in VAN DEN BURG (1985, 1990) aus versch. Quellen zusammengetragenen Normalbereiche; zit. in WEISS (1999)*

[7)] *gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) in Bulgarien, Jahr unbekannt (DJINGOVA et al. 1995)*

[(a)] *für* Acer pseudoplatanus *(Spitzahorn)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.5 Nickel (Ni)

Allgemein: Nickel bildet die Metallkomponente des Enzyms Urease, das bei Pflanzen der Nutzung von Harnstoff als Stickstoffquelle und der Regulation der internen Harnstoffkonzentration dient. Ni-Mangel führt damit zu Störungen des Stickstoffhaushaltes, insbesondere zu einer toxischen Anreicherung von Harnstoff im Gewebe (Blattspitzennekrosen, Chlorosen, gehemmtes Wachstum: MARSCHNER 1997). Ni-Überschuss spielt v. a. im Agrarbereich eine Rolle, wo die Aufbringung von Klärschlamm hohe Beaufschlagungen mit Nickel verursachen kann. In Überschwemmungszonen von Flussauen kann es zu nennenswerten Ni-Einträgen aus dem Gewässer kommen: nach CLAUSSEN 1983 (zit. in HEIN et al. 1995) enthalten die Niederrhein- und Ruhr-Überschwemmungszonen um 65 % höhere Ni-Gehalte als die nicht überschwemmten Vergleichsgebiete. Bei zu hohen Ni-Dosen, besonders auf saurem Untergrund, kommt es zu einer kompetitiven Verdrängung anderer enzymgebundener Metalle und in weiterer Folge zu Stoffwechselstörungen, u. a. der Chlorophyllsynthese und des Fe-Stoffwechsels (BERGMANN 1993). Im Vergleich mit Kupfer und Zink wirkt Nickel auf Pflanzen bereits bei viel niedrigeren Konzentrationen toxisch (BERGMANN 1993). Für landwirtschaftliche Nutzpflanzen kritische Gewebekonzentrationen beginnen zwischen 10 und 50 ppm (BOLLARD 1983, ASCHER 1991, zitiert in: MARSCHNER 1997).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Wie bereits bei Mangan beobachtet, schwankten die Ni-Gehalte der Fichtennadeln stark mit der Pufferfähigkeit des Untergrundes. Die Unterschiede zwischen den nach Pufferfähigkeit gruppierten Standorten waren bei beiden Nadeljahrgängen signifikant (siehe Abbildung 24 und Tabelle 29), wobei die Standorte mit geringer Pufferfähigkeit die höchsten Ni-Konzentrationen aufwiesen, gefolgt von den Standorten mit hoher Pufferfähigkeit. Für die Kartendarstellung wurde deswegen, wie zuvor bei Mangan, die Klassifizierung für jede der drei Pufferfähigkeitsklassen separat vorgenommen, mit Ausnahme vom Ahorn, wo wegen des geringen Probenumfangs (n = 15) nicht nach Pufferfähigkeit unterschieden wurde. Für die Klassifizierung selbst wurde eine verteilungsfreie Einteilung gewählt.

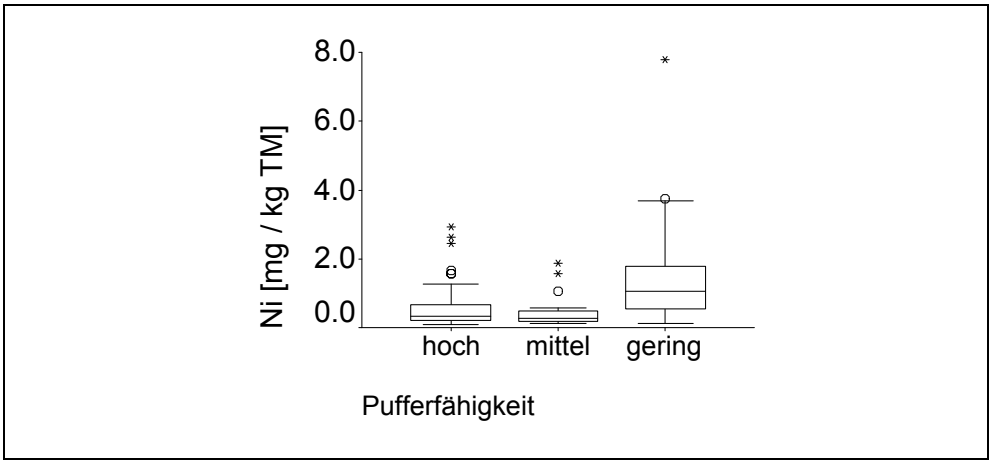


Abbildung 24: Bereich der Ni-Gehalte ½-jähriger Fichtennadeln auf Untergründen verschiedener Pufferfähigkeit.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Das Auftreten der höchsten Nadelgehalte bei Fichten von Böden geringer Pufferfähigkeit steht im Einklang mit der höheren Pflanzenverfügbarkeit von Nickel in sauren Böden. Auf den Böden geringer Pufferfähigkeit (im Bereich der Böhmischen Masse im Norden des Untersuchungsgebietes (siehe Abbildung 50 in Kapitel 3.5) sind solche vergleichsweise sauren Böden anzunehmen. Wie in BERGMANN (1993) beschrieben, könnte dabei der Einfluss des pH-Wertes auf die Nickelverfügbarkeit so wesentlich sein, dass im Bereich der Böhmischen Masse die höchsten Nickelwerte auftraten, obwohl vom Ausgangsgestein her ein niedriger Bodengehalt zu erwarten wäre. Zudem übertreffen die durchschnittlichen Nadelgehalte dort jene der Standortkategorie „mittlere Pufferfähigkeit“, obwohl letztere fast nur Standorte auf oder nahe (bis 2 km) dem Industriegelände umfasst. Tatsächlich traten bei Ahorn und Pappel auch in dieser Standortkategorie („mittlere Pufferfähigkeit“) die höchsten Nickelgehalte (Median) auf, allerdings ohne signifikante Unterschiede zwischen den Kategorien.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

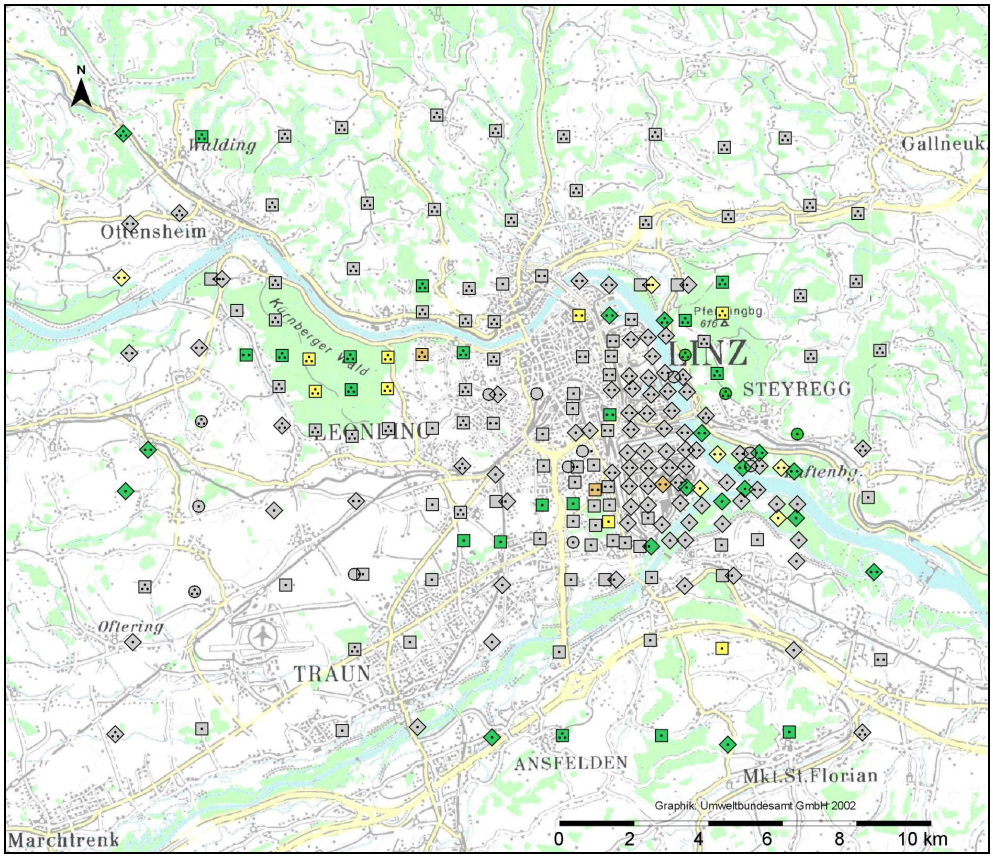


Abbildung 25: Verteilungsmuster der Nickelgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach Quartilen unter Berücksichtigung der Bodenpufferfähigkeit.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Nickel [mg kg^{-1}]		**☐ Fichte**			**◇ Pappel**			**○ Ahorn**
		▪	▪▪	⁘	▪	▪▪	⁘	
Klasse 0	bis	1.05	0.53	1.69	2.56	3.41	3.30	0.83
Klasse 1	bis	2.31	1.04	3.55	4.65	6.61	6.78	1.56
Klasse 2	bis	3.58	1.55	5.41	6.73	9.80	10.26	–
Klasse 3	bis	6.08	2.57	9.13	10.9	16.19	17.22	–
Klasse 4	über	–	–	–	–	–	–	–

▪ *hohe,* ▪▪ *mittlere,* ⁘ *niedrige Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes*

Gehalte über dem für das Untersuchungsgebiet und die Bodeneigenschaften typischen Hintergrundbereich wurden besonders im Osten des Stadt- und Industriegebietes und im Kürnberger Wald festgestellt. Drei Standorte (einer im Gelände der Eisen- und Stahlindustrie, einer westlich davon und einer östlich des Kürnberger Waldes) wiesen erhöhte Gehalte im Bereich des vier- bis achtfachen urbanen Hintergrundes auf.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Die Fichtennadeln aus dem Raum Linz besaßen im Vergleich zu Literaturwerten auffällig niedrige Ni-Gehalte. Die Werte erreichen nur ein Fünftel bis ein Viertel (Median) der in anderen österreichischen Regionen gemessenen Gehalte (siehe Tabelle 14). Die Ni-Blattspiegel der Pappel übertreffen die in ländlichem Gebiet in Bulgarien gemessenen Gehalte, weisen allerdings auch eine viel größere Streuung der Gehalte auf (siehe Tabelle 14). Bemerkenswert sind die gattungsspezifischen Unterschiede: Die in Pappelblättern gemessenen Ni-Gehalte betragen ungefähr das Vierfache (Median) der Nadel- bzw. Blattspiegel von Fichte und Ahorn (siehe Tabelle 14). Das ist möglicherweise auch darauf zurückzuführen, dass zahlreiche Pappelproben im Bereich der Donau- und Traunauen geworben wurden (wie eingangs erwähnt, könnten dort überschwemmungsbedingt hohe Ni-Gehalte im Boden vorliegen).

Tabelle 14: Vergleichende Zusammenstellung der Nickelgehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.95**	**1.05**	**0.10**	**0.18**	**0.26**	**0.58**	**1.36**	**2.25**	**7.78**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	5.1	8.2	< 0.04	0.7	1.7	3.0	4.7	8.1	61.9	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1	3.5	3.6	0.1			1.8			11.9	23	landesweite Statistik [2)]
Fl 1	3.0	2.9	0.3	0.5	1.6	2.4	3.9	4.8	15.3	25	ländlich [3)]
Fl 1	6.9	3.9	1.6	2.3	3.8	5.9	9.5	14.1	15.3	28	emittentennah [4)]
Fl 2	**0.97**	**0.81**	**0.10**	**0.23**	**0.40**	**0.69**	**1.26**	**2.03**	**4.72**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2	2.6	2.5				2.0				1118	landesweite Statistik [5)]
PA	**2.55**	**2.13**	**0.57**	**0.88**	**1.18**	**2.02**	**3.10**	**4.71**	**14.18**	**104**	**diese Arbeit**
PA			0.5						4.90	100	landesweite Statistik [6)]
PA	1.6	0.4								19	ländlich [7)]
AH	**0.57**	**0.30**	**0.23**	**0.25**	**0.34**	**0.51**	**0.83**	**1.11**	**1.17**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

1) *Steiermark 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

2) *Tschechien (Jahr, Monat unbekannt), berechnet aus Daten in SKUHRAVY et al. (1995), zit. in WEISS (1999)*

3) *25 österreichische Regionen 1993 (WEISS 1998)*

4) *Reutte und Treibach (A) 1995,96 (Nähe Metallindustrie), berechn. aus TRIMBACHER & WEISS (1997), WEISS & TRIMBACHER (1998), zit. in WEISS (1999)*

5) *Slowakei (MANKOVSKA 1998)*

6) *Gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) in Bulgarien, Jahr unbekannt (DJINGOVA et al. 1995)*

7) *Bulgarien, gewaschene Blätter von Populus nigra „Italica" (Pyramidenpappel) 1986–91 und 1994 (DJINGOVA et al. 1996)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.6 Chrom (Cr)

Allgemein: Die Einstufung von Chrom als für den tierischen Organismus essenzielles Spurenelement ist nicht unumstritten (BERGMANN 1993), bei Pflanzen wurde lediglich toxische Wirkung bei hohen Dosen beschrieben (LAHOUTI & PETERSON 1979, zit. in BERGMANN 1993). Für pflanzliche und tierische Organismen sind höher oxidierte Chromverbindungen (Cr^{VI}) weitaus schädlicher, werden aber im Boden rasch (24–48 h) zum weniger toxischen Cr^{III} reduziert (BERGMANN 1993, GAUGLHOFER 1984). Anthropogener Chromeintrag erfolgt durch Klärschlämme, Abwässer (Farbfabriken, Galvanisieranstalten), Korrosionsschutzmittel, Fungizide und die Aufbringung von Gerbereiabfällen mit organischem Mischdünger und durch den motorisierten Verkehr. Der Großteil (bis zu 98 %) des aus dem Boden aufgenommenen Metalls verbleibt allerdings in den Wurzeln. Chrom ist in Böden stark an Ton- und Humuskomplexe gebunden und daher kaum pflanzenverfügbar. Die Cr-Verfügbarkeit nimmt üblicherweise mit steigendem Boden-pH stark ab (BERGMANN 1993).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Auf dem Industriegelände und im unmittelbaren Nahbereich traten gehäuft Werte auf, die – zum Teil um ein Vielfaches – über dem urbanen Hintergrundgehalt lagen. Das spricht wegen der geringen Chromaufnahme über die Wurzeln für einen maßgebliches Einwirken chromhaltiger Staubdepositionen. Bei der Fichte waren die Chromgehalte (Median) deutlich höher als die in der Literatur für ländliche (emittentenferne) Gebiete angeführten Werte und in einer vergleichbaren Größenordnung, wie sie auch bei anderen spezifischen Emittenten (z. B. Treibach) vorgefunden wurde (siehe Tabelle 15). Auch die Pappelwerte erscheinen hoch, verglichen mit den bei einer landesweiten (d. h. auch inklusive emittentennaher Standorte) Erhebung in Bulgarien ermittelten Chromgehalten (siehe Tabelle 15).

In der vorliegenden Studie stiegen die Cr-Gehalte der ½-jährigen Fichtennadeln mit der Pufferfähigkeit des Untergrundes an (siehe Abbildung 27, Tabelle 29 in Kapitel 3.5). Wie oben ausgeführt, sollte jedoch die Pflanzenverfügbarkeit von Chrom *aus dem Boden* mit zunehmender Pufferfähigkeit (bzw. Boden-pH) abnehmen. Demgemäß sollten auch die Chromgehalte in den Nadeln eigentlich abnehmen, vorausgesetzt die Aufnahme über den Boden lieferte – gegenüber der direkten Deposition auf die Nadeln – einen nennenswerten Beitrag zu den Nadelgehalten. Die laut Literatur geringe Weiterverfrachtung von Chrom aus dem Wurzelsystem spricht gegen einen solchen nennenswerten Beitrag. Zudem belegten rasterartige Messungen des Staubniederschlages nach dem Bergerhoff-Verfahren (Nov. 1998–Okt. 1999), dass die höchsten Depositionsraten von Chrom im Nahbereich der Großindustrie auftreten (HAGER 2002b). Dieses Gebiet beherbergt vorwiegend Standorte mit mittlerer Pufferfähigkeit, gefolgt von Standorten mit hoher Pufferfähigkeit. Es ist daher wahrscheinlich, dass der statistische Zusammenhang zwischen hohen Nadelchromgehalten und hoher Pufferfähigkeit des Untergrundes in erster Linie durch das räumliche Zusammentreffen hoher Chromniederschläge mit Böden mittlerer und hoher Pufferfähigkeit in Industrienähe zustandekam.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

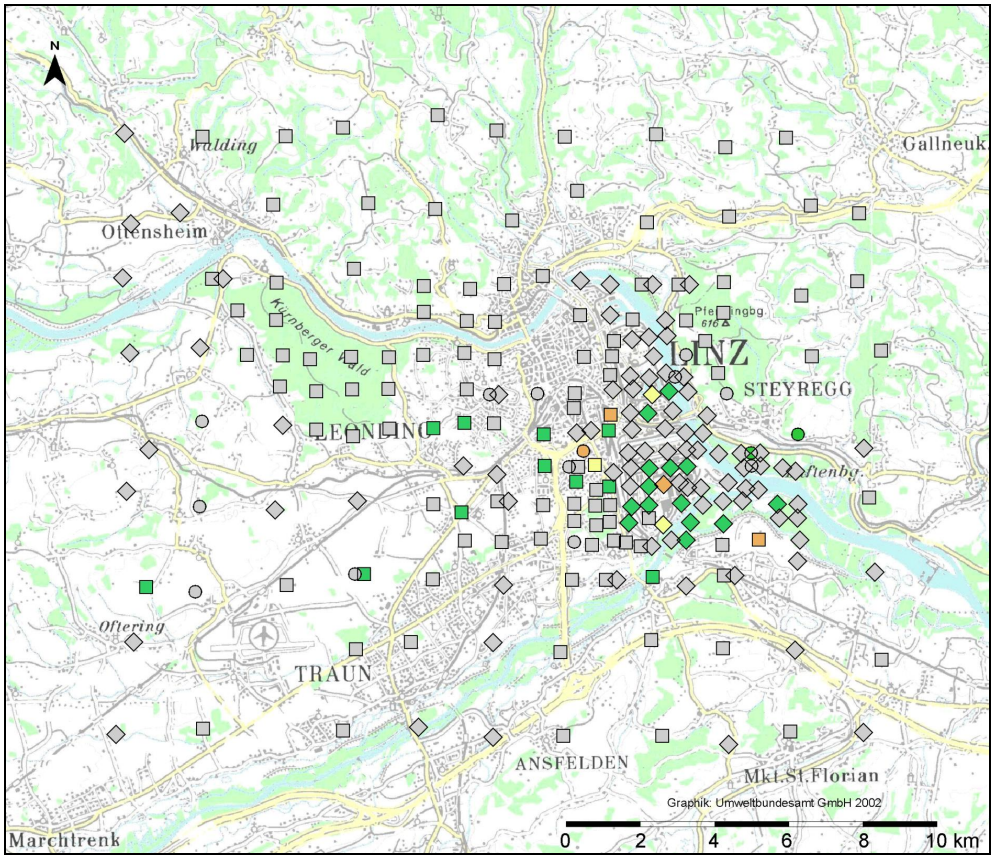


Abbildung 26: Verteilungsmuster der Chromgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Chrom [mg kg^{-1}]		**□ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Klasse 0	bis	1.41	2.61	0.99
Klasse 1	bis	2.81	5.22	1.40
Klasse 2	bis	5.63	10.43	1.80
Klasse 3	bis	11.26	20.86	2.62
Klasse 4	über	–	–	–

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

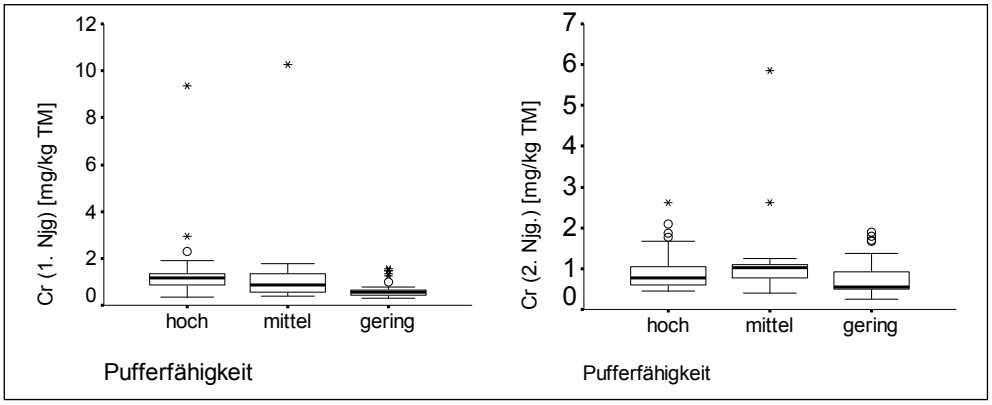


Abbildung 27: Bereiche der Chromgehalte von Fichtennadeln auf Böden unterschiedlicher Pufferfähigkeit.

Tabelle 15: Vergleichende Zusammenstellung der Chromgehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**1.02**	**1.25**	**0.28**	**0.40**	**0.50**	**0.74**	**1.20**	**1.50**	**10.27**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	2.74	10.47	0.02	0.11	0.16	0.24	0.41	1.23	65.18	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1									< 0.4	25	ländlich [3)]
Fl 1	0.21	0.17								30	ländlich [4) (a)]
Fl 1	0.07	0.00								30	ländlich [4) (b)]
Fl 1	1.4	3.1	< 0.2	0.2	0.2	0.5	1.0	4.2	13.6	18	emittentennah [5)]
Fl 2	**0.90**	**0.64**	**0.26**	**0.44**	**0.54**	**0.72**	**1.04**	**1.52**	**5.85**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2									< 0.4	5	ländlich [6)]
PA	**2.00**	**1.67**	**0.63**	**0.87**	**1.17**	**1.62**	**2.37**	**3.01**	**14.18**	**104**	**diese Arbeit**
PA			0.20			0.67			2.40	100	landesweite Statistik [8)]
AH	**0.92**	**0.43**	**0.47**	**0.55**	**0.71**	**0.85**	**0.99**	**1.63**	**2.32**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH..... Ahorn

μ..... Mittelwert

σ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n..... n-tes Perzentil

n..... Stichprobenumfang

j..... jährlich

[1)] *Steiermark 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[2)] *Tschechien (Jahr, Monat unbekannt), berechnet aus Daten in SKUHRAVY et al. (1995), zit. in WEISS (1999)*

[3)] *25 österreichische Regionen 1993 (WEISS 1998)*

[4)] *jeweils sechs Regionen in (a) Republik Tschechien, (b) Schweden, 1991 (TICHY 1996)*

[5)] *Österreich (Metallindustrie Treibach) 1996, berechn. aus TRIMBACHER & WEISS (1997), WEISS & TRIMBACHER (1998), zit. in WEISS (1999)*

[6)] *fünf österreichische Regionen, 1993 (WEISS 1998)*

[7)] *Reutte und Treibach (A) 1995,96 (Nähe Metallindustrie), berechn. aus TRIMBACHER & WEISS (1997), WEISS & TRIMBACHER (1998), zit. in WEISS (1999)*

[8)] *gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) in Bulgarien, Jahr unbekannt (DJINGOVA et al. 1995)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.7 Blei (Pb)

Allgemein: Blei ist durch seine Verwendung in industriellen Erzeugnissen, durch die Freisetzung aus fossilen Brennstoffen und aus bleihältigen Erzen heute ubiquitär verbreitet (EWERS & SCHLIPKÖTER 1984). Mit der gesetzlichen Regulation von Bleialkylen als Kraftstoffzusatz hat zumindest der motorisierte Verkehr seine ursprünglich herausragende Bedeutung für den anthropogenen Bleieintrag eingebüßt. Die Aufnahme von Blei aus dem Boden ist gering, bei der Fichte verbleibt der weitaus größte Teil in den Wurzeln. Hauptsächlich wird das Schwermetall auf der Pflanzenoberfläche abgelagert (BERGMANN 1993, vgl. auch die Bleigehalte von Fichtennadeln mit und ohne Wachsschicht und von unbehandelten/gewaschenen Ahornblättern (siehe Tabelle 18). Dementsprechend ist der Eintrag von Blei in die Nahrungskette über kontaminierte Futter- und Speisepflanzen als bedenklicher einzustufen als etwaige Schädigungen der Pflanze selbst.

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Der räumliche Gradient der Bleikonzentrationen zeigt sehr deutlich, dass die höchsten Werte auf und um das Industriegelände (VOEST und ehem. Chemie Linz) auftraten. Die Zone erhöhter Konzentrationen dehnte sich außerdem mit dem Verlauf der Hauptwindrichtung aus. Zahlreiche Werte im und nahe dem Industriegebiet lagen über dem Doppelten des urbanen Hintergrundgehaltes für den Raum Linz, die Maximalwerte erreichten ein Vielfaches davon. Dazu kommt, dass der Wertebereich der Nadelbleigehalte im Großraum Linz deutlich über jenen unbelasteter österreichischer Gebiete lag und auch die Werte übertraf, die in z. B. Treibach (ebenfalls Metallindustrie) gemessen wurden (siehe Tabelle 18). Der Konzentrationsunterschied zwischen dem ersten und dem zweiten Nadeljahrgang ist beachtlich: die älteren Nadeln besaßen einen mehr als doppelt so hohen Pb-Gehalt (siehe Tabelle 18).

Vergleichswerte zur Pappel aus aktueller Literatur gibt es nur wenige. Die für verschiedene Regionen Bulgariens nachgewiesenen Gehalte in – allerdings gewaschenen – Nadeln (DJINGOVA et al. 1995, siehe Tabelle 18) sind ähnlich zu denen aus dem Raum Linz. Ältere Studien (siehe Tabelle 18) ergaben zum Teil deutlich höhere Blei-Blattgehalte, obwohl diese Erhebungen auch ländliche (emittentenferne) Standorte miterfassten und obwohl dort (im Unterschied zur vorliegenden Arbeit) bereits gewaschenes Blattmaterial verwendet wurde. Das weist auf eine Abnahme der Bleibelastung der Umwelt in den letzten Jahrzehnten hin. Auch der Vergleich der Gehalte der beprobten Ahornbäume im Raum Linz mit den spärlichen älteren Literaturdaten (siehe Tabelle 18) legt eine solche Vermutung nahe. Beim Vergleich mit älteren Studien können Gehaltsunterschiede allerdings auch durch methodische Unterschiede bedingt sein.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

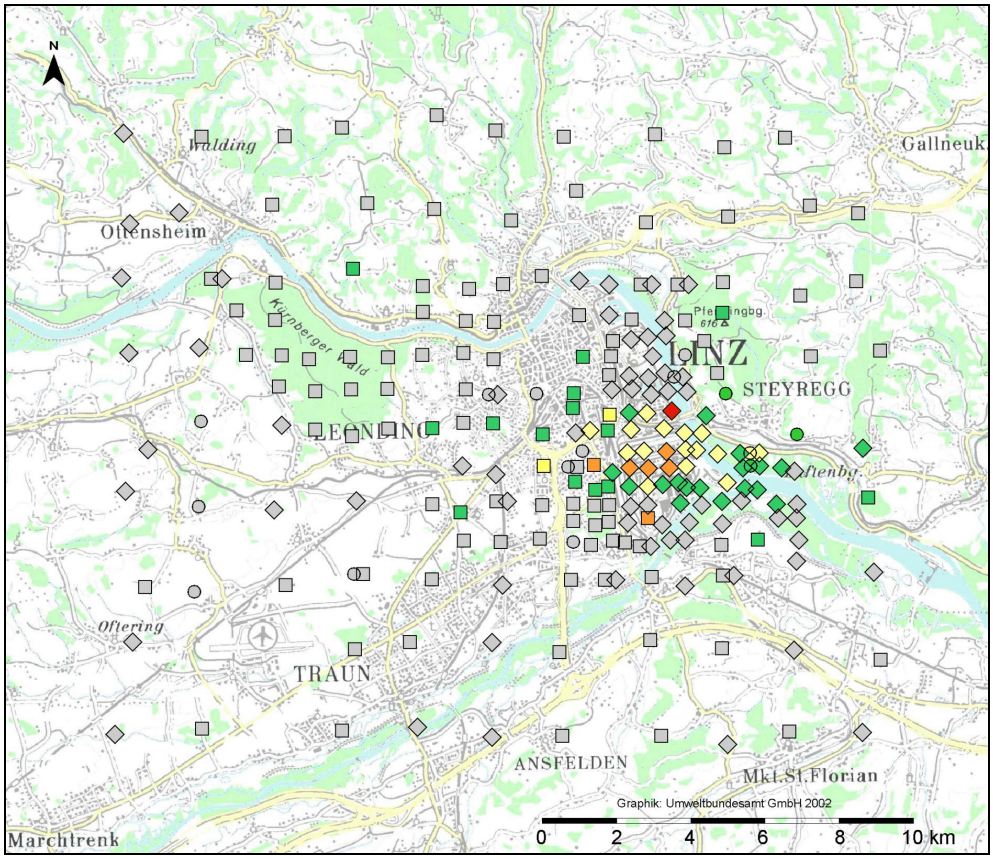


Abbildung 28: Verteilungsmuster der Bleigehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund“ bzw. (Ahorn) Quartilen.

(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Blei [mg kg^{-1}]		**☐ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Klasse 0	bis	1.27	3.15	3.08
Klasse 1	bis	2.54	6.31	5.95
Klasse 2	bis	5.08	12.61	8.81
Klasse 3	bis	10.15	25.22	–
Klasse 4	über	–	25.22	–

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 16: Vergleichende Zusammenstellung der Bleigehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**1.02**	**0.96**	**0.23**	**0.39**	**0.52**	**0.79**	**1.15**	**1.90**	**6.90**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	0.41	0.58	0.01	0.09	0.13	0.21	0.36	0.91	2.99	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1			0.2			1.3			11.9	63	europaweit [2)]
Fl 1	0.17	0.07	0.01	0.08	0.12	0.16	0.22	0.28	0.30	123	ländlich [3)]
Fl 1	0.43	0.32	< 0.1	0.10	0.20	0.40	0.50	0.78	1.60	25	ländlich [4)]
Fl 1	1.09	1.35	0.27			0.63			5.92	19	emittentennah [5)]
Fl 2	**2.81**	**3.08**	**0.50**	**0.77**	**1.15**	**1.89**	**2.99**	**5.67**	**18.78**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2	1.73	2.70	1.2							1118	landesweite Statistik [6)]
Fl 2			0.42						0.77	5	ländlich [7)]
Fl 2	0.30									20	ländlich [(a) 8)]
Fl 2	0.14										ländlich [(b) 8)]
PA	**4.07**	**4.45**	**0.51**	**0.83**	**1.49**	**2.32**	**5.25**	**8.82**	**28.88**	**104**	**diese Arbeit**
PA									8		Richtwert [9)]
PA			0.8			3.0			21.3	100	landesweite Statistik [10)]
PA			1.2			2.4			6.3	7	landesweite Statistik [11)]
PA	3.6		1.2			3.2			42.9	81	landesweite Statistik [12)]
PA	6.14		1.0			4.0			373	249	landesweite Statistik [13)]
PA	2.3	0.7								19	ländlich [14)]
AH	**2.39**	**1.63**	**0.88**	**0.98**	**1.17**	**1.80**	**3.08**	**5.80**	**6.30**	**15**	**diese Arbeit**
AH	2.2									10	landesweite Statistik [15)]
AH						9				5	ländlich [16)]
AH						11–19				60	emittentennah [17)]
AH	21–58		6.6						113	45	emittentennah [18)]
AH	156		20						515	64	emittentennah [19)]

Fl 1 bzw. 2 … ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln, PA … Pappel, AH … Ahorn, μ … Mittelwert, σ … Standardabweichung Min/Max ..... Minimum/Maximum, P n … n-tes Perzentil, n … Stichprobenumfang, j … jährlich

[1)] *Steiermark 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[2)] *European Foliar Chemistry Survey der UNECE 1995 (STEFAN et al. 1997)*

[3)] *Steiermark 1996, Normalbereich berechnet nach ERHARDT et al. (1996) aus den Ergebnissen von [1)]*

[4)] *25 österreichische Regionen 1993 (WEISS 1998)*

[5)] *Österreich: Leoben (Stahlhütte) 1995, 1996, berechnet aus Daten von TRIMBACHER & WEISS 1997, WEISS & TRIMBACHER 1998 (zit. in WEISS 1999)*

[6)] *Slowakei 1994 (MANKOVSKA 1998)*

[7)] *Fünf österreichische Regionen 1993 (WEISS 1998)*

[8)] *Tegernseer Alpen (D), gewaschene Nadeln (a) mit Wachsschicht (b) ohne Wachsschicht (BÄUMLER et al. 1995)*

[9)] *vorläufiger Orientierungswert: bei Überschreiten dieses Blattgehaltes in* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel; standardisierte Probennahme nach Wagner 1987) sind Überschreitungen der für Nahrungs- und Futterpflanzen gültigen Richt– und Grenzwerte möglich, die Ursachen der Überschreitung sollten identifiziert werden (WAGNER 1987)*

[10)] *Bulgarien, gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel); Jahr unBekannt (DJINGOVA et al. 1995)*

[11)] *div. US-amerikanische Standorte,* Populus nigra *„Italica" 1981 (WAGNER 1987)*

[12)] *Saarland und Umgebung (D), gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) (WAGNER 1987)*

[13)] *Saar-Lor-Lux-Grenzraum, 10×10 km-Raster, in Ballungsgebieten auf 2.5×2.5 km verdichtet. gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) (WAGNER 1987)*

[14)] *Bulgarien, gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel): 1986–1991, 1994 (DJINGOVA et al. 1996)*

[15)] *Kerecsend (Ungarn) 1991,* Acer tataricum *(KOVACS et al. 1994)*

[16)] *Vacratot (Ungarn) 1978, Spitzahorn (KOVACS et al. 1981)*

[17)] *Budapest 1978, Bereich der Statistiken von neun Regionen, Spitzahorn (KOVACS et al. 1981)*

[18)] *München 1971, Bereich der Statistiken für drei Stadtgürtel (Innenstadt bis Stadtgrenze) (HAMPP 1973)*

[19)] *New Haven (USA) 1970, Spitzahorn (SMITH 1972, 1973)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.8 Kadmium (Cd)

Allgemein: Anthropogene Kadmiumeinträge stammen u. a. aus der Kadmiumproduktion und -verarbeitung (z. B. für wiederaufladbare NiCd-Batterien), der Eisen- u. Stahlerzeugung, Verbrennungsprozessen (Abfallverbrennung, fossile Brennstoffe), Reifenabrieb und Klärschlamm (STOEPPLER 1984). Im Unterschied zu anderen Schwermetallen wird Kadmium gut von der Pflanze aufgenommen und in der Pflanze verlagert (BERGMANN 1993), so dass es rasch vom Boden in die Nahrungskette weitergegeben wird. Toxische Cd-Konzentrationen führen bei Pflanzen zu Wachstumshemmungen, fleckenförmigen Chlorosen und schließlich Nekrosen. Die Pflanzenverfügbarkeit von Kadmium hängt stark vom Boden-pH ab (BERGMANN 1993).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Auch bei Kadmium war wie bei Mangan und Nickel (siehe Kapitel 3.1.2.2 und 3.1.2.5) eine nach Bodenpufferfähigkeit getrennte Auswertung notwendig, weil zwischen den nach der Pufferfähigkeit gebildeten Standortkategorien signifikante Unterschiede im Kadmiumgehalt der Fichtennadeln bestanden (siehe Abbildung 29 und Tabelle 29 in Kapitel 3.5). Bei den Pappelblättern erwies sich der Gehaltsunterschied zwischen den Standortkategorien als beinahe signifikant (p = 0,056). Für die Klassifizierung der Pflanzengehalte unter Berücksichtigung der Bodenpufferfähigkeit wurde dieselbe Methode wie bei Mangan verwendet (siehe Tabelle 10 in Kapitel 3.1.2.2).

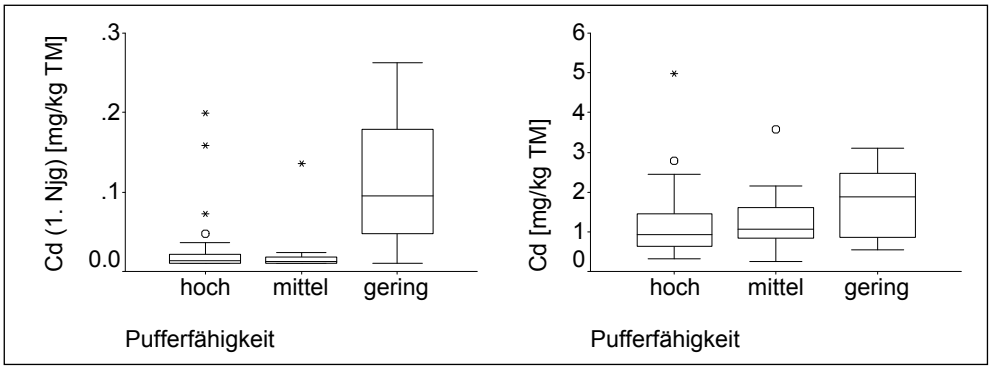


Abbildung 29: Bereiche der Kadmiumgehalte von ½-jährigen Fichtennadeln (links) und Pappelblättern (rechts) auf Böden unterschiedlicher Pufferfähigkeit. Beachtenswert ist auch der Gehaltsunterschied zwischen den Baumarten.

Das Auftreten der höchsten Durchschnittsgehalte auf Böden mit der geringsten Pufferfähigkeit steht im Einklang mit der aus der Literatur bekannten Zunahme der Cd-Verfügbarkeit bei sinkendem pH-Wert des Bodens. Dazu kommt, dass die Böden geringer Pufferfähigkeit im Untersuchungsgebiet auf dem Gebiet der „Böhmischen Masse“ angesiedelt sind, einem Verbund aus Granit, Gneis und kristallinen Schiefern. Granit und Schiefergesteine gehören lt. BOWEN (1966; zit. in BERGMANN 1993) zu den cadmiumreichen Gesteinen. Eine lokale Häufung von Gehalten, die über dem für das Untersuchungsgebiet und die Bodeneigenschaften typischen Hintergrundbereich liegen, war deutlich um das Industriegelände erkennbar, wobei sich die Zone höherer Werte vornehmlich nach Osten bis Steyregg ausdehnte. Die höheren Gehalte lagen mehr als das Doppelte über dem urbanen, bodennormalisierten Hintergrundbereich.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

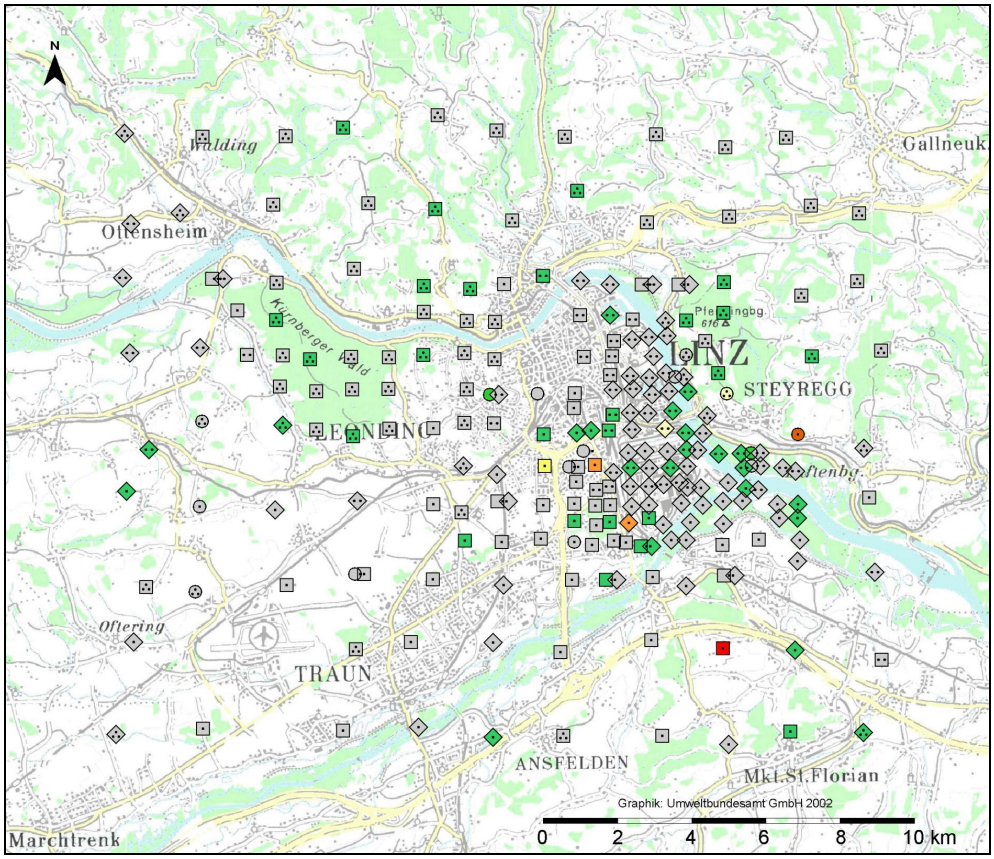


Abbildung 30: Verteilungsmuster der Kadmiumgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach Quartilen unter Berücksichtigung der Bodenpufferfähigkeit.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Nickel [mg kg^{-1}]		**☐ Fichte**			**◇ Pappel**			**○ Ahorn**
		▪	▪▪	∴	▪	▪▪	∴	
Klasse 0	bis	0.024	0.020	0.179	1.50	1.60	2.55	0.17
Klasse 1	bis	0.044	0.034	0.381	2.84	2.78	5.11	0.33
Klasse 2	bis	0.064	0.047	–	4.17	3.95	–	0.48
Klasse 3	bis	0.105	0.075	–	6.84	–	–	0.79
Klasse 4	über	0.105	–	–	–	–	–	0.79

▪ *hohe,* ▪▪ *mittlere,* ∴ *niedrige Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes*

Tabelle 19 ist zu entnehmen, dass der durchschnittliche Kadmiumgehalt der ½-jährigen Fichtennadeln im Untersuchungsgebiet erheblich niedriger als in anderen österreichischen Regionen war, und bei weitem unter den Konzentrationen lag, die in der Nähe anderer Standorte der österreichischen Metallindustrie gemessen wurden. Dafür sind die im Vergleich sehr niedrigen Werte auf hoch bis mittel pufferfähigen Böden verantwortlich; die Kadmiumgehalte auf den wenig pufferfähigen Standorten (hauptsächlich im Norden des Untersuchungsgebietes) übertreffen mit einem Median von 0.09 bzw. 0.08 mg kg^{-1} Nadeltrockenmasse (1. bzw. 2. Nadeljahrgang; siehe Abbildung 29 links) durchaus die Durchschnittswerte landesweiter Erhebungen bzw. ländlicher Standorte in Österreich (siehe Tabelle 19).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Die Ahornwerte waren, zumindest gegenüber den spärlichen verfügbaren Vergleichsdaten, unauffällig (siehe Tabelle 19).

Die Kadmiumgehalte der Pappelblätter überschritten die in anderen Untersuchungen durch regionale Erhebungen bzw. an ländlichen Standorten ermittelten Durchschnittswerte (Median), z. T. erheblich (siehe Tabelle 19). Zu beachten ist dabei, dass bei mehreren der angeführten Studien gewaschene Blätter analysiert wurden, so dass etwaige angelagerte Cd-haltige Partikel – im Ggs. zur vorliegenden Studie – bei der Bestimmung des Cd-Gehaltes nicht erfasst wurden. Während dieser methodische Unterschied zwar einen Teil der höheren Gehalte der vorliegenden Studie erklären könnte, reichen die im Untersuchungsgebiet gemessenen Werte jedenfalls auch an die in emittentennahen Regionen gefundenen, methodisch vergleichbaren Cd-Gehalte *ungewaschener* Blätter heran (siehe Tabelle 19).

Bemerkenswert sind auch die drastischen Unterschiede zwischen den Kadmiumgehalten der Pappelblätter einerseits und der Ahornblätter bzw. Fichtennadeln andererseits (siehe Tabelle 19; man beachte auch die unterschiedlichen Skalenbereiche in Abbildung 29). Neben Zink scheint die Pappel somit auch ein Kadmiumakkumulator zu sein. Das erschwert die Einordnung der Pappelwerte. Trotzdem zeigten zumindest zwei vergleichbare Erhebungen mit ungewaschenen Blättern, dass die Durchschnittswerte bei der Pappel im Linzer Raum jenen in anderen Ballungsräumen entsprachen oder sie sogar übertrafen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 17: Vergleichende Zusammenstellung der Kadmiumgehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.06**	**0.07**	**0.01**	**0.01**	**0.01**	**0.02**	**0.10**	**0.19**	**0.26**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	0.069	0.068	< 0.004	0.009	0.029	0.052	0.089	0.148	0.481	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1	0.058	0.049	< 0.01	0.010	0.020	0.040	0.090	0.138	0.180	25	ländlich [2)]
Fl 1	0.101	0.092	0.02			0.064			0.397	19	emittentennah [3)]
Fl 1	0.18		0.05			0.18			0.46	17	emittentennah [4)]
Fl 2	**0.06**	**0.06**	**0.01**	**0.01**	**0.02**	**0.03**	**0.10**	**0.17**	**0.24**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2	0.19	0.16				0.15				1118	landesweite Statistik [5)]
PA	**1.22**	**0.74**	**0.26**	**0.46**	**0.72**	**1.03**	**1.60**	**2.03**	**4.98**	**104**	**diese Arbeit**
PA									2		Richtwert [6)]
PA			0.10			0.61			31.2	100	landesweite Statistik [7)]
PA	0.83		0.1			0.70			37.1	81	landesweite Statistik [8)]
PA	1.58		0.1			1.0			37.1	249	landesweite Statistik [9)]
PA	0.25	0.07								19	landesweite Statistik [10)]
PA	1.1	0.5	0.3			1.1			2.4	18	emittentennah [11)]
PA	1.5	0.8	0.4	0.7	1.0	1.2	2.2	2.6	3.4	40	emittentennah [12)]
AH	**0.14**	**0.12**	**0.03**	**0.04**	**0.07**	**0.10**	**0.17**	**0.40**	**0.49**	**15**	**diese Arbeit**
AH	0.4									10	ländlich [13)]
AH			0.02						0.28	3	ländlich [14)]
AH	0.37		0.17			0.23			0.75	9	emittentennah [15)]
AH	1.1		0.5						2.0	64	emittentennah [16)]

Fl 1 bzw. 2 … ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln, PA … Pappel, AH … Ahorn, μ … Mittelwert, σ … Standardabweichung, Min/Max … Minimum/Maximum, P n … n-tes Perzentil, n … Stichprobenumfang, j …jährlich

[1)] *Steiermark 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[2)] *25 österreichische Regionen 1993 (WEISS 1998)*

[3)] *Stahlhütte Leoben (A) 1995, 1996 (WEISS 1999)*

[4)] *Metallindustrie Treibach (A) 1988 (VOGEL et al. 1991)*

[5)] *Slowakei 1994 (MANKOVSKA 1998)*

[6)] *vorläufiger Orientierungswert: bei Überschreiten dieses Blattgehaltes in Populus nigra „Italica" (Pyramidenpappel; standardisierte Probennahme nach Wagner 1987) sind Überschreitungen der für Nahrungs- und Futterpflanzen gültigen Richt- und Grenzwerte möglich, die Ursachen der Überschreitung sollten identifiziert werden (WAGNER 1987)*

[7)] *Bulgarien (Jahr unbekannt), gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) (DJINGOVA et al. 1995)*

[8)] *Deutschland (Saarland und Umgebung) 1979, gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) (WAGNER 1987)*

[9)] *Deutschland (Saar-Lor-Lux Grenzraum) 1979, Pyramidenpappel (gewaschene Blätter) (WAGNER 1987)*

[10)] *Bulgarien 1986–91, 1994, Pyramidenpappel (gewaschene Blätter) (DJINGOVA et al. 1996)*

[11)] *Deutschland (Raum Saarbrücken-Völklingen-Dillingen-Neunkircken) 1983, Pyramidenpappel (MÜLLER et al. 1984)*

[12)] *Deutschland (Rhein-Ruhr Gebiet) 1983, Pyramidenpappel (CLAUSSEN 1987)*

[13)] *Ungarn (Kerencsend) 1991,* Acer tataricum *(KOVACS et al. 1994)*

[14)] *Österreich 1988, Berg- und Feldahorn (ZVACEK 1988)*

[15)] *Deutschland (Berliner Verrieselungsfelder) 1992,* Acer negundo *(Eschenahorn) (HEINSDORF et al. 1992)*

[16)] *USA (New Haven) 1970, gewaschene Blätter vom Spitzahorn (SMITH 1973)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.9 Arsen (As)

Allgemein: Einige Arsenverbindungen sind für Pflanzen hochtoxisch: Arsen und Phosphat werden vom gleichen Transportsystem aufgenommen, dementsprechend rasch erfolgt die Verlagerung in die Pflanze (MARSCHNER 1997). Trotz der hohen Phytotoxizität bilden einzelne Pflanzenarten arsenresistente Ökotypen aus (ERNST & JOOSSE-VAN DAMME 1983, MARSCHNER 1997). Gesundheitsschäden durch Arsenverbindungen wurden vor allem bei berufsbedingter direkter Exposition (Kupfer- u. Bleiverhüttung, Erzabbau, Pflanzenschutzmittel, Desinfektion von Weidevieh) beschrieben (SAVORY & WILLS 1984). Als anthropogene Arsenquellen sind hauptsächlich die Verarbeitung von As-hältigen Erzen, sowie Klärschlämme und (soweit zugelassen) der Einsatz von Arsenpräparaten im Pflanzenschutz zu berücksichtigen. WECKWERTH (2001) berichtet von erhöhten As-Konzentrationen im Feinstaub in 20 m Abstand zu Eisenbahngleisen, die gemeinsam mit den Ergebnissen von Materialanalysen (Schienen, Rädern und Gleisschotter) auf Schienen- (evtl. auch Rad-)verschleiß als As-Quelle hindeuten.

Verteilung im Untersuchungsgebiet: In der Umgebung des Industriegeländes trat eine Häufung höherer Arsengehalte auf, wobei sich die Zone erhöhter Werte in nordwest-südöstlicher Richtung ausdehnte, ein Muster, das bereits bei anderen Elementen beobachtet wurde. Die Maximalwerte lagen im Unterschied zu anderen Elementen nicht so extrem über dem urbanen Hintergrundbereich.

Für einen Literaturvergleich existieren wenige Werte, die zudem ein ziemlich uneinheitliches Bild für repräsentative Arsengehalte von Fichtennadeln ergeben: aus der Literaturzusammenstellung in WEISS (1999) geht z. B. hervor, dass im gleichen Untersuchungsjahr (1991) Fichten an ländlichen Standorten in Schweden rund fünfmal so hohe Durchschnittsgehalte wie Exemplare an ländlichen tschechischen Standorten zeigten (TICHY 1996), und Letztere wiederum mehr als das Doppelte der in der vorliegenden Untersuchung für den Raum Linz festgestellten Durchschnittswerte (0.22 vs. 0.09 mg kg^{-1}) besaßen. Für die Linzer Nadeln ergibt sich also ein Arsengehalt, der einerseits rund das Doppelte der z. B. an emittentenfernen steirischen Standorten anzutreffenden Konzentrationen ausmacht, andererseits aber weit unter den 1991 an ländlichen Standorten Schwedens und Tschechiens vorgefundenen Durchschnittswerten liegt (siehe Tabelle 20). Ein räumlicher Zusammenhang zwischen Bahnanlagen und erhöhten Arsengehalten (s. o.) konnte in der vorliegenden Studie nicht belegt werden.

Die Einstufung der Pappelwerte ist angesichts der spärlichen Literaturdaten ähnlich schwierig, sie entsprachen aber den in Tabelle 20 für ländliche Standorte bzw. landesweite Messnetze verzeichneten Werten und lagen deutlich unter Arsengehalten, die in der Nähe von Buntmetallhütten auftreten können.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

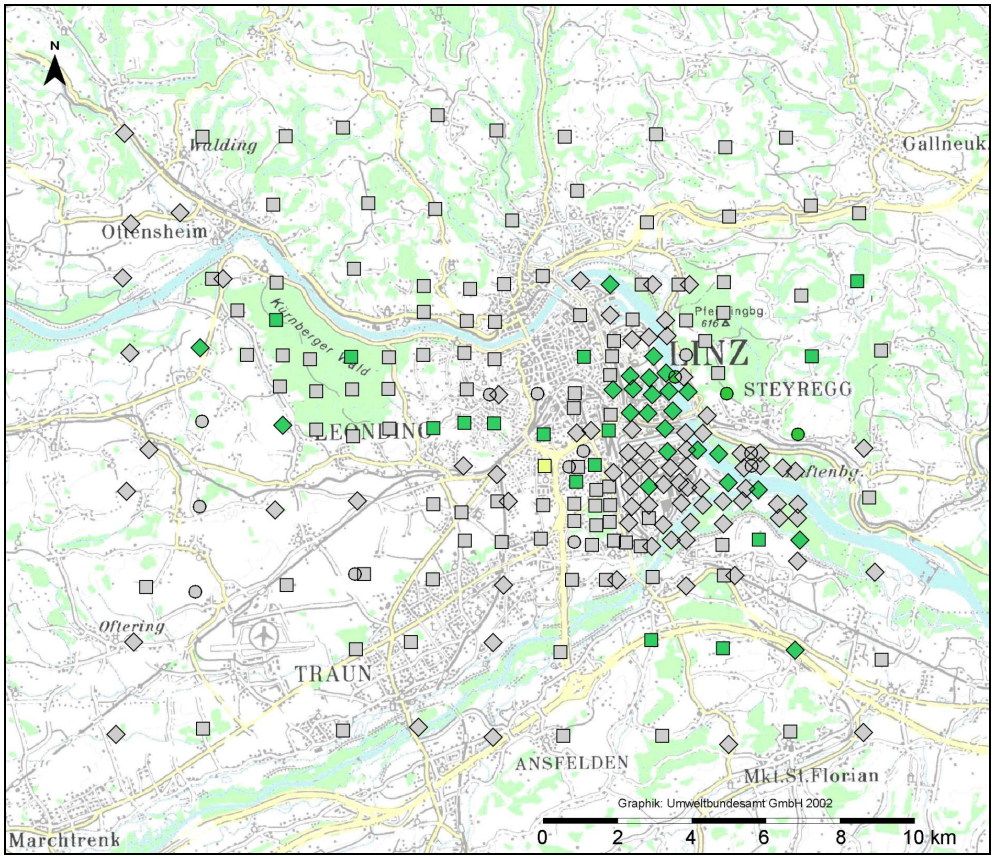


Abbildung 31: Verteilungsmuster der Arsengehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Arsen [mg kg^{-1}]		**□ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Klasse 0	bis	0.14	0.37	0.23
Klasse 1	bis	0.28	0.74	0.35
Klasse 2	bis	0.55	–	–
Klasse 3	bis	–	–	–
Klasse 4	über	–	–	–

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 18: Vergleichende Zusammenstellung der Arsengehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.09**	**0.05**	**0.02**	**0.04**	**0.06**	**0.08**	**0.12**	**0.16**	**0.28**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	0.082	0.085	<0.001	<0.001	0.011	0.065	0.134	0.192	0.506	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1	0.04	0.036	<0.001	<0.001	<0.001	0.044	0.069	0.097	0.109	129	ländlich [2)]
Fl 2	**0.13**	**0.07**	**0.02**	**0.05**	**0.08**	**0.12**	**0.18**	**0.22**	**0.42**	**117**	**diese Arbeit**
PA	**0.28**	**0.14**	**0.06**	**0.12**	**0.18**	**0.24**	**0.36**	**0.48**	**0.73**	**104**	**diese Arbeit**
PA			< 0.2			0.30			20.8	100	landesweite Statistik [3)]
PA	0.3									6	ländlich [4)]
PA	2.8–21		< 0.5						70	90	emittentennah [5)]
AH	**0.20**	**0.05**	**0.11**	**0.12**	**0.16**	**0.20**	**0.23**	**0.27**	**0.29**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *Steiermark (A) 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[2)] *Steiermark (A) 1996: Normalbereich nach ERHARDT et al. (1996) berechnet aus [1)] zit. in WEISS (1999)*

[3)] *Bulgarien (Jahr unbekannt), gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) (DJINGOVA et al. 1995)*

[4)] *Russland, Jahr unbekannt (KOVNATSKY & SURNIN 1993)*

[5)] *Russland (Ust-Kamenogorsk, Glubokoje): u. a. Kupfer-, Blei-Zink-Hüttenwerke; Bereich der Mittelwerte aus fünf Regionen (KOVNATSKY & SURNIN 1993)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.10 Kobalt (Co)

Allgemein: Für den tierischen Stoffwechsel ist Kobalt als Bestandteil des Vitamins B_{12} essenziell. Obwohl Kobalt für die Funktion der stickstoffbindenden Knöllchenbakterien von Leguminosen und Erle notwendig ist, führt Überschuss bei Pflanzen zu Chlorosen oder Nekrosen, teils auch durch Konkurrenz mit anderen ernährungsphysiologisch wichtigen Metallen (BERGMANN 1993). Die Verfügbarkeit von Kobalt hängt stark vom Boden-pH ab, so dass das Element ab pH 6 nur mehr in schwer löslicher Form vorliegt (BERGMANN 1993). Anthropogene Kobaltemissionen entstehen vor allem durch die Verarbeitung Co-hältiger Legierungen. Hohe Belastungen durch Co-hältige Stäube können zu Haut-, Lungen- und Herzschäden führen, eingedrungene Metallteile erzeugten im Tierversuch Geschwulste (SCHRAUZER 1984).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Die Kobaltkonzentrationen zeigten besonders in ½-jährigen Fichtennadeln eine starke Abhängigkeit von der Pufferfähigkeit des Untergrundes (siehe Abbildung 33), wie dies bereits bei Mangan (siehe Kapitel 3.1.2.2), Nickel (siehe Kapitel 3.1.2.5) und Kadmium (siehe Kapitel 3.1.2.8) festgestellt wurde (siehe auch Kapitel 3.5.1). Dementsprechend wurden die Messwerte wieder nach Pufferfähigkeitsklassen getrennt. Bemerkenswert waren wieder die außerordentlichen Gehaltsunterschiede zwischen Pappelblättern einerseits und Fichtennadeln bzw. Ahornblättern andererseits (vgl. die Skalenbereiche in Abbildung 33 und die baumartspezifischen Statistiken in Tabelle 21), die neben Zink und Kadmium auch eine bevorzugte Kobaltakkumulation durch die Pappel nahelegen. Verglichen mit Literaturdaten waren die Durchschnittswerte in Fichtennadeln über das gesamte Untersuchungsgebiet äußerst niedrig. Diese Situation wurde in ähnlicher Form bei Kadmium (siehe Kapitel 3.1.2.8) beobachtet, wo ebenfalls die geringen Gehalte auf Böden mittlerer und hoher Pufferfähigkeit (siehe Abbildung 29) den Gebietsdurchschnitt senkten. Die Fichten auf Standorten geringer Pufferfähigkeit für sich betrachtet zeigten hingegen wiederum Gehalte, die mit einem Median von 0.27 mg kg^{-1} TM durchaus mit den z. B. in der Steiermark landesweit auftretenden Werten (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998; siehe Tabelle 21) übereinstimmen. Sie betragen aber immer noch nur ein knappes Zehntel (Median) der in einer anderen österreichischen Studie in der Nähe metallverarbeitender Industrie (Treibach: VOGEL et al. 1991) gemessenen Werte. Die Einstufung der Pappelwerte ist schwierig, da nur wenige Vergleichswerte zur Verfügung stehen: die in Tabelle 21 angeführten Studien in Bulgarien verwendeten überdies gewaschenes Blattmaterial. Der Vergleich der Literaturangaben mit den Kobaltwerten der Pappeln im Untersuchungsgebiet (höher als die „ländlichen" bulgarischen Standorte, niedriger als deren landesweite Statistik) erlaubt zwar eine Orientierung, taugt aber angesichts der methodischen Unterschiede und des offenkundig starken geologischen Einflusses auf die Blattgehalte nicht für eine weitergehende Bewertung. Die Gehaltsverteilung im Untersuchungsgebiet zeigte selbst bei Berücksichtigung des Bodeneinflusses (Pufferfähigkeit) keinen räumlichen Schwerpunkt erhöhter Gehalte. Nadelproben mit einem Vielfachen dieses Hintergrundgehaltsbereiches kamen sowohl nahe dem Industriegebiet als auch im Westen und Süden des Untersuchungsgebietes vor.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

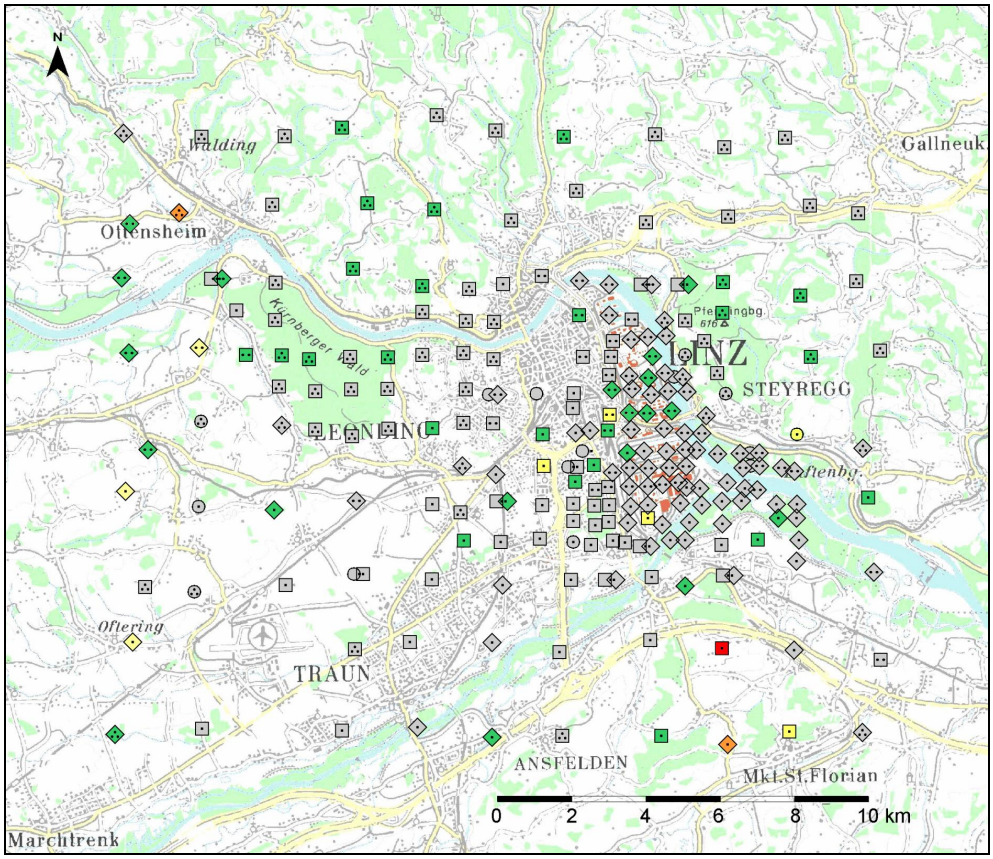


Abbildung 32: Verteilungsmuster der Kobaltgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund“ bzw. (Ahorn) Quartilen.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Kobalt [mg kg^{-1}]		**☐ Fichte**			**◇ Pappel**			**○ Ahorn**
		▪	▪▪	⁘	▪	▪▪	⁘	
Klasse 0	bis	0.08	0.07	0.51	1.16	1.41	2.17	0.13
Klasse 1	bis	0.13	0.09	1.07	2.03	2.64	4.08	0.18
Klasse 2	bis	0.19	0.11	1.64	2.90	3.87	5.98	0.24
Klasse 3	bis	0.29	–	2.77	4.64	–	9.79	–
Klasse 4	über	0.29	–	–	–	–	–	–

▪ *…hohe,* ▪▪ *…mittlere,* ⁘ *…niedrige Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

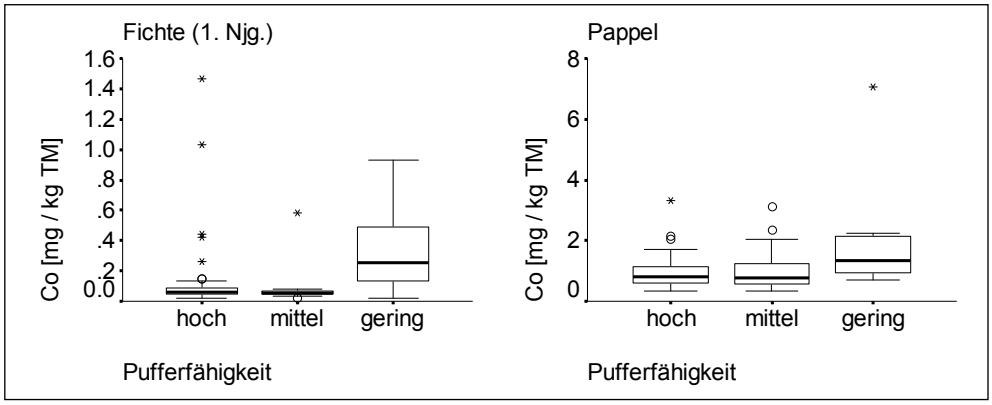


Abbildung 33: Bereiche der Kobaltgehalte von ½-jährigen Fichtennadeln (links) und Pappelblättern (rechts) auf Böden unterschiedlicher Pufferfähigkeit.

Tabelle 19: Vergleichende Zusammenstellung der Kobaltgehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.21**	**0.25**	**0.02**	**0.04**	**0.05**	**0.08**	**0.28**	**0.58**	**1.47**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	0.326	0.313	<0.003	0.044	0.108	0.245	0.438	0.796	2.163	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1	0.921	0.906	0.1			0.7			4.60	23	landesweite Statistik [2)]
Fl 1	0.164	0.103	<0.003	0.035	0.070	0.149	0.259	0.312	0.359	124	ländlich [3)]
Fl 1	0.98		0.5			0.87			1.74	17	emittentennah [4)]
Fl 2	**0.18**	**0.21**	**0.03**	**0.05**	**0.06**	**0.08**	**0.24**	**0.42**	**1.46**	**117**	**diese Arbeit**
PA	**1.09**	**0.83**	**0.32**	**0.48**	**0.62**	**0.85**	**1.36**	**1.93**	**7.08**	**104**	**diese Arbeit**
PA			<0.06			1.30			4.6	100	landesweite Statistik [5)]
PA	0.27	0.09								19	ländlich [6)]
AH	**0.12**	**0.04**	**0.08**	**0.08**	**0.09**	**0.12**	**0.13**	**0.18**	**0.21**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *Steiermark (A) 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[2)] *Tschechien (Jahr unbekannt), berechnet aus Daten von SKUHRAVY et al. (1995), zit. in WEISS (1999)*

[3)] *Steiermark (A) 1996: Normalbereich nach ERHARDT et al. (1996) berechnet aus 1), zit. in WEISS (1999)*

[4)] *Metallindustrie Treibach (A) 1988 (VOGEL et al. 1991)*

[5)] *Bulgarien (Jahr unbekannt), gewaschene Blätter von* Populus nigra *„Italica" (Pyramidenpappel) (DJINGOVA et al. 1995)*

[6)] *Bulgarien 1986–91, 1994, Pyramidenpappel (gewaschene Blätter) (DJINGOVA et al. 1996)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.11 Quecksilber (Hg)

Allgemein: Verschiedene Quecksilberverbindungen zählen zu den am stärksten phytotoxisch wirkenden und die Gesundheit von Mensch und Tier beeinträchtigenden Metallverbindungen (BERGMANN 1993). Die phytotoxische Wirkung ist äußerlich an Chlorosen und Nekrosen zu erkennen. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen wurden auf kalkhaltigen Böden höhere Quecksilbergehalte in oberirdischen Pflanzenteilen gemessen als auf sauren Substraten (in der vorliegenden Untersuchung bestanden allerdings keine signifikanten Unterschiede zwischen den nach Pufferfähigkeit gruppierten Hg-Werten, siehe Tabelle 22). Überhaupt ist die Aufnahme und Verlagerung von Quecksilber aus dem Boden sehr gering (BERGMANN 1993). Das in Blättern angetroffene Quecksilber wird überwiegend auch dort aufgenommen, entweder als gasförmiges Quecksilber über die Spaltöffnungen, oder durch Einbau angelagerter Hg-Verbindungen in die Blattstruktur (XIAO et al. 1998).

Die Belastung der Atmosphäre mit Quecksilber erfolgt durch die Verbrennung fossiler Energieträger, vor allem auch durch Industrieabgase (WIMMER 1974). Boden und Grundwasser werden außerdem durch die Verwendung Hg-haltiger Fungizide belastet, sowie durch die unsachgemäße Entsorgung von Abfällen (z. B. Hg-haltige Kleinbatterien = „Knopfzellen“, GREENWOOD 1984).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Da bei den Quecksilbergehalten der Fichtennadeln eine durchschnittliche Zunahme um 40–50 % innerhalb von rd. sechs Wochen nachgewiesen wurde (siehe Kapitel 3.2) und sich die Probennahme über mehr als fünf Wochen erstreckte, wurden die Hg-Werte des ersten Nadeljahrgangs zu einem einheitlichen fiktiven Probennahmedatum rechnerisch interpoliert (siehe Kapitel 2.3.4). Man erkennt in Abbildung 37, dass sich die beiden Verteilungskarten zwar sehr ähneln, dass aber bei Berücksichtigung des Probennahmezeitpunkts der gerichtete Verlauf der Zone erhöhter Werte noch stärker in Erscheinung tritt. Diese Zone erstreckte sich entlang der vorherrschenden Windrichtung. (Zum räumlichen Zusammenhang der Probenstandorte mit extrem hohen Hg-Werten siehe auch Kapitel 3.6). Im Zentrum dieser Zone lag das Gebiet der Eisen- und Stahlindustrie, v. a. die Erzsinteranlage der VOEST, über deren maßgeblichen Beitrag zu den Linzer Quecksilberemissionen wiederholt in den Medien berichtet wurde (ANONYM 1996, 1997, 1998a, b).

Die höchsten Werte fanden sich östlich (leewärts) von dieser Anlage am Prallhang des Pfenningberges und auf dem Gebiet der Stadtgemeinde Steyregg. Die räumliche Gehaltsverteilung zeigt auch deutlich, dass die zahlreich auftretenden höheren Gehalte besonders östlich der Industrie ein Vielfaches (teilweise mehr als das Achtfache) des urbanen Hintergrundes betrugen und dass sich die Zone erhöhter Quecksilbergehalte weiter ausdehnte als bei anderen industriebürtigen Schwermetallen. Die Ergebnisse sind starke Indizien dafür, dass die Sinteranlage für die erhöhten Gehalte sowie deren weiträumige Verteilung im Untersuchungsgebiet verantwortlich war.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

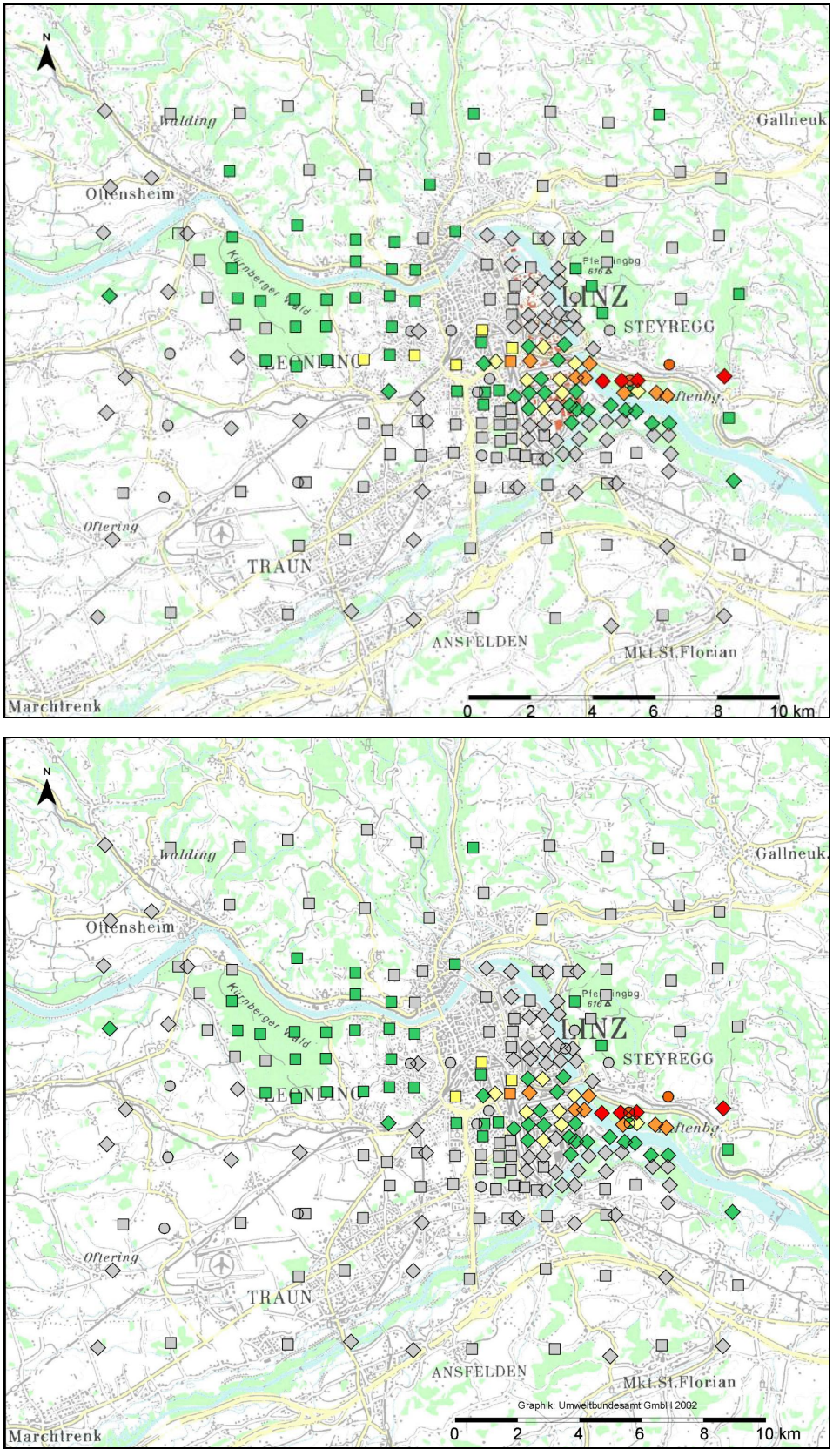


Abbildung 34: Verteilung der Quecksilbergehalte ohne (a) und mit (b) Berücksichtigung des Zeitpunkts der Fichtennadelprobennahme.

(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Quecksilber [mg kg^{-1}]		□ Fichte	◇ Pappel	○ Ahorn
Klasse 0	bis	0.039	0.056	0.171
Klasse 1	bis	0.078	0.112	0.309
Klasse 2	bis	0.155	0.224	0.447
Klasse 3	bis	0.311	0.448	0.723
Klasse 4	über		0.448	

Die Vermutung relevanter Quecksilberimmissionen im Untersuchungsgebiet war einer der Beweggründe für die hier beschriebene Erhebung (vgl. Punkt 1.1). Die Höhe der Hg-Spitzengehalte in der vorliegenden Studie bestätigte diesen Verdacht. Die Gehalte waren deutlich höher als die in ländlichen Regionen Österreichs und Deutschland angetroffenen Konzentrationen (siehe Tabelle 22; vgl. aber die teils geringe Stichprobengröße). Lediglich im Nahbereich der Hütte Donawitz (Leoben) wurden noch höhere Gehalte als in Linz gemessen (Tabelle 20). Ahorn besaß die höchsten Quecksilbergehalte der untersuchten Baumgattungen.

Tabelle 20: Vergleichende Zusammenstellung der Quecksilbergehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.04**	**0.02**	**0.01**	**0.02**	**0.03**	**0.03**	**0.04**	**0.06**	**0.20**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	0.13	0.15	0.01			0.06			0.61	23	landesweite Statistik [1)]
Fl 1			0.01						0.02	4	ländlich [2)]
Fl 1	0.010–0.024		n.n.						0.042	9	ländlich [3)]
Fl 1	0.08–0.13									?	ländlich [4)]
Fl 1	0.15	0.10	0.06	0.08	0.10	0.12	0.16	0.18	0.55	19	emittentennah [5)]
Fl 1	0.031		0.018						0.064	47	emittentennah [6)]
Fl 2	**0.06**	**0.04**	**0.02**	**0.02**	**0.03**	**0.05**	**0.08**	**0.10**	**0.25**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2	0.1	0.1				0.07				1 118	landesweite Statistik [8)]
Fl 2	0.05–0.10									299	ländlich [9)]
Fl 2			0.02						0.03	4	ländlich [2)]
Fl 2	0.015 ± 0.005									?	ländlich [10)]
Fl 2	0.10–0.14									?	ländlich [4)]
Fl 2	0.08–0.19									344	emittentennah [7)]
PA	**0.09**	**0.12**	**0.01**	**0.02**	**0.03**	**0.05**	**0.08**	**0.23**	**0.63**	**104**	**diese Arbeit**
PA									0.1		Richtwert [11)]
PA			<0.02			<0.02			0.24	100	landesweite Statistik [12)]
AH	**0.18**	**0.20**	**0.04**	**0.05**	**0.07**	**0.10**	**0.17**	**0.64**	**0.68**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 … ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln, PA … Pappel, AH … Ahorn, μ … Mittelwert, σ … Standardabweichung, Min/Max … Minimum/Maximum, P n … n-tes Perzentil, n … Stichprobenumfang, j … jährlich, n.n. … nicht nachweisbar

1) *Tschechien (Datum unbekannt) (SKUHRAVY et al. 1995)*

2) *zwei österr. Regionen 1984/85/86 (ZVACEK 1988)*

3) *Deutschland 1983 (drei Standorte m. gesunden Fichten; Nadeln mglw. gewaschen) (KRIVAN & SCHALDACH 1985)*

4) *Deutschland (Teutoburger Wald) 1980, einjährige Nadeln (GODT 1985)*

5) *Österreich (Stahlhütte Leoben) 1996, berechnet aus Daten von TRIMBACHER & WEISS (1997), WEISS & TRIMBACHER (1998), zit. in WEISS (1999)*

6) *Schweiz (Raum Winterthur) 1985, gewaschene einjährige Nadeln (WYTTENBACH et al. 1991)*

7) *Slowakei 1994, Bereich der Mittelwerte aus vier Regionen (Aluminium-, Eisen-, und Nichteisenmetallhütten, kalorische Kraftwerke, Militärgebiet) (MANKOVSKA 1997)*

8) *Slowakei 1994 (MANKOVSKA 1998)*

9) *Slowakei 1994, Bereich der Mittelwerte aus sechs Regionen (MANKOVSKA 1997)*

10) *Slowakei 1981, 1982, zehn Regionen (MANKOVSKA 1984)*

11) *0.1 mg kg^{-1} bei 12 % Feuchtigkeitsgehalt: österr. Grenzwert für Allein- u. Einzelfuttermittel; BGBl. 273/1994*

12) *Bulgarien (Jahr unbekannt), gewaschene Blätter von Populus nigra „Italica" (Pyramidenpappel) (DJINGOVA et al. 1995)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.12 Antimon (Sb)

Allgemein: Untersuchungen weisen darauf hin, dass Antimon im Boden kaum mobil ist und nur an extrem kontaminierten Standorten in größeren Mengen von der Pflanze aufgenommen wird (DIETL et al. 1998), auch konnten RISS et al. (1990) keinen Zusammenhang zwischen der Sb-Konzentration im Boden und den Sb-Gehalten im Grünlandaufwuchs feststellen. Die Antimonbelastung von Pflanzen ist vermutlich eher auf die direkte Deposition Sb-haltiger Stäube zurückzuführen (DIETL et al. 1996, PRÜESS 1994 zit. in DIETL et al. 1998). Der Eintrag von Antimon geht fast ausschließlich auf menschliche Aktivitäten zurück. Neben der technischen Verwendung des Metalles, insbesondere in (v. a. Blei-)Legierungen, gelangt es vor allem bei der Verbrennung von Heizöl und Kraftstoffen in die Umwelt. In verkehrsnahen Bereichen ist die Sb-Belastung zu einem wesentlichen Teil auf eben den Straßenverkehr zurückzuführen. Zusätzlich zum Sb-Gehalt der Kfz-Abgase (insbesondere Dieselruß: WECKWERTH 2001), der jedoch auch deutlich unterhalb der atmosphärischen Konzentration liegen kann (HURTIG 1990), ist mit einem maßgeblichen Beitrag durch den Abrieb Sb-hältiger Bremsbeläge zur rechnen (DIETL et al. 1998, PEICHL et al. 1994). Bremsbeläge enthalten 1–5 % Antimon als Festschmierstoff (WECKWERTH 2001). Jüngere Studien lassen befürchten, dass ein Teil des eingesetzten Diantimontrisulfids (Sb_2S_3) beim Bremsvorgang zum als krebserregend eingestuften Diantimontrioxid (Sb_2O_3) oxidiert wird (MATHIAS 2002). DIETL et al. (1998) weisen nachdrücklich auf die unzureichend untersuchte Umwelttoxizität von Antimon hin, das in Städten mit bis zu 120 ng m^{-3} wesentlich höhere atmosphärische Konzentrationen als das chemisch eng verwandte Arsen (50 ng m^{-3}) erreichen kann (LAHMANN 1997, zit. in DIETTL et al. 1998). Zahlreiche toxikologische Übereinstimmungen von Antimon und Arsen sind bekannt (GEBEL 1997). Mögliche Schäden bei Mensch und Tier umfassen je nach Verbindung, Aufnahmepfad und Dauer der Exposition: (Schleim-)Hautreizungen, Entzündungen im Augenbereich, Staublunge und schwere Schädigungen des Kreislaufsystems (MERIAN & STEMMER 1984). Sb kann krebserregend und chromosomenbrechend (klastogen) wirken (GEBEL 1997). MUÑOZ-OLIVAS & CÁMARA (2001) berichten, dass aufgenommenes Antimon vor allem Leber und Nieren angreift, die Inhalation von Sb-Verbindungen hingegen Fibrose hervorrufen, das Herz schädigen („cardiotoxicity") und das Krebsrisiko erhöhen kann. Dieselben Autoren warnen, dass Antimon selbst bei sehr niedrigen Konzentrationen immer als hochgiftig betrachtet werden muss. Über die Phytotoxizität von Antimon ist wenig bekannt.

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Zwischen den nach der Bodenpufferfähigkeit gebildeten Standortgruppen unterschieden sich die Antimongehalte der Fichtennadeln signifikant (siehe Abbildung 35 und Kapitel 3.5.1). Wegen des geringen Transfers vom Boden in die Pflanze (s. o.) bietet sich dafür das räumliche Zusammentreffen von potenziellen Quellen (insbesondere hoher Verkehrsdichte) und Böden mittlerer und hoher Pufferfähigkeit eher als Erklärung an als bodenbedingte Unterschiede in der Verfügbarkeit, wie diese bei Mangan, Nickel, Kadmium und Kobalt festgestellt wurden. Aus dieser Überlegung heraus wurde auch von einer „Normalisierung" der Gehalte durch separate Auswertung der Pufferfähigkeitskategorien abgesehen. Außerdem war der Antimongehalt der Fichtennadeln des zweiten Jahrgangs signifikant höher als jener im ersten Nadeljahrgang (Wilcoxon-Test; siehe Abbildung 36b). Sämtliche Standorte mit vielfach über dem urbanen Hintergrund liegenden Antimongehalten lagen in unmittelbarer Straßennähe, darüber hinaus häuften sich Standorte mit erhöhten Gehalten im dicht bebauten und verkehrsreichen Gebiet. Die hohen Sb-Gehalte in Verkehrsnähe stimmen auch mit den Befunden eines aktiven Biomonitorings entlang der stark befahrenen Leonfelderstraße in Linz überein (siehe Kapitel 3.4).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

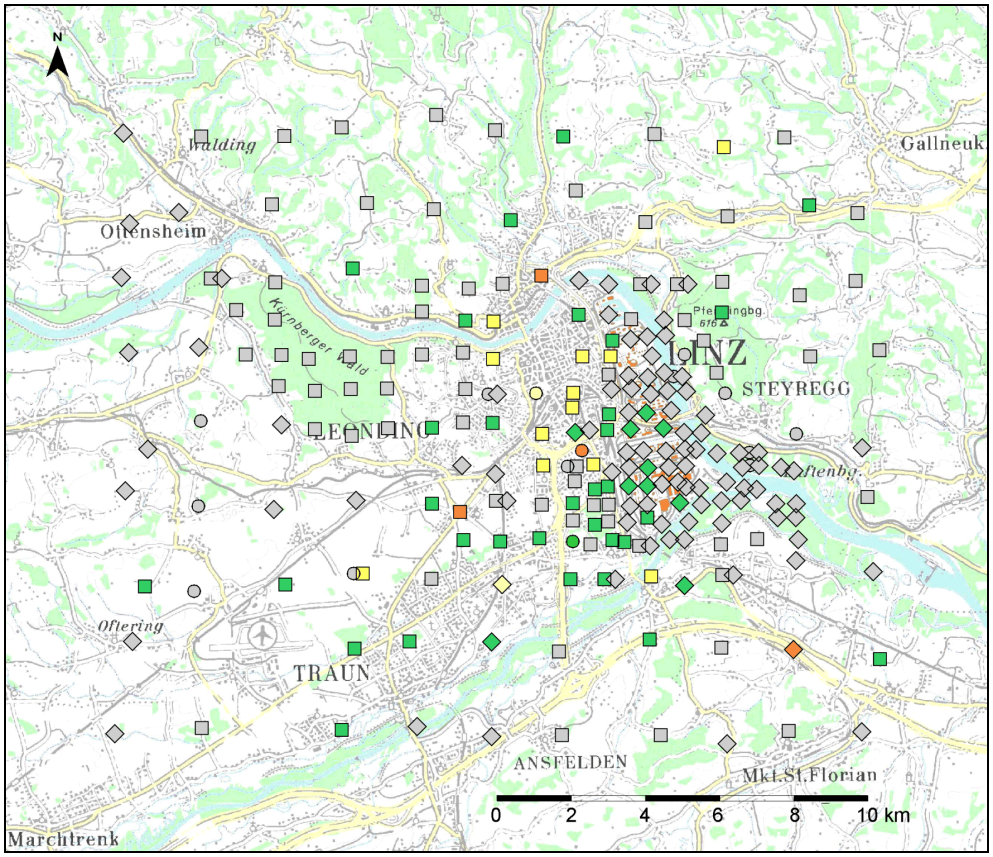


Abbildung 35: Verteilungsmuster der Antimongehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen. Erhöhte Werte häufen sich im dicht bebauten Gebiet.(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Antimon [mg kg^{-1}]		☐ **Fichte**	◇ **Pappel**	○ **Ahorn**
Klasse 0	bis	0.07	0.09	0.06
Klasse 1	bis	0.15	0.18	0.08
Klasse 2	bis	0.29	0.35	0.11
Klasse 3	bis	0.58	0.71	0.16
Klasse 4	über	–	–	0.16

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

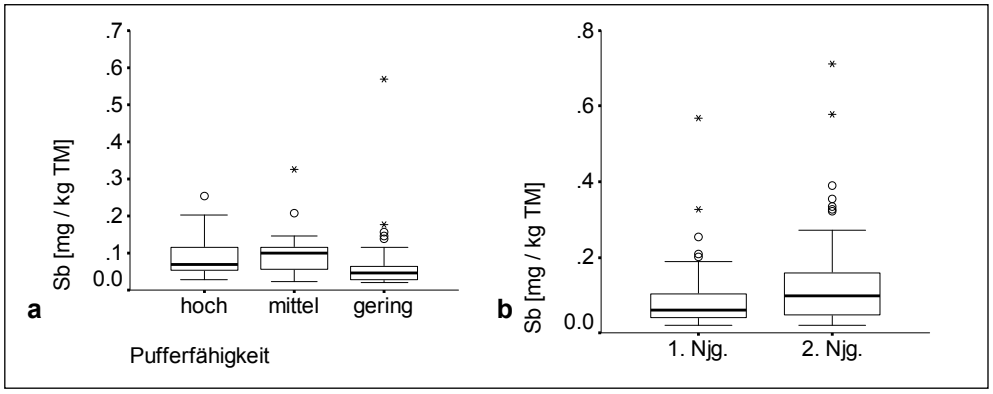


Abbildung 36: (a) Bereich der Antimongehalte ½-jähriger Fichtennadeln auf Böden unterschiedlicher Pufferfähigkeit (b) Bereich der Antimongehalte im ersten und zweiten Nadeljahrgang.

Für einen Vergleich mit anderen Regionen stehen nur wenige Untersuchungen zur Verfügung. Die Sb-Konzentration in den ½-jährigen Fichtennadeln aus dem Raum Linz lag etwa deutlich über den Werten, die in der Steiermark u. a. im Nahbereich diverser Emittenten gemessen wurden. Die Gehalte der Pappelblätter entsprachen denen einer landesweiten bulgarischen Studie (siehe Tabelle 23.

Tabelle 21: Vergleichende Zusammenstellung der Antimongehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.08**	**0.07**	**0.02**	**0.03**	**0.04**	**0.06**	**0.10**	**0.15**	**0.57**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1	0.010	0.016	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.016	0.035	0.074	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1	0.019		0.005						0.034	47	emittentennah [2)]
Fl 1	0.052 (a) 0.168 (b) 0.322 (c) 0.268 (d)									30	emittentennah [3)]
Fl 2	**0.12**	**0.11**	**0.02**	**0.03**	**0.05**	**0.10**	**0.16**	**0.24**	**0.71**	**117**	**diese Arbeit**
PA	**0.06**	**0.04**	**0.02**	**0.03**	**0.04**	**0.06**	**0.07**	**0.09**	**0.38**	**104**	**diese Arbeit**
PA			< 0.02			0.068			1.93	100	landesweite Statistik [4)]
AH	**0.06**	**0.04**	**0.03**	**0.03**	**0.04**	**0.05**	**0.06**	**0.14**	**0.16**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

[1)] *Steiermark (A) 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[2)] *Schweiz (Raum Winterthur) 1985, gewaschene einjährige Nadeln (WYTTENBACH et al. 1991)*

[3)] *Schweiz (Raum Winterthur), April 1982, einjährige Nadeln (a) Waldgebiet, (b) Land, (c) Wohngebiet, (d) Autobahnrand (KELLER et al. 1986)*

[4)] *Bulgarien (Jahr unbekannt): gewaschene Blätter von* Populus nigra *(Pyramidenpappel): (DJINGOVA et al. 1995)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.13 Barium (Ba)

Allgemein: Die Toxizität von Barium für Pflanzen ist wenig untersucht. Die Wirkung auf Säuger variiert mit der Form, in der das Element vorliegt. Bariumsulfid (BaS) und ionisches Barium (Ba^{2+}) beispielsweise sind für den Menschen hochgiftig, während das Bariumsulfat ($BaSO_4$) in der Medizin breite Verwendung als Kontrastmittel findet. Der menschliche Organismus kann unter anderem durch die Inhalation von Schweißdämpfen einer Bariumbelastung ausgesetzt werden. Bestimmte Bariumverbindungen wirken auf das Nerven-Muskelsystem (Bariumcarbonat dient als Rattengift) und können dementsprechend Muskelkrämpfe und Herzstörungen auslösen. Anthropogene Bariumeinträge werden durch den Bariumgehalt von Kalk (Zementindustrie, Rauchgasentschwefelung, Flussmittel in der Hüttenindustrie) verursacht. Das Element findet außerdem in Bremsbelägen, in Zündkerzenelektroden, Spezialgläsern (Fernseh- und Computermonitore) und Emailleglasuren, als Bariumchlorid in der Stahlhärtung, sowie (in Verbindung mit Zink) als PVC-Stabilisator (als Ersatz für Pb oder Cd) und in bestimmten Schweißelektroden, schließlich auch in der Pyrotechnik Verwendung.

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Die Bariumgehalte der Fichtennadeln bzw. Pappel- und Ahornblätter zeigten keinen räumlichen Belastungsschwerpunkt. Extrem hohe Gehalte von einem Vielfachen des urbanen Hintergrundgehaltes wurden vereinzelt im Industriegebiet, östlich davon in Steyregg, aber auch etwa im Norden und im Nordwesten (Ottensheim, Walding) des Untersuchungsgebietes festgestellt.

Mit Rücksicht auf die oben genannten Quellen wäre ein nennenswerter Beitrag der beträchtlichen, durch die VOEST umgesetzten Kalkmengen (siehe Kapitel 3.1.1.5: Kalzium) zu erwarten. Tatsächlich waren die Ba-Gehalte von Fichtennadeln eng mit deren Kalkgehalt korreliert (siehe Kapitel 3.7). Auch die Analyse des Staubniederschlages (HAGER 2000b) lässt für den Beobachtungszeitraum 1998–99 annehmen, dass die Bariumimmissionen hauptsächlich der Hüttenindustrie zuzuordnen sind. Aus der Kartendarstellung der Blatt- und Nadelgehalte wird dieser Einfluss nicht so deutlich.

Gegenüber den wenigen Vergleichswerten aus der Literatur wiesen die Fichtennadeln und Pappelblätter des Raumes Linz höhere Gehalte auf (wobei jedoch beim Vergleich der Pappelwerte mögliche Unterschiede zwischen gewaschenen und unbehandelten Blättern zu berücksichtigen sind, siehe Tabelle 24).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

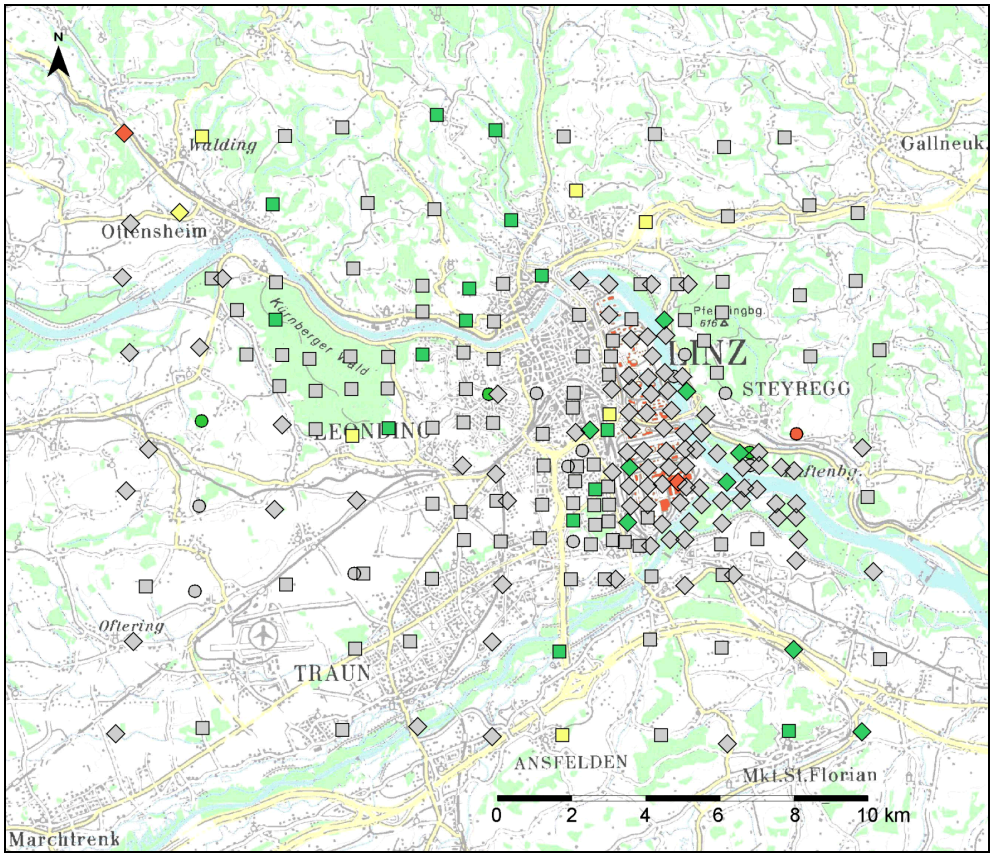


Abbildung 37: Verteilungsmuster der Bariumgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund“ bzw. (Ahorn) Quartilen. (Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Barium [mg kg^{-1}]		**□ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Klasse 0	bis	48	21	13
Klasse 1	bis	96	43	19
Klasse 2	bis	192	86	26
Klasse 3	bis	384	172	40
Klasse 4	über	–	172	40

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 22: Vergleichende Zusammenstellung der Bariumgehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**37**	**27**	**4**	**14**	**21**	**31**	**42**	**68**	**168**		**diese Arbeit**
Fl 1	17.7	13.4	0.4	4.2	8.0	15.3	23.0	33.7	92.5	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1	13.3	7.2	0.4	3.6	7.3	13.5	19.2	23.2	27.2	150	ländlich [2)]
Fl 1	3.7–9.8		n. n.						14.3	9	ländlich [3)]
Fl 1	32		19						64	47	emittentennah [4)]
Fl 2	**44**	**31**	**4**	**17**	**25**	**39**	**54**	**79**	**219**		**diese Arbeit**
PA	**22**	**73**	**2**	**6**	**10**	**13**	**18**	**23**	**746**		**diese Arbeit**
PA	< 10	< 10							104	100	landesweite Statistik [5)]
AH	**12**	**8**	**4**	**5**	**8**	**11**	**13**	**25**	**41**		**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

n. n. ..... nicht nachweisbar

[1)] *Steiermark 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[2)] *Steiermark 1996, Normalbereich berechnet gem. ERHARDT et al. (1996) nach Daten von [1)] (WEISS 1999)*

[3)] *Deutschland 1983 (drei Standorte mit gesunden Fichten; Nadeln mglw. gewaschen) (KRIVAN & SCHALDACH 1985)*

[4)] *Schweiz (Raum Winterthur) 1985, gewaschene einjährige Nadeln (WYTTENBACH et al. 1991)*

[5)] *Bulgarien (Jahr unbekannt): gewaschene Blätter von* Populus nigra *(Pyramidenpappel) (DJINGOVA et al. 1995)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.14 Vanadium (V)

Allgemein: Vanadium ist wichtiger Bestandteil von Stahllegierungen, daneben ist es als Katalysator von Polymerisationsreaktionen in Lebens- und Arzneimittelverpackungen enthalten. Vanadium wird außerdem durch die Verbrennung fossiler Energieträger an die Atmosphäre abgegeben. Pflanzen entwickeln bei Vanadiumüberschuss, vor allem bei niedrigem Boden-pH, vorwiegend Chlorosen. Dies, obwohl augenscheinlich keine eindeutige Beziehung zwischen pH-Wert des Bodens und der V-Aufnahme besteht, welche aber jedenfalls auf kalziumreichen Böden gering ist (BERGMANN 1993). Bei Menschen führen hohe Konzentrationen von Vanadiumverbindungen in der Luft zu Reizungen von Lunge, Augen und Schleimhäuten (BYERRUM 1984).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Zwischen den aus der Bodenpufferfähigkeit gebildeten Standortkategorien bestanden signifikante Unterschiede im Vanadiumgehalt der Fichtennadeln (beide Nadeljahrgänge, siehe Abbildung 39 und Kapitel 3.5.1). Die niedrigsten Vanadiumwerte traten auf den Böden mit der geringsten Pufferfähigkeit auf. Diese Böden finden sich im Untersuchungsgebiet hauptsächlich auf dem Ausgangsgestein der „Böhmischen Masse“, wo ein vergleichsweise niedriger pH-Wert und Ca-ärmere Böden zu erwarten sind. In diesem Gebiet wäre jedoch den vorstehend erläuterten Zusammenhängen gemäß eine vergleichsweise höhere Vanadiumaufnahme zu erwarten gewesen. Da aber gleichzeitig die Kategorien „mittlere“ und „hohe Pufferfähigkeit“ einen höheren Anteil an industrie- bzw. zentrumsnahen Standorten besitzen, könnte der räumliche Zusammenhang zwischen Bodenpufferfähigkeit und Nähe zu potenziellen Emittenten die beobachteten Unterschiede zwischen den Standortkategorien erklären. Ähnlich stellte sich die Situation bereits bei den vorstehend beschriebenen Antimongehalten dar (siehe Kapitel 3.1.2.12). Wie auch bei Antimon wurde aufgrund dieser Überlegungen von einer separaten Auswertung der Standortkategorien, wie diese etwa bei Mangan (siehe Kapitel 3.1.2.2) sachlich angezeigt war, abgesehen.

Vanadiumwerte, die ein Vielfaches über dem urbanen Hintergrund lagen, konzentrieren sich auf das Gelände nördlich und westlich der Eisen- und Stahlindustrie[28]. Davon ausgehend erstreckte sich eine Zone erhöhter Gehalte in südwestlicher Richtung. Dies wich von der räumlichen Gehaltsverteilung stahlwerkstypischer Schwermetalle (Eisen, Blei, Quecksilber) ab und lässt daher im Vergleich zu Letzteren zusätzliche Quellen und/oder ein anderes Ausbreitungsverhalten vermuten.

[28] Die Ursache für den isolierten Extremwert (Ahorn) im Südwesten ist nicht bekannt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

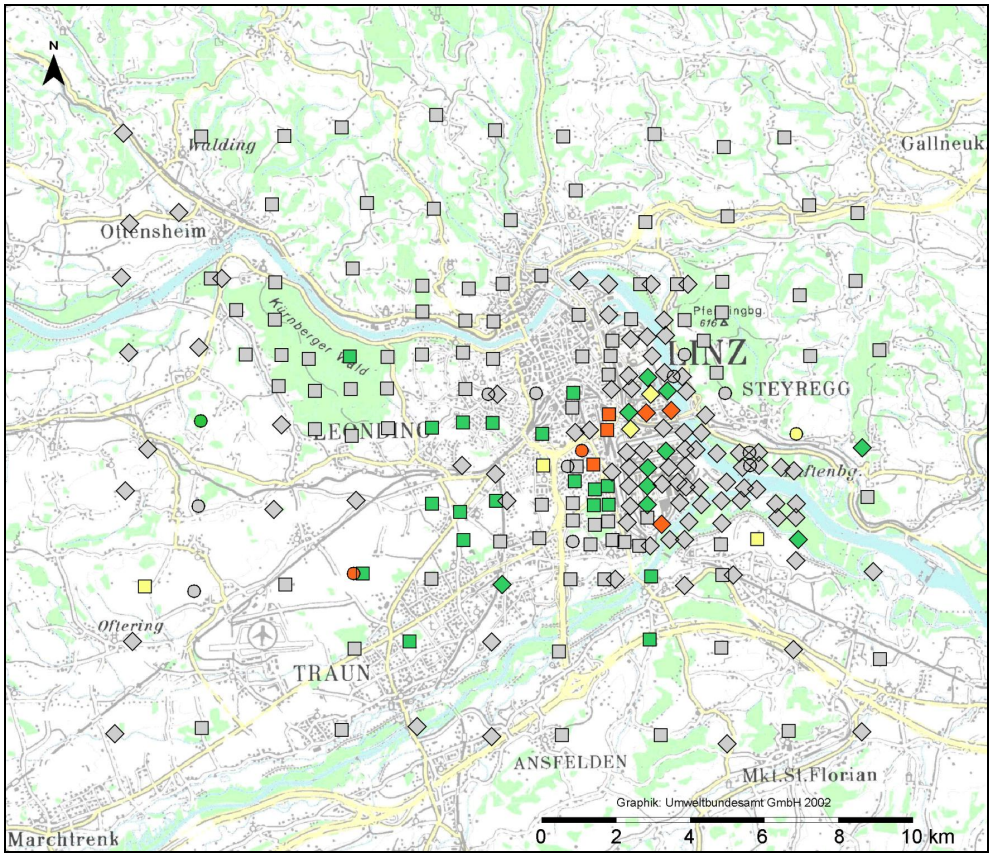


Abbildung 38: Verteilungsmuster der Vanadiumgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen.(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Vanadium [mg kg^{-1}]		**☐ Fichte**	**◇ Pappel**	**○ Ahorn**
Klasse 0	bis	0.46	1.22	1.19
Klasse 1	bis	0.91	2.45	1.86
Klasse 2	bis	1.83	4.90	2.53
Klasse 3	bis	3.66	9.79	3.87
Klasse 4	über	3.66	9.79	–

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

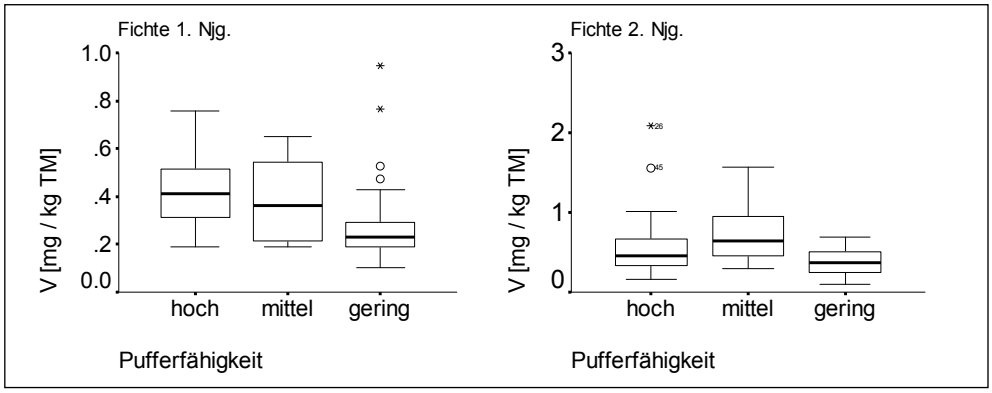


Abbildung 39: Bereiche der Vanadiumgehalte von ½-jährigen Fichtennadeln auf Böden unterschiedlicher Pufferfähigkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind vier Ausreißerwerte nicht dargestellt.

Die V-Konzentrationen in Fichtennadeln im Raum Linz waren deutlich höher als jene, die aus der Steiermark (auch im Nahbereich von Industriebetrieben) berichtet wurden. Lediglich aus Treibach, einer Region mit einer signifikanten V-Quelle und massiver V-Belastung, wurden noch höhere Gehalte gemessen (siehe Tabelle 25).

Tabelle 23: Vergleichende Zusammenstellung der Vanadiumgehalte [mg kg^{-1} TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.44**	**0.71**	**0.10**	**0.17**	**0.22**	**0.31**	**0.43**	**0.66**	**7.16**		**diese Arbeit**
Fl 1	0.115	0.202			0.020	0.058	0.126	0.260	1.818	178	landesweite Statistik [1)]
Fl 1	0.031	0.026	< 0.001	< 0.001	0.007	0.026	0.054	0.074	0.082	113	ländlich [2)]
Fl 1	2.5	2.8	< 0.2	< 0.2	0.2	1.2	4.6	6.8	9.1	23	emittentennah [3)]
Fl 1	7.3		0.1			3.4			35	17	emittentennah [4)]
Fl 1	0.078		0.040						0.113	47	emittentennah [5)]
Fl 2	**0.53**	**0.52**	**0.10**	**0.21**	**0.30**	**0.43**	**0.59**	**0.81**	**5.12**	**117**	**diese Arbeit**
PA	**1.09**	**1.99**	**0.29**	**0.34**	**0.47**	**0.71**	**1.05**	**1.40**	**19.13**	**104**	**diese Arbeit**
AH	**1.21**	**0.74**	**0.36**	**0.57**	**0.74**	**0.99**	**1.19**	**2.71**	**2.96**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ... ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA ..... Pappel

AH ..... Ahorn

μ ..... Mittelwert

σ ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n ..... n-tes Perzentil

n ..... Stichprobenumfang

j ..... jährlich

n. n. ..... nicht nachweisbar

[1)] *Steiermark 1996 (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998)*

[2)] *Steiermark 1996, Normalbereich berechnet gem. ERHARDT et al. (1996) nach Daten von [1)] (WEISS 1999)*

[3)] *Österreich (Metallindustrie Treibach) 1995, 1996, berechnet aus Daten von TRIMBACHER & WEISS (1997), WEISS & TRIMBACHER (1998) zit. in WEISS (1999).*

[4)] *Österreich (Metallindustrie Treibach) 1988 (VOGEL et al. 1991)*

[5)] *Schweiz (Raum Winterthur) April 1985, gewaschene einjährige Nadeln (WYTTENBACH et al. 1991)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.15 Fluor (F)

Allgemein: Unter den Verursachern der als „Rauchgasschäden“ und später als „neuartige Waldschäden (Waldsterben)“ auffällig gewordenen Symptomenkomplexe nahm Fluor lange Zeit eine prominente Stellung ein. Vor allem in der Umgebung von Aluminiumhütten und silikatverarbeitenden Fabriken (Zement-, Glas-, Keramik-, Emaillewerke) traten charakteristische Blattverformungen („Löffelform“) und scharf abgegrenzte Blatt-/Nadelnekrosen auf. Außerdem verteilen sich Fluorverbindungen in der Luft langsamer als andere Gase, so dass Emissionswolken auch noch beim Niedergehen in mehreren Kilometern Entfernung entsprechende Schäden auslösen können (BERGMANN 1993). Neben den spezifischen Symptomen trägt Fluor bzw. Fluorwasserstoff (HF) aber auch generell zu einer Versauerung der Niederschläge bei, samt allen damit verbundenen negativen Folgen für Boden und Vegetation. Die industrielle Emission von Fluorverbindungen ist allerdings durch den Einsatz entsprechender Filter sehr effektiv einschränkbar (ERNST et al. 1983).

Das bei anderen Elementen in der vorliegenden Studie herangezogene Erhardt´sche Verfahren führte bei den Fluorwerten ausnahmsweise zu keiner plausiblen Eingrenzung des urbanen Hintergrundbereiches. Das ist in Abbildung 41 zu erkennen, die die Häufigkeitsverteilung der Fluorgehalte von Pappelblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln darstellt. Man sieht in beiden Fällen die mehrgipflige Verteilung der Fluorgehalte, wobei sich (besonders bei der Fichte) eine glockenförmige Verteilung niedriger Werte im Bereich von rd. 0–0.53 mg% (Pappel) bzw. 0–0.39 mg% (Fichte) von den rechts anschließenden höheren Werten abhebt. Anhand dieses Erscheinungsbildes wurde der Bereich der niedrigen Werte visuell als „urbaner Hintergrund“ festgelegt. Die Obergrenze dieses normalverteilten[29] Bereiches ist in der Abbildung durch eine durchgezogene vertikale Linie gekennzeichnet. Zum Vergleich ist in Abbildung 41 auch jeweils die anhand des Erhardt´schen Verfahrens anzusetzende Obergrenze strichliert eingetragen. Man erkennt, dass Letztere noch Fluorwerte einschlösse, die sich im Häufigkeitsdiagramm bereits deutlich vom visuell bestimmten Bereich des „urbanen Hintergrundes“ abheben.

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Die Fluorgehalte wurden mit geringerer Probendichte erhoben als die übrigen Elementgehalte. Auf der Verteilungskarte erkennt man zwei Gebiete mit vergleichsweise höheren Fluorkonzentrationen: im Osten die Umgebung des Industriegeländes und die Stadtgemeinde Steyregg, im Westen den Kürnberger Wald und dessen Umgebung. Die Fluorgehalte der ½-jährigen Fichtennadeln waren jedoch gegenüber den früher (1986 bzw. 1989) im Untersuchungsraum gefundenen Werten (VOGEL et al. 1991) deutlich zurückgegangen, ähnlich drastisch nahm die Fluorkonzentration in Pappelblättern seit 1975 (POLLANSCHÜTZ et al. 1979) ab (siehe Tabelle 24). Der höchste in den ½-jährigen Fichtennadeln der vorliegenden Studie vorgefundene Fluorgehalt lag mit 0.54 mg% weit unter dem vorgeschriebenen Grenzwert (BMLF 1984) von 1.0 mg%. Somit war der Untersuchungsraum zum Studienzeitpunkt nicht mehr fluorbelastet.

[29] Dieser visuell bestimmte „urbane Hintergrund“ war sowohl bei Fichte als auch bei Pappel normalverteilt (Tests nach Kolmogorov-Smirnov bzw. Shapiro-Wilks). Das unterstützt die Annahme, auf der auch das Erhardt’sche Verfahren beruht, dass nämlich die Hintergrundwerte ein normalverteiltes Datenkollektiv bilden, das eine statistische Abgrenzung höher liegender Werte als (z. B. belastungsbedingt) „erhöht“ rechtfertigt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

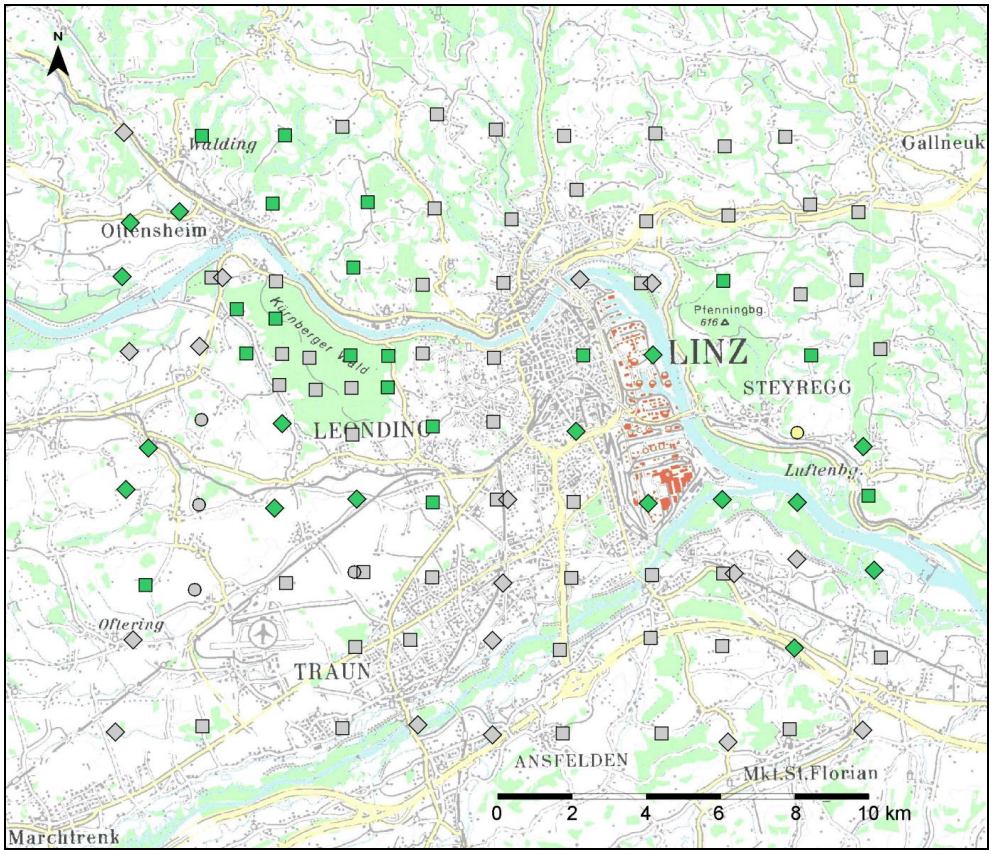


Abbildung 40: Verteilungsmuster der Fluorgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen. (Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Fluor [mg%]		**☐ Fichte (n = 68)**	**◇ Pappel (n = 33)**	**○ Ahorn (n = 5)**
Klasse 0	bis	0.39	0.53	1.07
Klasse 1	bis	0.78	1.06	2.00
Klasse 2	bis	–	–	2.90

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

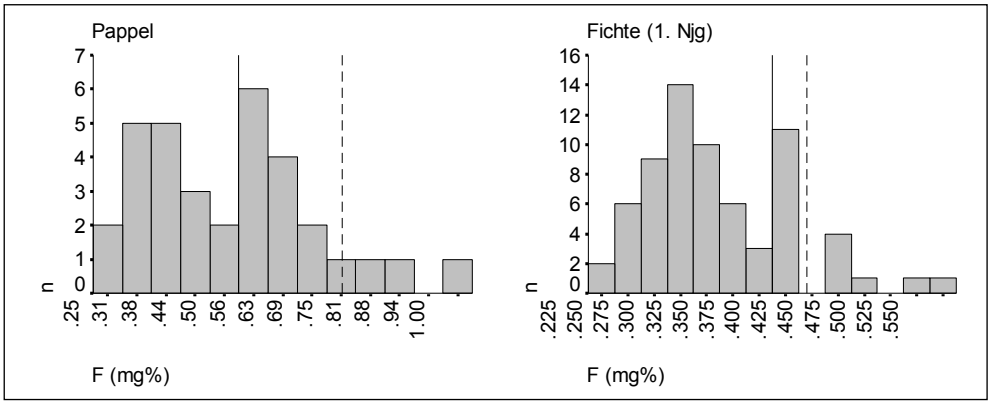


Abbildung 41: Häufigkeitsverteilung der Fluorgehalte von Pappelblättern und ½-jährigen Fichtennadeln.

Tabelle 24: Vergleichende Zusammenstellung der Fluorgehalte [mg% TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.34**	**0.07**	**0.23**	**0.26**	**0.28**	**0.33**	**0.39**	**0.44**	**0.54**	**68**	**diese Arbeit**
Fl 1									0.8		Grenzwert [1)]
Fl 1	0.6	0.2	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7	0.9	1.3	38	landesweite Statistik [2) (a)]
Fl 1	1.1	0.6	0.4	0.6	0.7	0.9	1.4	1.7	3.2	38	landesweite Statistik [2) (b)]
Fl 1	0.49		0.3						0.8	12	emittentennah [3) (a)]
Fl 1	1.85		0.7						3.0	4	emittentennah [3) (b)]
PA	**0.51**	**0.18**	**0.22**	**0.29**	**0.37**	**0.52**	**0.61**	**0.76**	**0.98**	**33**	**diese Arbeit**
PA	1.2		0.3			1.1			2.5	20	emittentennah [4)]
AH	**0.75**	**0.37**	**0.40**	**0.40**	**0.46**	**0.69**	**1.07**	**1.34**	**1.34**	**5**	**diese Arbeit**

Fl 1..... ½-jährige Fichtennadeln

PA..... Pappel

AH..... Ahorn

μ..... Mittelwert

σ..... Standardabweichung

Min/Max ..... Minimum/Maximum

P n..... n-tes Perzentil

n..... Stichprobenumfang

j..... jährlich

[1)] *Immissionsgrenzwert der 2. VO gg. forstschädliche Luftverunreinigungen (BMLF 1984)*

[2)] *Großraum Linz (Bezirke Linz-Land, Freistadt, Perg, Urfahr-Umgebung) (a) 1989, (b) 1986; berechnet nach Verdichtungsdaten zum Bioindikatornetz der Forstlichen Bundesversuchsanstalt (nunmehr: Bundesamt und Forschungszentrum Wald (Söllradl. pers. Mitt. 1989, 1992)*

[3)] *Metallindustrie Treibach (A) (a) Waldstandorte (b) werksnahe Windschutzstreifen (VOGEL et al. 1991)*

[4)] *Linz und Umgebung 1975 (POLLANSCHÜTZ et al. 1979)*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.1.2.16 Chlor (Cl)

Allgemein: Obwohl Chlor für das Pflanzenwachstum notwendig ist, wird es hier im Rahmen der nicht essenziellen Elemente behandelt: Chlormangel tritt in der Praxis kaum auf (BERGMANN 1993), während Chlorschäden bis in die jüngste Vergangenheit durch die Verwendung von chlorhältigen Auftausalzen und durch atmosphärische Cl-Immission charakteristischerweise im urbanen Bereich auftraten. Die Konzentration in der Pflanze liegt üblicherweise im Bereich von 0.2…2 % der Trockenmasse (MARSCHNER 1997). Typische Toxizitätssymptome sind Blattrandnekrosen bzw. fleckenförmige Nekrosen und braune Spitzen bei Fichtennadeln (BERGMANN 1993).

Verteilung im Untersuchungsgebiet: Das räumliche Verteilungsmuster zeigt eine generelle Erhöhung der Chlorgehalte im dicht bebauten Stadtgebiet, darüber hinaus treten aber im ganzen Untersuchungsgebiet sporadisch höhere Werte auf. Der winterliche Einsatz chloridhältiger Auftausalze wäre eine naheliegende Erklärung für erhöhte Chloridgehalte. Im Untersuchungsgebiet finden sich tatsächlich einige Standorte mit sehr hohen Cl-Konzentrationen in Nadeln bzw. Blättern in der Nähe von Straßenzügen. Allerdings treten entlang derselben Straßen wiederholt auch unterdurchschnittliche oder sehr niedrige Werte auf. Auch die Chloridgehalte im zweiten Nadeljahrgang wiesen keine deutlichere Häufung hoher Werte an straßennahen Standorten auf. Vermutlich waren hier sehr kleinräumige Unterschiede (Ableitung der Fahrbahnabwässer, Fahrbahnneigung, unterschiedliche Betreuung) ausschlaggebend für die vorgefundenen Chlorgehalte.

Die Chlorkonzentration in ½-jährigen Fichtennadeln lag weit unter jenen Werten, die bei Immission über die Luft in der Nähe metallverarbeitender Industrie gemessen wurden. An rd. 90 % der Standorte wurde der forstliche Grenzwert von 0.1 % eingehalten (siehe Tabelle 25). Zu den Chlorspiegeln der Pappelblätter liegt nur wenig Referenzmaterial vor, sie befanden sich aber jedenfalls deutlich unter den Werten, die in Industrieregionen möglich sind (siehe Tabelle 25). Für die Gattung Ahorn, die insgesamt drastisch höhere Chlorgehalte als die beiden anderen Indikatorarten aufwies, waren wenig Vergleichsdaten verfügbar (siehe Tabelle 25). Die vorgefundenen Konzentrationen lagen unter der für Laubbäume allgemein anzusetzenden Toxizitätsschwelle von etwa 1,0 % der Blatttrockenmasse (BERGMANN 1993), andererseits aber gehören Ahornarten zu den für Salzschäden stark anfälligen Laubbäumen (BERGMANN 1993).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

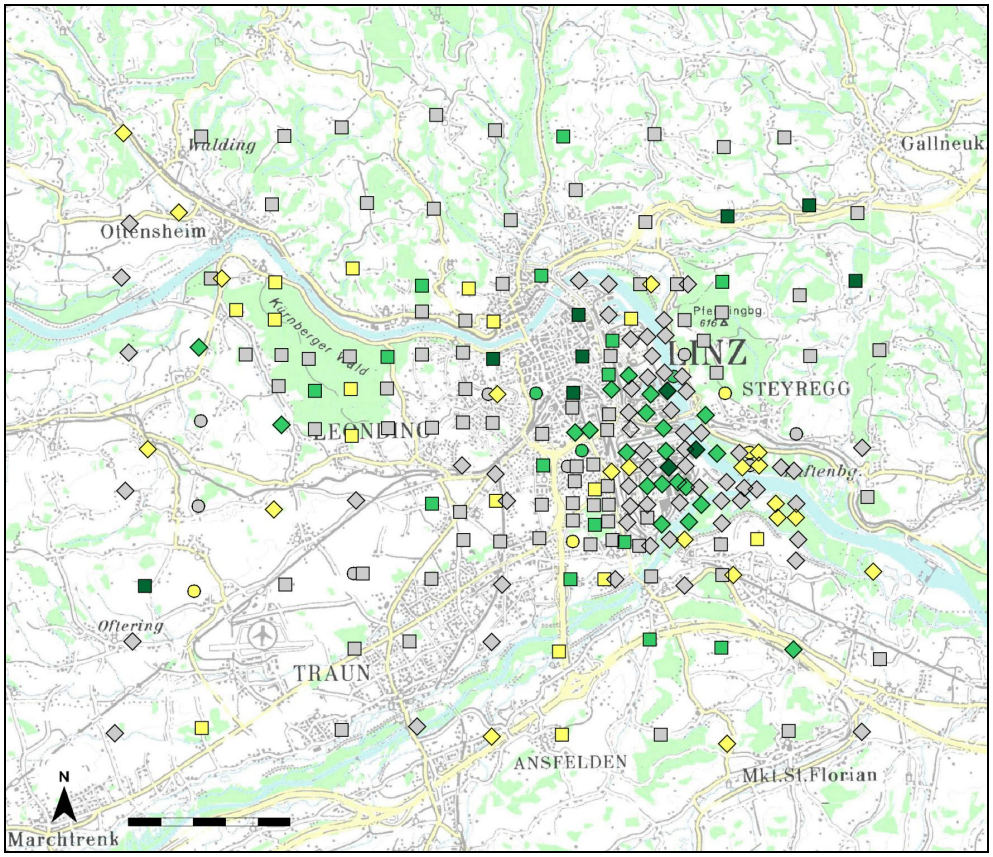


Abbildung 42: Verteilungsmuster der Chlorgehalte von Pappel- u. Ahornblättern bzw. ½-jährigen Fichtennadeln im Großraum Linz. Klassifizierung nach „urbanem Hintergrund" bzw. (Ahorn) Quartilen.(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Chlor [% TM]	☐ Fichte	◇ Pappel	○ Ahorn
Extremwert niedrig	–	–	–
1. Quartil	< 0.04	< 0.08	< 0.23
Interquartilbereich	0.04–0.06	0.08–0.17	0.23–0.58
4. Quartil	> 0.06	> 0.17	> 0.58
Extremwert hoch	> 0.09	> 0.31	> 1.11

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 25: Vergleichende Zusammenstellung der Chlorgehalte [% TM] mit Literaturdaten.

	μ	σ	Min	P 10	P 25	P 50	P 75	P 90	Max	n	
Fl 1	**0.05**	**0.02**	**0.02**	**0.03**	**0.04**	**0.05**	**0.06**	**0.09**	**0.16**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 1									0.1		Grenzwert [1)]
Fl 1									< 0.06		Richtwert [2)]
			0.05			0.08–0.12			0.20–0.25	21–45	emittentennah [3)]
Fl 2	**0.04**	**0.03**	**0.01**	**0.02**	**0.03**	**0.04**	**0.05**	**0.07**	**0.17**	**117**	**diese Arbeit**
Fl 2									0.1		Grenzwert [4)]
PA	**0.14**	**0.07**	**0.03**	**0.05**	**0.08**	**0.14**	**0.17**	**0.25**	**0.38**	**103**	**diese Arbeit**
PA	0.122	0.112	< 0.05	< 0.05	0.056	0.124	0.161	0.234	0.655	144	emittentennah [5)]
AH	**0.39**	**0.23**	**0.10**	**0.15**	**0.23**	**0.35**	**0.58**	**0.79**	**0.93**	**15**	**diese Arbeit**

Fl 1 bzw. 2 ½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

PA Pappel

AH Ahorn

μ Mittelwert

σ Standardabweichung

Min/Max Minimum/Maximum

P n n-tes Perzentil

n Stichprobenumfang

j jährlich

[1)] Immissionsgrenzwert der 2. VO gg. forstschädliche Luftverunreinigungen (BMLF 1984)

[2)] darunter kein Hinweis auf Immissionseinwirkung (KNABE 1984)

[3)] Treibacher Metallindustrie (A): Bereich der Statistiken 1985, 1987 und 1988 (Forstliche Bundesversuchsanstalt, zit. in VOGEL et al. 1991)

[4)] Raum Hamminkeln (D): Populus nigra „Italica" (Pyramidenpappel), Bereich der Mittelwerte in Nord-Süd- und Ost-West-Richtung 1980 (CLAUSSEN et al. 1981)

[5)] auf Berliner Verrieselungsfeldern, verschiedene Pappelarten 1992 (HEINSDORF et al. 1992)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.2 Zeitliche Veränderung des Schwermetallgehaltes

Durch die wiederholte Beprobung einiger Standorte konnte nachgewiesen werden, dass sich die Konzentration von Kadmium, Quecksilber, Blei und Vanadium in Fichtennadeln nach einer zusätzlichen Expositionsdauer von rund sieben Wochen signifikant[30] erhöht hatte (siehe Tabelle 26).

Tabelle 26: Akkumulationsrate **v** *verschiedener Schwermetalle in Fichtennadeln.*

Element		v (% d^{-1})	S	n
Cd	FI 1	0.99	0.32	11
Hg	FI 0	1.03	0.17	11
Hg	FI 1	1.23	0.23	11
Pb	FI 0	1.87	0.28	9
V	FI 0	1.33	0.46	10
V	FI 1	0.64	0.23	10

FI 0 bzw. FI 1 .½- bzw. 1½-jährige Fichtennadeln

v ..... mittlere tägliche Konzentrationszunahme in Prozent des Wertes vom ersten Probennahmetermin

S ..... Standardfehler von v

n..... Stichprobenumfang ohne Ausreißer

Besonders prägnant war die Zunahme der Bleigehalte. Eine mittlere Anreicherungsrate von 1.87 % des Ausgangswertes pro Tag (siehe Tabelle 26) führte nach sechs Wochen zu einer durchschnittlichen Erhöhung des Pb-Gehaltes im ersten Nadeljahrgang um knapp 80 Prozent. In drei Extremfällen (Punkte 76, 141, 206, Lage der Punkte in Abbildung 5 auf S. 44) betrug die Konzentration bei der wiederholten Probennahme beinahe das 2.3- bis 2.4-fache des Ausgangswertes.

Aus der Literatur sind saisonal bedingte Gehaltsveränderungen bekannt (z. B. GUHA & MITCHELL 1966).

Bei der Untersuchung der Beziehung zwischen erster und zweiter Probennahme fiel auf, dass die Elementgehalte des ersten Nadeljahrgangs in der Regel nur schwach mit denen der darauf folgenden Stichprobe korrelierten, während die zeitlich versetzten Stichproben des zweiten Nadeljahrganges deutlich höhere Korrelationskoeffizienten (r) aufwiesen. Der Determinationskoeffizient (= r²), der die Stärke der Beziehung zwischen zwei Stichproben über deren gemeinsame Varianz ausdrückt ($0 \le r^2 \le 1$), betrug bei 14 untersuchten Schwermetallen durchschnittlich r² = 0.253 für den ersten Nadeljahrgang, aber r² = 0.568 für den zweiten Nadeljahrgang. Da es sich um gepaarte Stichproben (und damit weitestgehend identische Exposition beider Nadeljahrgänge) handelte, unterlagen die Schwermetallgehalte der jüngeren Nadeln offenbar stärkeren individuellen Schwankungen als die der älteren. Die Ursachen hierfür können aus den vorliegenden Ergebnissen nicht festgestellt werden, folgende Umstände sind aber zu erwägen:

a) Exposition: der erste Nadeljahrgang nimmt auf Kronen- und Zweigebene die äußerste Position ein und ist in dieser Randschicht möglicherweise den stärksten Turbulenzen und klimatischen Fluktuationen ausgesetzt – mit den entsprechenden Konsequenzen für Deposition und Auswaschung.

[30] Wilcoxon-Test, $p \le .05$, n = 11.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

b) Physiologische Unterschiede zwischen jungen und älteren Nadeln, besonders in Hinsicht auf die Regulation der Spaltöffnungsweite, den Zellstoffwechsel und die Stoffverlagerung in andere Pflanzenteile.

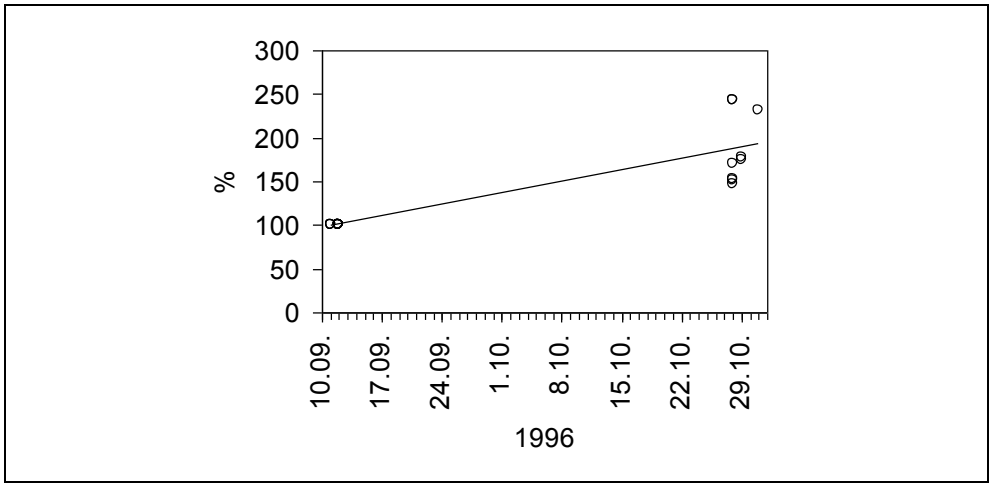


Abbildung 43: Zeitliche Zunahme des Bleigehaltes ½-jähriger Fichtennadeln. Die Geradensteigung entspricht der durchschnittlichen Akkumulationsrate (1.87 % des Ausgangsgehalts pro Tag).

3.3 Unterschiede zwischen den Nadeljahrgängen

Die Nadeln des ersten Jahrgangs besaßen höhere Gehalte der Hauptnährstoffe (Ca ausgenommen) und der Spurenelemente Cl, Cu und Zn. Außerdem enthielten die jüngeren Nadeln mehr Chrom. Dagegen wurden höhere Konzentrationen der übrigen Metalle und des schon erwähnten Ca im zweiten Nadeljahrgang festgestellt (siehe Tabelle 27). Die Unterschiede[31] zwischen den Elementgehalten von erstem und zweitem Nadeljahrgang nahmen in der in Abbildung 44 dargestellten Reihenfolge ab: Bei Blei traten die weitaus höchsten Gehaltsunterschiede auf, gefolgt von Antimon, Quecksilber und Eisen, und zwar in Form höherer Gehalte in den älteren Nadeln (siehe Tabelle 27).

[31] Als (absolute) Differenz der Jahrgangsmediane, geteilt durch das Mittel der Jahrgangsmediane.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

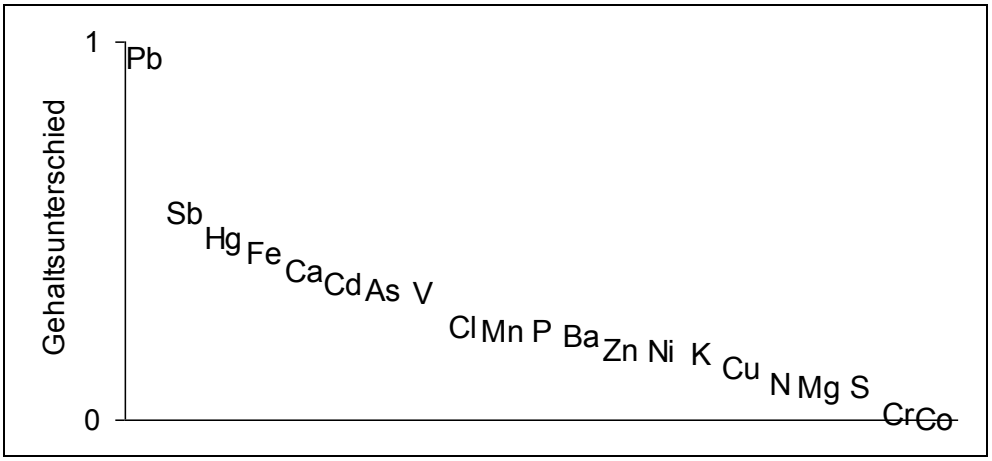


Abbildung 44: Gehaltsunterschiede zwischen erstem und zweiten Nadeljahrgang.

Der in obiger Abbildung aufgetragene standardisierte Gehaltsunterschied ΔC wurde folgendermaßen berechnet: $\Delta C = |M1–M2| / M$, wobei M1…Median des ersten Nadeljahrgangs, M2…Median des 2. Njg., M…Median der Werte von 1. und 2. Nadeljahrgang.

Mit Ausnahme von Chrom und Nickel waren die Gehaltsunterschiede zwischen den beiden Nadeljahrgängen statistisch signifikant[32].

Tabelle 27: Vergleich der Elementgehalte von erstem und zweitem Nadeljahrgang.

höhere Gehalte im	Hauptnährelemente	übrige Elemente
1. Nadeljahrgang	N, P, K, Mg, S	Cl, Cu, Zn, Cr
2. Nadeljahrgang	Ca	Mn, Fe, Hg, Sb, Ba, V, Pb, Ni, Cd, Co, As

Diese Ergebnisse entsprechen überwiegend dem Bild, das sich beim Vergleich der Nadeljahrgänge 1–4 (elf Standorte) bot und stimmen auch mit den aus der Literatur zu erwartenden Unterschieden überein (siehe Kapitel 3.3.2 und dort angeführte Literatur). Eine Ausnahme bildet Chrom, das über das gesamte Untersuchungsgebiet (unsignifikant) höhere Gehalte in den jüngeren Nadeln zeigte, während bei ausschließlicher Betrachtung der elf zentral gelegenen Standorte (siehe Abbildung 5) die älteren Nadeln wiederum geringfügig, aber nicht signifikant höhere Werte aufwiesen. Dieser Wechsel zu höheren Gehalten in den älteren Nadeln bei der Beschränkung der Stichprobe auf industrie-/stadtnahe Standorte kann als Hinweis auf eine immissionsbedingte Chromanreicherung in den betroffenen Fichtennadeln interpretiert werden.

[32] Wilcoxon-Test, $p \leq .05$, $n = 117$.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.3.1 Vergleich der räumlichen Belastungssituation anhand erstem und zweitem Nadeljahrgang

Ein Vergleich der räumlichen Verteilung der **Bleigehalte** des zweiten Nadeljahrgangs mit jener des ersten Nadeljahrgangs zeigt, dass sich die Zone erhöhter Bleigehalte weiter ausdehnt als bei den jüngeren Nadeln, wobei die Form der Ausdehnung den Verhältnissen im ersten Nadeljahrgang entspricht: Wiederum konzentrieren sich erhöhte Gehalte entlang einer in Richtung NW-SO verlaufenden Achse, die mit der vorherrschenden Windrichtung übereinstimmt. Die größere Reichweite der Zone erhöhter Werte im zweiten Nadeljahrgang ist insofern bemerkenswert, als sich die zugrunde gelegte Klassifizierung ja am gebietsspezifischen „urbanen Hintergrundbereich" orientiert, dessen Obergrenze beim zweiten Nadeljahrgang ohnehin schon mehr als doppelt so hoch lag wie bei den jüngeren Nadeln. Erster und zweiter Nadeljahrgang liefern also verschiedene Bilder von der Ausdehnung der Bleiimmission. Als Erklärung sind (v. a. quantitative) Emissionsunterschiede zwischen den Zeiträumen Frühjahr 1995 bis Frühjahr 1996 bzw. Frühjahr bis Herbst 1996 denkbar, aber auch jahreszeitlich bedingte Unterschiede im Verfrachtungsverhalten.

Wie aus Abbildung 44 hervorgeht, zeigte **Antimon** nach Blei die höchsten (normalisierten) Konzentrationsunterschiede zwischen erstem und zweitem Nadeljahrgang. Auch im zweiten Nadeljahrgang fanden sich die höchsten Sb-Gehalte in Verkehrsnähe. Die Klassifizierung anhand des für die 1½-jährigen Nadeln typischen „urbanen Hintergrundbereiches" ergab aber deutlich weniger Werte in den Klassen 1 und darüber (siehe Tabelle 28. Beim zweiten Nadeljahrgang war also eine gewisse Nivellierung der Standortunterschiede im Untersuchungsgebiet eingetreten. Mögliche Ursachen sind die schon bei Blei in Erwägung gezogene unterschiedliche Meteorologie während der Winterperiode, oder der Einfluss zusätzlicher Antimonquellen (z. B. Raumheizung).

Tabelle 28: Klassenhäufigkeit der Sb-Gehalte im ersten und zweiten Nadeljahrgang.

Klasse	F1	F2
0	71	100
1	32	14
2	12	3
3	2	–

F1..... ½-jährige Nadeln

F2..... 1 ½-jährige Nadeln

Die **Quecksilber**gehalte nahmen zwar zum zweiten Jahrgang hin deutlich zu, ohne dass aber neben dieser quantitativen Änderung wie bei Blei wesentliche Unterschiede in Form oder Ausdehnung des räumlichen Verteilungsmusters festzustellen gewesen wären.

Auch bei den **Eisen**gehalten im zweiten Nadeljahrgang wies die Form der räumlichen Verteilung keine nennenswerten Unterschiede zu den jüngeren Nadeln auf. Allerdings kamen mehr Standorte als beim 1. Njg. in höheren Gehaltsklassen zu liegen, wie dies auch bei Antimon (s. o.) der Fall war.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Die Verteilung der **Chlor**gehalte im ersten und zweiten Nadeljahrgang stimmte im Wesentlichen überein, wenige Standorte in Straßennähe wiesen bei den älteren Nadeln eine zusätzliche Steigerung der Chlorkonzentration im Vergleich zum jahrgangsspezifischen Hintergrund auf und kamen somit in der Klasse 2 (von Klasse 1 im ersten Nadeljahrgang) zu liegen.

Bei einer Anzahl von Elementen wurden bei der Klassifizierung des zweiten Nadeljahrgangs mehr Standorte mit erhöhten Werten (über dem „urbanen Hintergrundbereich", d. h. Klasse 1 und darüber) im Stadtgebiet und südlich davon angetroffen. Es handelt sich dabei um die niedriger gelegenen und flacheren Teile des Untersuchungsgebietes. Von dieser – wenngleich selten besonders auffälligen – Verlagerung des Verteilungsschwerpunktes waren **Arsen**, **Kadmium**, **Kupfer** und **Zink** betroffen.

Bei **Barium** und **Nickel** zeigte der Vergleich der beiden Nadeljahrgänge keine nennenswerten Unterschiede im Verteilungsmuster.

3.3.2 Veränderung der Elementgehalte über die Nadeljahrgänge

Die Analyse der ersten vier Nadeljahrgänge an elf Standorten ergab, dass alle analysierten Elemente mit Ausnahme von Magnesium, Mangan und Zink signifikante Unterschiede zwischen mindestens zwei Nadeljahrgängen aufwiesen[33].

Die Gehalte der Hauptnährelemente N, K, P und S nahmen zu den älteren Jahrgängen hin stetig ab. Im Gegensatz dazu stieg der Ca-Gehalt mit dem Nadelalter an (siehe Abbildung 46). Diese Jahrgangsunterschiede fügen sich in das aus der Literatur bekannte Bild. So ist FIEDLER et al. (1973) bzw. HEINZE & FIEDLER (1992) zu entnehmen, dass sich N, P und K bevorzugt in einjährigen Nadeln von Koniferen anreichern, während die älteren Nadeljahrgänge häufig reicher an Ca, Mg, Mn und Fe sind. Die in Abbildung 46 und Abbildung 47 dargestellten Verläufe stimmen mit diesen Angaben überein, mit Ausnahme der Mn-Gehalte, die keine ausgeprägte altersabhängige Tendenz erkennen ließen. Ähnlich undeutlich verliefen auch die Mg-Blattspiegel (siehe Abbildung 46), deren altersabhängige Entwicklung auch lt. FIEDLER et al. (1973) generell keine klare Richtung zeigt.

[33] Friedman-Test für gepaarte Stichproben, n = 11, $p \leq .05$.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

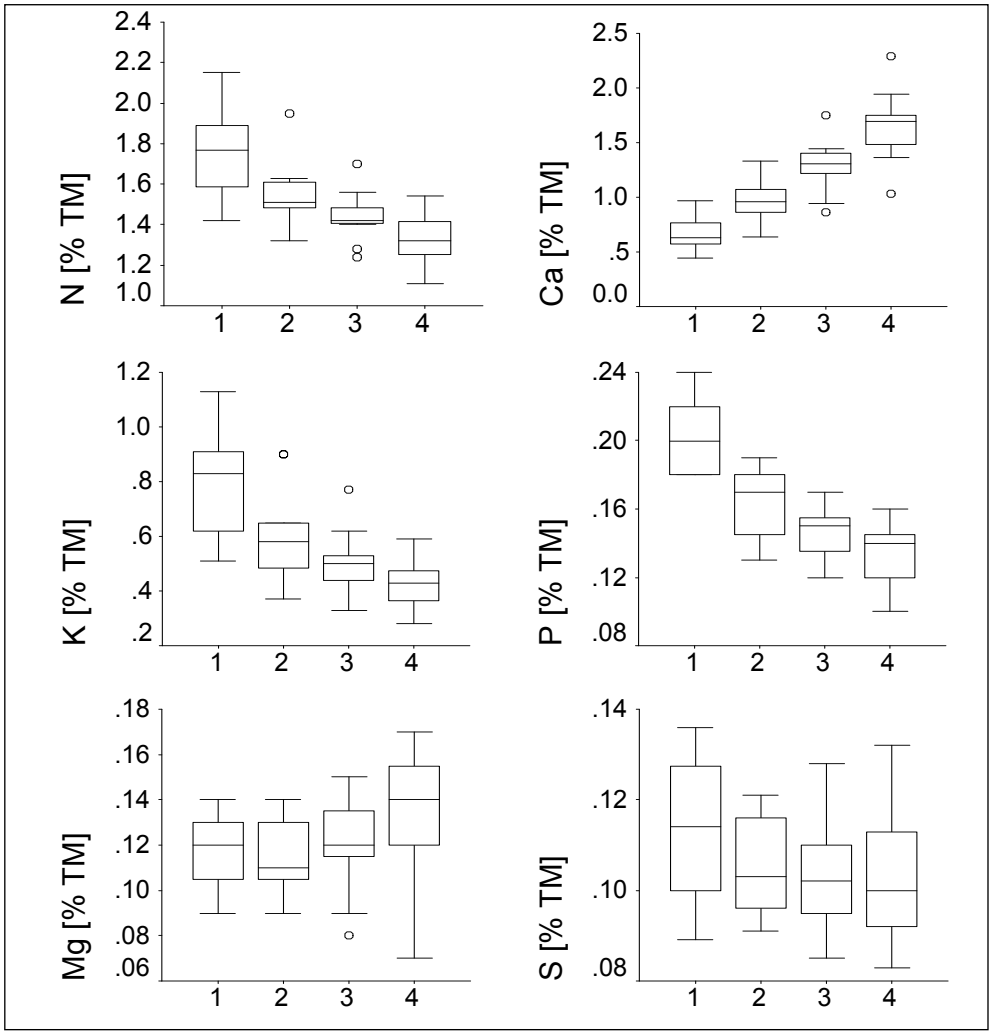


Abbildung 45: Gehalte der Hauptnährstoffe im ersten bis vierten Nadeljahrgang. Der Nadeljahrgang ist auf der x-Achse aufgetragen.

Eine derart ausgeprägte Abnahme des Elementgehaltes mit zunehmendem Nadelalter wie bei den Hauptnährstoffen N, K und P ließ sich ansonsten nur für Cu und Cl feststellen (siehe Abbildung 46). Dieses Verhalten von Cu ist insofern bemerkenswert, als beim Großteil der übrigen Metalle eine Tendenz zur Anreicherung mit dem Nadelalter beobachtet wurde (wobei der vierte gegenüber dem dritten Nadeljahrgang allerdings wieder geringere Gehalte aufweisen konnte). Das Auftreten z. T. deutlich höherer Cu-Gehalte in jüngeren Nadeln ist aus der Literatur bekannt (z. B. FIEDLER et al. 1973, LAMERSDORF 1987) und wurde selbst bei Fichten festgestellt, bei denen wegen relativ hoher atmosphärischer Deposition eine akkumulationsbedingte Zunahme mit dem Nadelalter zu erwarten gewesen wäre. Möglicherweise unterliegt Cu einer aktiven Umverlagerung zwischen den Nadeljahrgängen. Laut BERGMANN (1993) ist aber die Verlagerung von Kupfer aus den Wurzeln in die oberirdischen Pflanzenteile sehr gering, und eine Umverteilung dort findet selbst bei Kupfermangel nicht statt. Eine Abnahme mit dem Nadelalter wäre also durch den „Verdünnungseffekt“ (der Kupfervorrat in der Nadel hält mit deren Trockenmassezuwachs nicht Schritt) denkbar. Das wäre im vorliegenden Fall jedoch auch ein Hinweis darauf, dass kein nennenswerter Depositionseinfluss auf die Cu-Gehalte der Nadeln vorlag. Damit übereinstimmend waren auch die im Untersuchungsraum gemessenen Werte nicht auffällig höher als Vergleichswerte aus der Literatur (siehe Kapitel 3.1.2.4).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Chlor ist im Gegensatz zu Kupfer in der Pflanze sehr gut beweglich, eine aktive Verlagerung in die jüngeren Nadeln ist denkbar, zumal Cl als wichtig für das Wachstum der Sprossspitzen bzw. für Zellwachstum und -ausdifferenzierung gilt (Bergmann 1993).

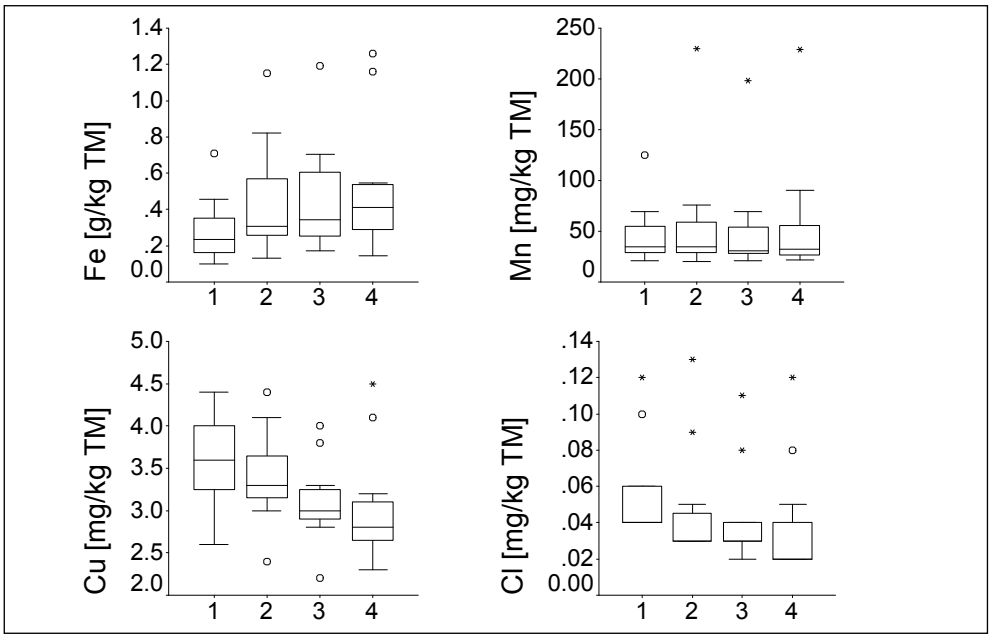


Abbildung 46: Gehalte der Mikronährstoffe im ersten bis vierten Nadeljahrgang. Der Nadeljahrgang ist auf der x-Achse aufgetragen.

Für die Mehrzahl der (Schwer-)Metalle wurde eine zumindest tendenzielle Zunahme der Gehalte mit dem Nadelalter nachgewiesen (siehe Abbildung 47). Eine solche stetige Zunahme kann vor allem dann als Hinweis auf die Akkumulation des betreffenden Elementes gewertet werden, wenn eine aktive Verlagerung in die älteren Nadeljahrgänge unwahrscheinlich ist (etwa weil die aktive Beweglichkeit des Elementes im Phloem nur sehr gering ist, wie z. B. bei Fe, Mn, Zn, Ba und Pb: LYR et al. 1992). Ein auffälliger Sprung in der Gehaltszunahme, wie z. B. bei Chrom und Kobalt (eingeschränkt auch Vanadium) mit einem deutlichen Anstieg zwischen zweitem und dritten Nadeljahrgang, ist möglicherweise auf eine Änderung der Immissionssituation im entsprechenden Zeitraum zurückzuführen. Bei Cr könnte dies eine Immissionsreduktion vor/anfangs der Vegetationsperiode 1995 (Austrieb des 2. Nadeljahrgangs) bedeuten. Interessant sind in diesem Zusammenhang zwei anlagentechnische Änderungen bei der VOEST, nämlich 1. die erhöhte Staubemission aus den Sinteranlagen während der Vegetationsperiode 1993 wegen des renovierungsbedingten Rückgriffes auf eine bereits stillgelegte Entstaubungsanlage und 2. die Inbetriebnahme einer neuen Gießhallenentstaubung im Mai 1995. Die dadurch erzielte Emissionsreduktion (ANONYM 1995) stünde theoretisch im Einklang mit einer entsprechenden Verminderung emissionsbedingter Elementgehalte im 1. und 2. Nadeljahrgang. Eisen hingegen zeigte keine so starke Gehaltsänderung zwischen 2. und 3. Nadeljahrgang (siehe Abbildung 46), obwohl Eisenoxid den Hauptanteil (rd. 90 %: ANONYM 1995) am Gießhallenstaub einnahm. Im Rahmen dieser Studie kann nur eine Reihe von Gründen für dieses „Ausbleiben" eines unmittelbaren Effekts auf die Eisengehalte der Fichtennadeln vermutet werden – z. B. elementspezifische Unterschiede in der Filtereffizienz der Anlage, Unterschiede im Ausbreitungs- und Umwälzungsverhalten der Metalle in der Umwelt, aber auch der in gleicher Richtung wirkende natürliche Anstieg des Eisengehaltes mit dem Nadelalter (s. o. und LYR et al. 1992).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

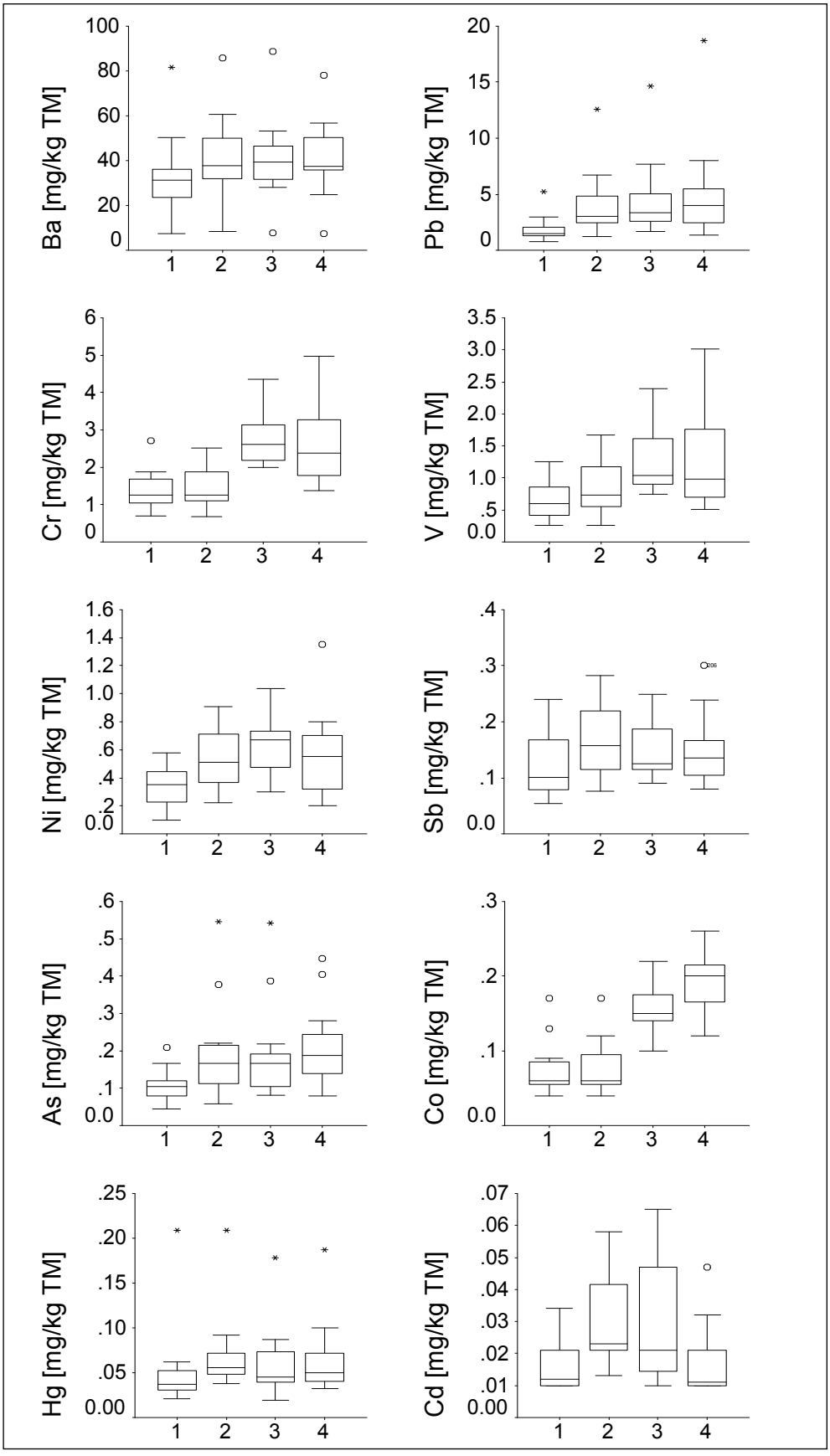


Abbildung 47: Gehalte der übrigen Metalle im ersten bis vierten Nadeljahrgang. Der Nadeljahrgang ist auf der x-Achse aufgetragen.

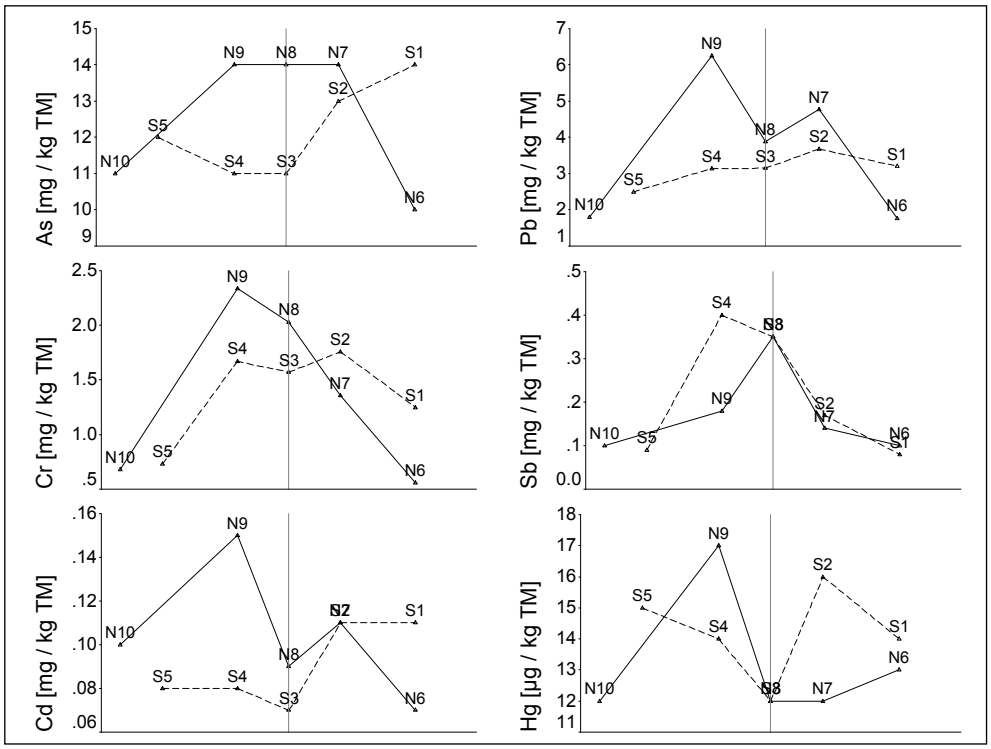
© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

In Abbildung 46 und Abbildung 47 fällt auch auf, dass Eisen, Blei, Quecksilber und Barium (eingeschränkt auch Antimon und Arsen) einander insofern ähneln, als diese Elemente einer deutlichen Konzentrationszunahme (Median) vom ersten zum zweiten Nadeljahrgang hin unterliegen, während die Jahrgänge 2–4 im Vergleich dazu nur mehr relativ geringe Unterschiede aufweisen.

3.4 Ergebnisse aus weiterführenden Untersuchungen zum Verkehrseinfluss mittels aktivem Biomonitoring (Leonfelderstraße)

Das von der Agrarbiologie Linz durchgeführte aktive Biomonitoring (ÖHLINGER 2001) zeigte, dass die Konzentration verschiedener Schwermetalle in Weidelgras nicht nur erwartungsgemäß vom seitlichen Abstand zur Fahrbahn, sondern auch vom Verkehrsfluss abhing. Die Gehaltsunterschiede zwischen Weidelgras, das im Kreuzungsbereich exponiert worden war und Proben an freier Strecke desselben Straßenzuges weisen darauf hin, dass die verkehrsbedingten Schwermetalleinträge nicht nur vom Verkehrsaufkommen, sondern auch von dessen Dynamik abhängen (siehe Abbildung 48, dargestellt sind die Mittelwerte aus fünf Probennahmeterminen). Im Kreuzungsbereich wurden z. T. deutlich niedrigere Gehalte von As, Pb und Cd an Fahrbahnrand und Mittelstreifen gemessen als entlang des Fließverkehrs. Demgegenüber traten im Kreuzungsbereich höhere Antimongehalte und (mit Ausnahme des überwiegend relativ schwermetallreichen Standortes N9) auch höhere Hg-Werte auf (siehe Abbildung 48, vgl. auch die in Kapitel 3.6 beschriebenen extrem hohen Antimongehalte von Fichtennadeln an einer Kreuzung). Nicht überraschend sank die Mehrzahl der Schwermetallgehalte mit zunehmendem Seitenabstand zum Verkehr. Chrom und Hg hingegen, die in den geringsten Konzentrationen vorkamen, zeigten weder im Kreuzungsbereich noch entlang der Freistrecke einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Verkehrsnähe und Pflanzengehalt. Das verstärkte Auftreten eines Elementes im Kreuzungsbereich legt, neben verstärktem Abgasausstoß, einen Zusammenhang mit Bremsvorgängen nahe. Die bereits in Kapitel 3.1.2.12 diskutierte Verwendung von Antimon in Bremsbelägen steht im Einklang mit den höheren Sb-Gehalten im Kreuzungsbereich.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at



	------- Kreuzungsbereich		—— Fließverkehr
S 1	ca. 8 m vom Fahrbahnrand	N 6	ca. 8 m vom Fahrbahnrand
S 2	Fahrbahnrand	N 7	Fahrbahnrand
S 3	Mittelstreifen	N 8	Mittelstreifen
S 4	Fahrbahnrand	N 9	Fahrbahnrand
S 5	ca. 8 m vom Fahrbahnrand	N 10	ca. 10–15 m vom Fahrbahnrand

vertikale Linie: Mittelstreifen

Abbildung 48: Schwermetallgehalte von verkehrsexponiertem Weidelgras.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.5 Einfluss des Untergrundes auf die Nährelement- und Schwermetallkonzentrationen in Fichtennadeln

3.5.1 Einfluss der Pufferfähigkeit

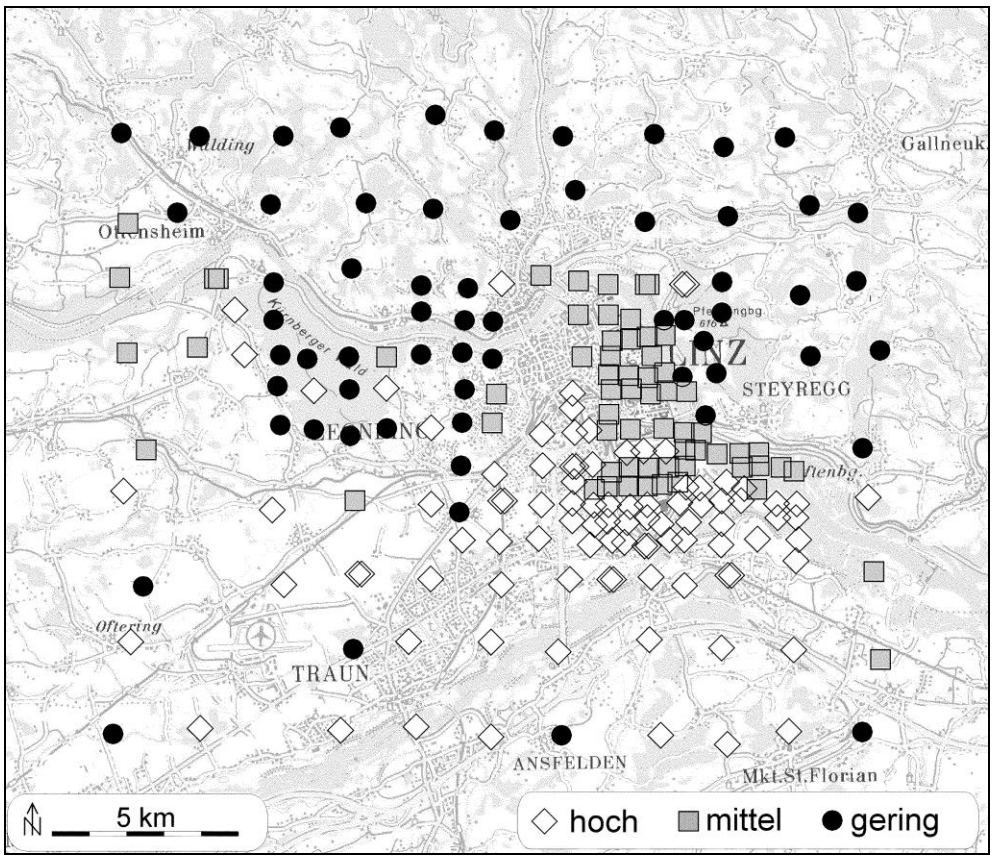


Abbildung 49: Aus der Geologie des Untersuchungsgebietes zu erwartende Pufferfähigkeit des Bodens (PIRKL 1997).(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Die Auswertung der nach Pufferfähigkeit des Untergrundes (siehe Abbildung 49) gruppierten Elementgehalte ½-jähriger Fichtennadeln zeigte eine gerichtete (stetige) Zunahme der Gehalte von S, Cd, Co und Mn mit abnehmender Bodenpufferfähigkeit (siehe Tabelle 29). Diese Beobachtung steht im Einklang mit der aus der Literatur bekannten zunehmenden Pflanzenverfügbarkeit von Cd, Co und Mn bei fallendem pH-Wert (durch Abnahme der Bodenpufferfähigkeit: BERGMANN 1993). Dieser Zusammenhang mit dem Bodensäuregrad besteht grundsätzlich auch für Nickel, und tatsächlich wiesen die pufferschwächsten Standorte den höchsten Durchschnittsgehalt dieses Elementes auf. Das Metall ist in Tabelle 29 dennoch nicht bei Cd, Co und Mn gelistet, weil von den Standorten mittlerer zu den Standorten hoher Pufferfähigkeit wieder eine leichte Zunahme des Nickelgehaltes festgestellt wurde. Zwischen den Schwefelgehalten und der Bodenpufferfähigkeit dürfte anstelle eines direkten Kausalzusammenhanges eine räumliche Übereinstimmung mit Zonen höherer SO_2-Immissionen bestehen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Zwar sind auch Chrom und Vanadium grundsätzlich auf saureren Böden für die Pflanze besser verfügbar, dennoch traten im Untersuchungsraum die niedrigsten Durchschnittsgehalte dieser Metalle auf Böden der niedrigsten Pufferfähigkeit auf. Es liegt nahe, dass hier die Entfernung der pufferschwachen Böden von Stadt und Industriegebiet verantwortlich ist: die Standorte in Industrie-/Stadtnähe befinden sich vornehmlich auf mittel bis stark pufferfähigen Untergründen (siehe Abbildung 49), auf solchen war dementsprechend auch der stärkste Eintrag dieser Elemente zu erwarten.

Die Abnahme der Magnesiumgehalte mit sinkender Bodenpufferfähigkeit entspricht der Magnesiumarmut von Verwitterungsböden saurer Gesteine. Um ein solches handelt es sich bei der den Norden des Untersuchungsgebietes bildenden „Böhmischen Masse“, auf der sich der größte Teil der pufferschwachen Böden befindet. Zudem ist, insbesondere auf sauren Böden, auch mit einer Behinderung der Mg-Aufnahme durch konkurrierende Aluminium (Al^{3+})- und Mn-Ionen zu rechnen (BERGMANN 1993).

Tabelle 29: Übereinstimmungen zwischen Elementgehalt ½-jähriger Nadeln und Bodenpufferfähigkeit.

Zusammenhang	Element
Gehalt steigt mit abnehmender Pufferfähigkeit signifikant [1), 2)]	S, Cd, Co, Mn
Gehalt sinkt mit abnehmender Pufferfähigkeit signifikant [1), 2)]	Mg, Cr, V
signifikante Unterschiede, kein gerichteter Zusammenhang [1), 3)]	N, Ca, As, Ni, Pb, Fe, Sb

1) Irrtumswahrscheinlichkeit $p \leq 0.05$,

2) Test auf gerichtete Unterschiede nach Jonckheere-Terpstra,

3) Test auf Unterschiede nach Kruskal-Wallis

Anmerkung: wie weiter am Beispiel der Schwefelgehalte erläutert, muss die in Tabelle 29 dargestellte räumliche Übereinstimmung noch keinen Kausalzusammenhang bedeuten.

As, Ca, Pb, Fe und Sb besaßen auf den Böden mittlerer Pufferfähigkeit die höchsten Durchschnittsgehalte (Median). Diese Bodenkategorie besitzt den höchsten Anteil an industrienahen und städtischen Standorten (siehe Abbildung 49), an denen wiederum die höchsten Gehalte der fraglichen Elemente auftraten. Es dürfte sich also wie bei Schwefel (s. o.) eher um die räumliche Übereinstimmung als um einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Elementgehalt und Bodenpufferfähigkeit handeln.

Auch bei den Elementgehalten der Pappelblätter fanden sich tlw. signifikante Unterschiede zwischen den nach Pufferfähigkeit separierten Werten. Überraschend ist, dass die höchsten Kalziumkonzentrationen auf den Böden der niedrigsten Pufferfähigkeit vorlagen, obwohl sich diese Böden nicht auf karbonatischem Ausgangsgestein befanden und die Pappelstandorte mit niedriger Bodenpufferfähigkeit überwiegend in industrieferneren Bereichen lagen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 30: Zusammenhang zwischen dem Elementgehalt von Pappelblättern und der Bodenpufferfähigkeit.

Zusammenhang	Element
Gehalt steigt mit abnehmender Pufferfähigkeit signifikant [1), 2)]	Co, Cd, Ca (!)
Gehalt sinkt mit abnehmender Pufferfähigkeit signifikant [1), 2)]	Cr, Ba
signifikante Unterschiede, kein gerichteter Zusammenhang [1), 3)]	As, K, N, S, Hg

[1)] *Irrtumswahrscheinlichkeit $p \leq 0.05$,*

[2)] *Test auf gerichtete Unterschiede nach Jonckheere-Terpstra,*

[3)] *Test auf Unterschiede nach Kruskal-Wallis*

3.5.2 Einfluss der Sorptionsfähigkeit

Abbildung 50 zeigt die Sorptionsfähigkeit der Böden an den Probenstandorten. Die Zusammenhänge zwischen Elementgehalten und Sorptionsfähigkeit erfolgte analog zur Pufferfähigkeit. Mit Ausnahme der Hauptnährstoffe N, P, K sowie von Zink und Fluor zeigten alle Elemente signifikante Gehaltsunterschiede zwischen den nach Sorptionsfähigkeit des Untergrundes gebildeten Standortkategorien (Kruskal-Wallis-Test, $p \leq 0.05$). Es war jedoch in keinem Fall ein gerichteter Zusammenhang zwischen Elementgehalt und Sorptionsfähigkeit feststellbar.

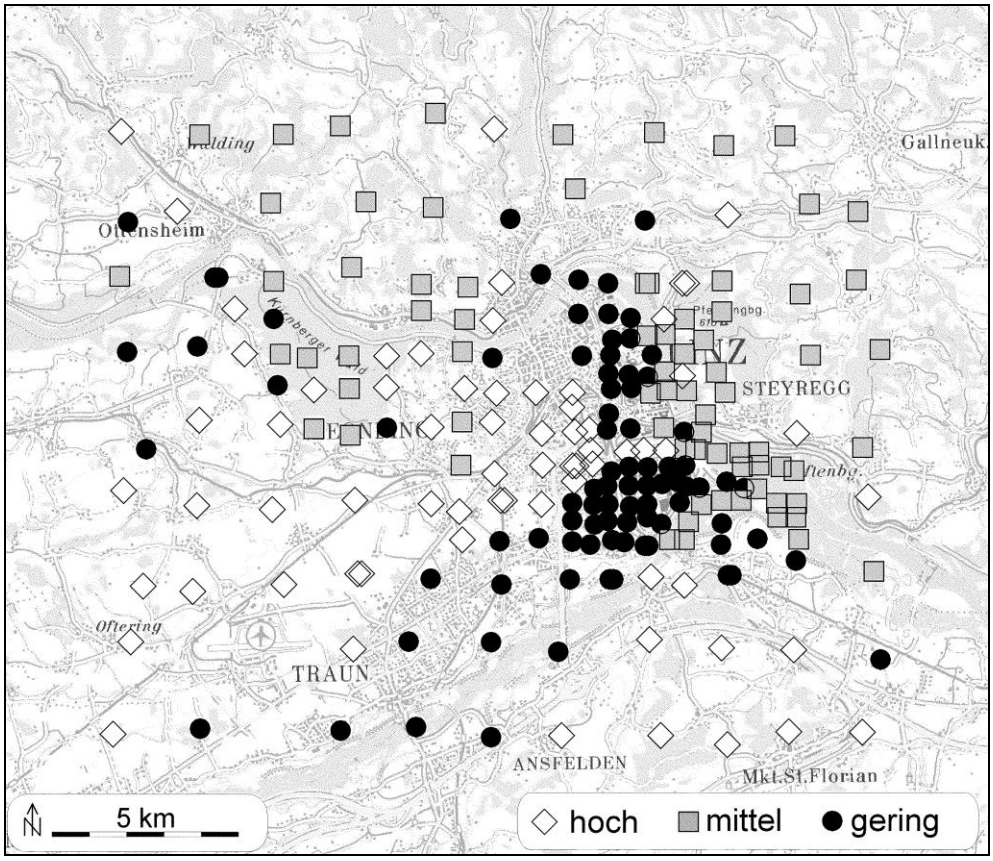


Abbildung 50: Sorptionsfähigkeit der Böden im Untersuchungsgebiet (PIRKL 1997).
Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.6 Auffällige Einzelstandorte

Bei der Überprüfung auf Ausreißer im Rahmen der statistischen Analysen (siehe Kapitel 2.3.6) zeigte sich, dass einzelne Standorte gleich bei mehreren Elementen auffällig hohe Gehalte aufwiesen. Nachstehend sind solche Probenstandorte angeführt, an denen ein oder mehrere Elemente extrem hohe Konzentrationen[34] im Blatt oder zumindest einem der beiden Nadeljahrgänge erreichten (siehe Tabelle 31). Die Lage dieser Standorte ist Abbildung 51 zu entnehmen. Die Informationen sollen einer näheren Überprüfung dieser Standorte und allfälligen darauf aufbauenden Schritten (z. B. Identifikation von Quellen, Sanierung) dienlich sein.

Aus Abbildung 51 wird deutlich, dass die Standorte mit den höchsten Quecksilbergehalten in Blatt- bzw. Nadelproben annähernd auf einer west-östlich verlaufenden Linie mit der Sinteranlage der VOEST liegen (Punkte 119, 129, 249–251). Dieser Befund stimmt mit dem großräumigen Verteilungsmuster der Hg-Gehalte im Untersuchungsgebiet überein (Abbildung 34 auf S. 108). Die extremen Gehalte eines oder mehrerer Elemente an den Probenpunkten 142, 158, 159, 176, 189 und 191 sind anhand des räumlichen Zusammenhanges und angesichts der betreffenden Schwermetalle mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf die Produktionsprozesse der Eisen- und Stahlindustrie zurückzuführen. Weniger eindeutig ist die Situation an Standort Nr. 131: Das Vorliegen extrem hoher Sb-Gehalte in den Ahornblättern könnte auch auf die zusätzliche Einwirkung verkehrsbedingter Emissionen zurückzuführen sein (siehe Kapitel 3.1.2.12).

Die extremen Antimongehalte der Fichtennadeln an den Punkten 170 und 29 stimmen mit dem bereits dargestellen Verkehrsbezug (siehe Kapitel 3.1.2.12 und 3.4) dieses Elementes überein: Standort 170 befindet sich direkt an der Kreuzung zweier Hauptstraßen (B139 = Welser Straße und Wegscheider Straße), Standort 29 liegt gegenüber einem Möbelmarkt am Verkehrsknoten nördlich der VOEST-Brücke. Für Standort 236, obwohl ebenfalls verkehrsnah (Rand Westautobahn), wären von vornherein nicht unbedingt extreme Sb-Gehalte durch einen Abrieb von Bremsbelägen zu erwarten, da es sich um eine Durchzugsroute handelt. Allerdings befindet sich dieser Standort ca. 1.6 km vom Autobahnknoten St. Florian-Asten, möglicherweise kommt es hier gehäuft zu Verkehrsstockungen mit entsprechend zahlreichen und starken Bremsmanövern.

Eine Anzahl von Standorten in größerer Entfernung zum Ballungszentrum und zur Industrie fällt durch Extremgehalte eines oder mehrerer der Elemente Co, Mn oder Cd auf. Hierunter fallen die Standorte 1, 12, 56, 57, 59, 235, 246. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration dieser Elemente und der Pufferfähigkeit des Untergrundes wurde bereits beschrieben (3.5), und die Extremgehalte der genannten Elemente an diesen Standorten lassen sich wahrscheinlich auf die lokalen Bodeneigenschaften (in diesem Fall niedriger Boden-pH) zurückführen.

Interessant sind hier v. a. aber auch jene Standorte, für die lagebedingt bedeutende Emissionsquellen (etwa die Eisen- und Stahlindustrie oder der Straßenverkehr) nicht in Betracht kommen, und an denen auch ein entsprechender geologischer Einfluss unwahrscheinlich ist. An solchen Standorten wäre die Ursache für die vorgefundenen Werte möglicherweise vor Ort rasch zu identifizieren und ggf. zu beheben. Beachtenswert sind außerdem Ausreißerstandorte außerhalb des Indust-

[34] Konzentration ≥ Mittelwert + 4-fache Standardabweichung bzw. (Ahorn) ≥ 3. Quartil + 6-facher Interquartilsbereich der Rohdaten.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

rieareals, etwa die im besiedelten Gebiet oder im landwirtschaftlichen Anbaugebiet liegenden Standorte, wo weiterführende Untersuchungen eine Gefährdungsabschätzung ermöglichen sollten.

Hierbei wäre z. B. Standort Nr. 100 zu erwähnen. Dieser Standort fiel durch sehr hohe Gehalte mehrerer Schwermetalle auf, und es läge nahe, einen räumlichen Zusammenhang zu den Anlagen der VOEST herzustellen. Da sich der Probenbaum jedoch direkt vor einem Kfz-Betrieb (Lackierwerkstatt) befand, erscheint in diesem Fall ein maßgeblicher kleinräumiger Einfluss (Karosserieabschliff, schwermetallhaltige Oberflächenvergütungen) wahrscheinlich, zumal Proben nahe gelegener Standorte (z. B. Pkt. 119) bei den betreffenden Schwermetallen nicht diese Extremwerte erreichten.

Weitere Standorte mit vorerst ungeklärten Extremwerten sind Standort 214 (in Oberbach bei Hörsching) mit außergewöhnlich hohen Ni-, Mg- und Cl-Konzentrationen und die Standorte 62 und 212, ebenfalls mit sehr hohen Nickelkonzentrationen in den Nadeln. An Punkt 214 (landwirtschaftliches) Gebiet wären Nickeleinträge durch die Aufbringung von Klärschlamm (siehe Kapitel 3.1.2.5) in Erwägung zu ziehen, an Punkt 212 (Bereich der Donauauen) finden sich mglw. noch überschwemmungsbedingt höhere Bodengehalte aus der Zeit vor Errichtung des Hochwasserschutzdammes (siehe Kapitel 3.1.2.5).

Tabelle 31: Standorte mit extrem hohen Gehalten eines oder mehrerer Elemente.

Pkt	Fi1	Fi2	Pa	Ah	Pkt	Fi1	Fi2	Pa	Ah
1			Mn		142	Pb, Fe	Pb, As, Fe		
12			Co		145			S	
17	Ba	Ba			158			Ni, Fe, Cr	
20	Cl	N, Cl			159			Ba	
29		Sb			170	Sb	Sb		
40	Cu				176			Mg	
43		Cl			189			Cd, Zn	
50			Zn		190	Pb, Fe			
59	Mn	Mn			191			Cr, Mn	
62	Ni				202				P
67		Cr, V			212	Cr	Ni		
89				Sb	214		Ni, Mg, Cl		
90		Cu			217				V
97				Mn	235	Co	Mn, Co		
100	Zn, Cr, Fe, V	Zn, Pb, Fe			236			Sb	
102			V		249			Hg	
103			Pb		250			Hg	
119	Hg	Hg			251			Hg	Hg
129				Ba, Co, Hg, Mn					
131				Cr, Sb, V					
140	As								

Hinweis: solche Standorte, an denen auffällige Elementkonzentrationen mit großer Wahrscheinlichkeit durch die geologische Lage bedingt sind, sind hier nicht aufgeführt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

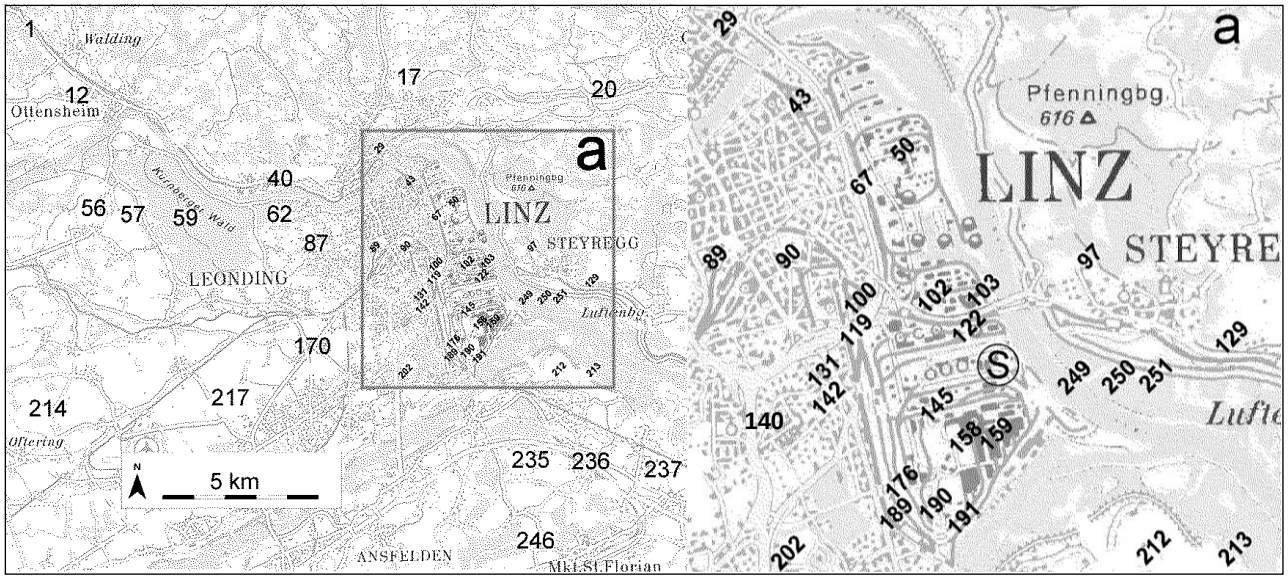


Abbildung 51: Standorte mit extrem hohen Gehalten eines oder mehrerer Elemente. Die ungefähre Lage der Sinteranlage ist mit einem „S“ markiert.

(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

3.7 Beziehungen zwischen den Elementgehalten

Um Einblick in die Assoziation einzelner Elemente in den Blatt- bzw. Nadelproben zu gewinnen, wurden paarweise Korrelationen der Elementgehalte durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Korrelationsanalysen sind im Anhang dargestellt (siehe Tabelle 68 bis Tabelle 70).

Für einzelne Elementkombinationen ergaben sich besonders hohe signifikante Korrelationen. Kombinationen mit einem Bestimmtheitsmaß (r^2) $\geq$ 0.6 sind in der nachstehenden Tabelle 32 zusammengefasst.

Tabelle 32: Stark korrelierte Elementgehalte von Fichtennadeln und Pappelblättern.

	Fichte		Pappel		Fichte		Pappel
	½-jährig	1½-jährig			½-jährig	1½-jährig	
N, S	0.716			Cr, Pb	0.690		
Ca, Ba	0.648	0.738		Cr, Sb	0.635		
Mg, Mn			0.643	Ni, Co	0.676		
Fe, Cr	0.656			Ni, Cd	0.676		
Fe, V	0.766			Co, Cd	0.866	0.896	
Fe, Hg			0.784	V, Pb	0.791		
Fe, Pb	0.829	0.909	0.902	V, As	0.620		
Fe, Sb	.606			V, Sb	.645		
Fe, As		.842		Hg, Pb			.762
Mn, Ni	.628			Pb, As		.848	
Mn, Co	.849	.849		Pb, Sb	.736	.715	
Mn, Cd	.814	.830		As, Sb		.722	
Cr, V	.938	.759	.845				

Angegeben ist der Korrelationskoeffizient nach Pearson, die vollständigen Korrelationstabellen finden sich im Anhang.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Bei Betrachtung von Tabelle 32 wird deutlich, dass die Gehalte von Eisen und Blei über die Nadeljahrgänge und über die Baumarten hinweg äußerst stark korrelierten. Der Vergleich mit der räumlichen Verteilung der Elementgehalte (siehe Kapitel 3.1) weist auf einen dominierenden Einfluss der VOEST hin. Die beiden genannten Elemente zeigen weiters enge Assoziationen mit den Gehalten von V, Sb und Cr und sind in den Nadeln des zweiten Jahrgangs außerdem noch mit As vergesellschaftet. Hohe Gehalte dieser Elemente traten gehäuft im Nahbereich der VOEST auf, wie man den Verteilungskarten in Kapitel 3.1 entnehmen kann. Erhöhte Konzentrationen der betreffenden Elemente sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf entsprechende Emissionen durch den Betrieb der Hüttenindustrie zurückzuführen. Eine Sonderstellung nimmt Antimon ein, bei dem das Auftreten erhöhter Pflanzengehalte zwar tlw. wohl auch mit den Produktionsprozessen der VOEST (z. B. Heizöleinsatz) in Verbindung gebracht werden kann, dessen räumliche Verteilung (siehe Kapitel 3.1) und der besprochene Verkehrsbezug (siehe Kapitel 3.4 und 3.6) aber den Verkehr als weitere, kleinräumig sogar vorrangige, Quelle nahelegen.

Eine weitere Besonderheit ist die enge Verbindung von Quecksilber mit Blei und Eisen bei den Pappelproben, nicht aber in den Fichtennadeln. Als Erklärung kommt die im Vergleich zu Blei und Eisen weitere Ausbreitung erhöhter Quecksilberwerte in Frage. Betrachtet man die zugehörige Verteilungskarte (siehe Kapitel 3.1) mit Rücksicht auf die Verbreitung von Pappel und Fichte im Untersuchungsgebiet, dann wird deutlich, dass die Quecksilberfahne besonders nach Nordwesten hin über die Zone erhöhter Fe- und Pb-Werte hinausreicht. In diesem Einflussbereich wurden jedoch fast ausschließlich Fichten beprobt. Mithin weist die Fichten- im Vergleich zur Pappelstichprobe einen stärkeren Anteil an Individuen auf, die zwar noch gesteigerte Quecksilbergehalte, aber keine besonders erhöhten Fe- oder Pb-Konzentrationen mehr zeigten. Dem entspräche die schwächere Korrelation zwischen Hg und Fe bzw. Pb bei den Fichtenproben.

Im Einklang mit den signifikanten Gehaltsunterschieden von Mn, Co und Cd in Abhängigkeit von der Bodenpufferfähigkeit (siehe Kapitel 3.5.1) waren diese drei Elemente sehr stark korreliert. Wie zuvor schon beschrieben (siehe Kapitel 3.1) betrug der Durchschnittsgehalt dieser Elemente in Fichtennadeln im Bereich der „Böhmischen Masse“ (niedrige Pufferfähigkeit) ein Vielfaches der für Böden mittlerer oder hoher Pufferfähigkeit errechneten Durchschnittswerte, obwohl die beiden letzteren Kategorien weitaus mehr Standorte in Nähe von Industrie und Ballungszentrum einschlossen. Die Bodencharakteristik tritt somit als dominierender Faktor für die Pflanzengehalte an Mn, Co und Cd (bedingt auch Ni, siehe Tabelle Tabelle 32) in den Vordergrund. Diese Abhängigkeit bestimmter Elementgehalte vom Untergrund führte bei der nachfolgend (siehe Kapitel 3.7.1) beschriebenen Faktoranalyse zur Bildung eines eigenen Faktors „Bodeneinfluss“.

3.7.1 Ableitung von Einflussfaktoren für die Schwermetallgehalte bei Fichte und Pappel

Eine Hauptkomponentenanalyse der Schwermetallgehalte (zur Methodik siehe Kapitel 2.3.8) führte zur Extraktion von jeweils fünf Faktoren. Die Ladungsdiagramme finden sich auf den Folgeseiten, ebenso die durch die Faktoren wiedergegebene Varianz der Ausgangsdaten. Die Ladungen der einzelnen Elemente auf den Faktoren zeigen zwischen den Baumarten bzw. zwischen den beiden Nadeljahrgängen ein teilweise voneinander abweichendes Bild, d. h. es luden nicht immer die gleichen Elemente gemeinsam auf einzelnen Faktoren hoch. Diese Unterschiede könnten

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

anhand folgender Aspekte erklärbar sein: Pappel und Fichte hatten im Untersuchungsgebiet unterschiedliche Hauptvorkommen (bei Pappel v. a. die Niederungen des Stadtgebietes und der Auen, bei Fichte die umliegenden Hügel der Böhmischen Masse). Die Unterschiede zwischen Fichte und Pappel repräsentieren also auch Unterschiede im geologischen Ausgangsmaterial, in den Bodenbedingungen und in der Nähe zu Emittenten. Dazu kommen baumartenspezifische Unterschiede in der Schwermetallaufnahme und Anreicherung selbst (siehe Kapitel 3.7.2). Es wurde schon bei der Besprechung der einzelnen Elemente dargestellt, dass die Pappel offensichtlich spezifisch die Elemente Zn, Cd und Co anreichert. Die beiden untersuchten Fichtennadeljahrgänge wiederum unterschieden sich in der Expositionsdauer (die 1½-jährigen Nadeln waren auch während einer Heizungsperiode exponiert), eventuell auch in ihrer physiologischen Reaktion auf die Schwermetalle (siehe Kapitel 3.3) und in der Position innerhalb der Krone (die jüngsten und somit äußersten Nadeln könnten geringfügig stärkeren Schadstoffeinträgen unterliegen).

Bemerkenswerterweise wurden dennoch folgende Gemeinsamkeiten zwischen den Baumarten bzw. Nadeljahrgängen identifiziert:

Das Auftreten eines Faktors, der durch die Elemente Co, Mn, Cd (bei Fichte zusätzlich Ni) und bei diesen Elementen durch starke Bodenabhängigkeit der Nadelkonzentrationen (siehe Kapitel 3.5) bestimmt wird. Dieser Faktor ist in den nachstehenden Ladungsdiagrammen als Faktor 1 beim ersten und zweiten Nadeljahrgang (Abbildung 56) bzw. Faktor 3 (mit geringerer Ladung von Mn) bei Pappel (Abbildung 57) ersichtlich. Bereits bei der univariaten Betrachtung der Elementkonzentrationen war aus Verteilungskarten und Mittelwertvergleichen der starke Zusammenhang zwischen der Höhe der Nadelgehalte und der auf Basis der Geologie abgeleiteten Pufferfähigkeit des Bodens erkennbar. Dementsprechend wurde für die Fichtenstandorte ein „Bodeneinflussfaktor“ mit starker Korrelation zu Co, Mn und Cd gefunden. Abbildung 52 zeigt die Zonen gleicher Werte dieses Faktors (½-jährige Nadeln). Der Zonenverlauf (Isolinien in Abbildung 52) stimmt gut mit den Gebietsunterschieden in der Bodenpufferfähigkeit überein. Dicke Isolinien bedeuten hohe Faktorwerte und damit hohe Co-, Cd- und Mn-Konzentrationen. Die Symbole in Abbildung 52 kennzeichnen die Bodenpufferfähigkeit. Hohe Faktorwerte finden sich erwartungsgemäß an den Standorten mit niedriger Bodenpufferkapazität.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

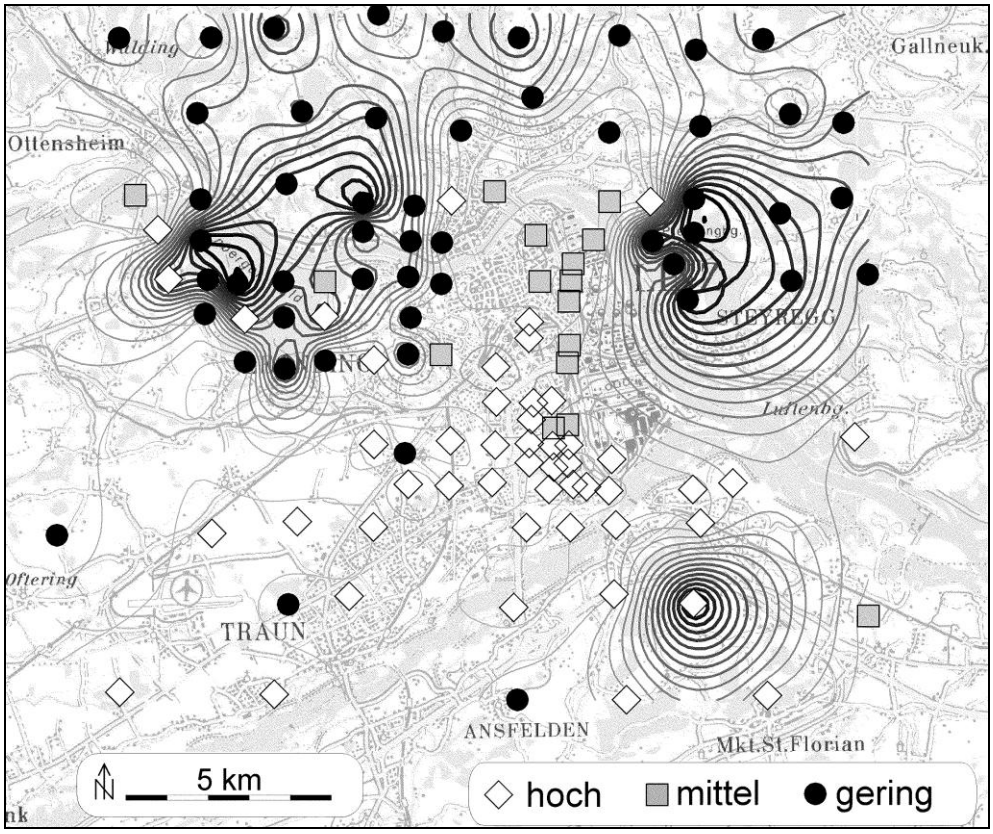


Abbildung 52: Zusammenhang zwischen den Zonen gleicher Faktorwerte für den „Bodeneinflussfaktor" (gemeinsame Konzentrationsunterschiede der Mn-, Cd-, Co-Gehalte) und der aus dem geologischen Untergrund abgeleiteten Pufferfähigkeit.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Weiters wurden bei beiden Baumarten bzw. Nadeljahrgängen spezifische gemeinsame Einflussfaktoren für die Gehaltshöhe der Elemente Pb, Fe und – bei den jüngeren Nadeln – Hg identifiziert (Faktor 3 in Abbildung 56 b, Faktor 2 in Abbildung 56 d und Abbildung 57 a). Da höhere Gehalte dieser Elemente mit der Nähe zum Industriegebiet assoziiert sind, liegt es nahe, diesen Faktor mit „Industrieeinfluss Eisen-Blei-Quecksilber" zu charakterisieren. Weiters gibt es einen durch Chrom und Vanadium dominierten Faktor (Faktor 3 beim 2. Nadeljahrgang: Abbildung 56 e), auf den beim 1. Njg. zusätzlich Arsen (Faktor 2 in Abbildung 56 a), bei der Pappel zusätzlich Arsen und Chlor (Faktor 1 in Abbildung 57 a) hoch laden. Auch bei diesem Faktor treten höhere Faktorwerte (und damit höhere Gehalte von Cr, V sowie ggf. den weiteren assoziierten Elementen As und Cl) in Industrienähe auf (siehe Abbildung 55). Dieser Faktor kann als „Industrieeinfluss Chrom-Vanadium" gewertet werden. Man erkennt außerdem, dass die Werte des Faktors „Industrieeinfluss Eisen-Blei-Quecksilber" nicht vom Industriegelände gleichmäßig nach allen Richtungen hin abnehmen, sondern dass sich erhöhte Werte vor allem entlang der Hauptwindrichtung konzentrieren (siehe Abbildung 53, Abbildung 54).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

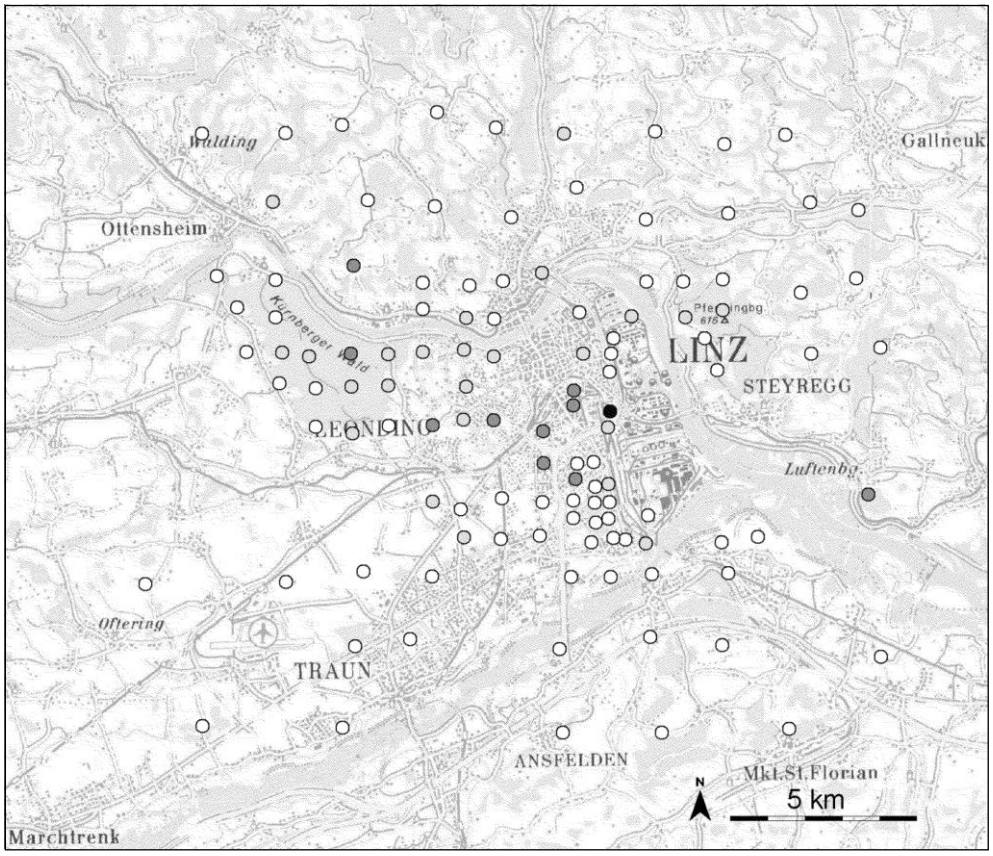


Abbildung 53: Faktorwerte der Fichtenstandorte für den von Eisen, Blei und Quecksilber dominierten „Industrieeinflussfaktor" (½-jährige Nadeln). Je dunkler die Symbole, desto höher die Faktorwerte.(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080.)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

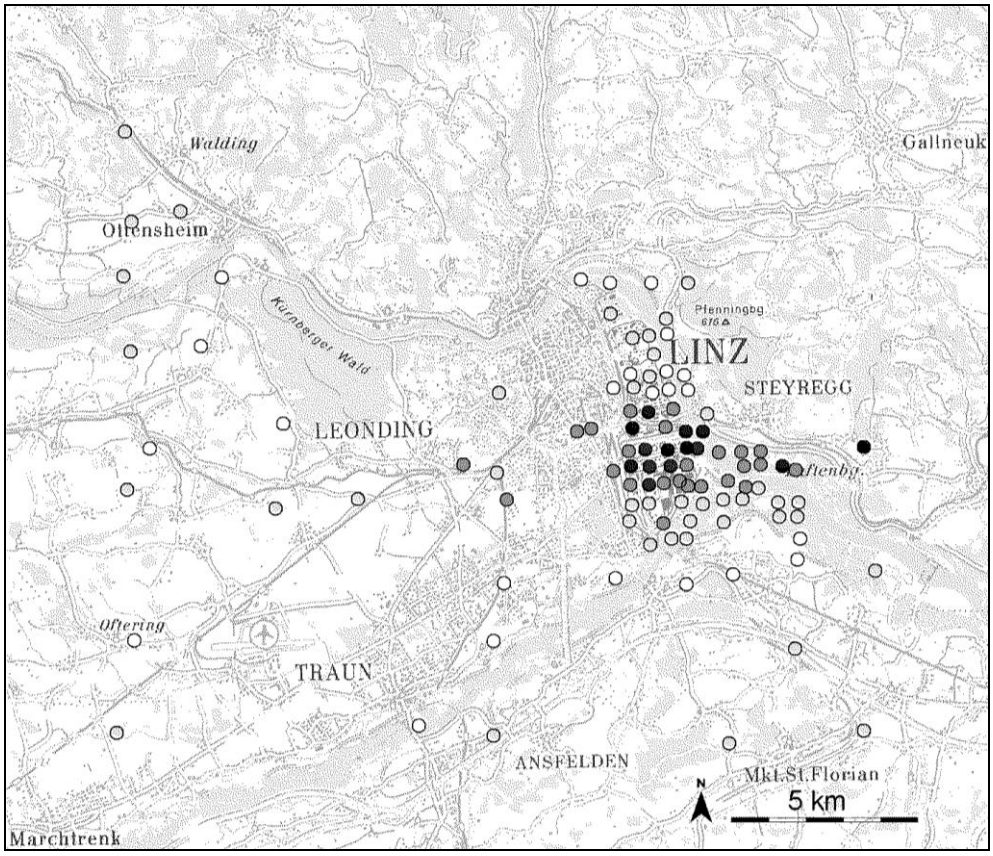


Abbildung 54: Faktorwerte der Pappelstandorte für den von Eisen, Blei und Quecksilber dominierten „Industrieeinflussfaktor". Je dunkler die Symbole, desto höher die Faktorwerte.(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Der bei der Pappel festgestellte Chrom-Vanadium-Faktor erreichte in einiger Entfernung vom Industriegebiet einen auffällig hohen Wert (Standort 219 in Abbildung 55). Dieser Standort befindet sich auf offenem Gelände ca. 50 m östlich einer mehrsträngigen Gleisanlage (Bahnhof Linz-Wegscheid). Somit könnte verwehter Schienenabrieb zu den hohen Chrom- und Vanadiumwerten an diesem Standort geführt haben. Wurde bei der Fichte auch kein eigener Cr-V-Faktor identifiziert, so liegen doch zwei der Standorte, an denen die Nadeln Extremgehalte von Chrom *und* Vandadium erreichten (Standorte Nr. 67, 100; siehe Kapitel 3.6) in weniger als 50 bzw. 10 m Abstand zu Bahngleisen. Nachdem aber Standort 100 (evtl. wegen seiner Nähe zu einer Lackierwerkstatt) auch bei anderen Schwermetallen auffällig hohe Nadelgehalte besaß, lässt sich die Quellzuordnung zwischen Cr und V und Schienenverkehr auch anhand der Fichtendaten nicht wesentlich verfestigen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

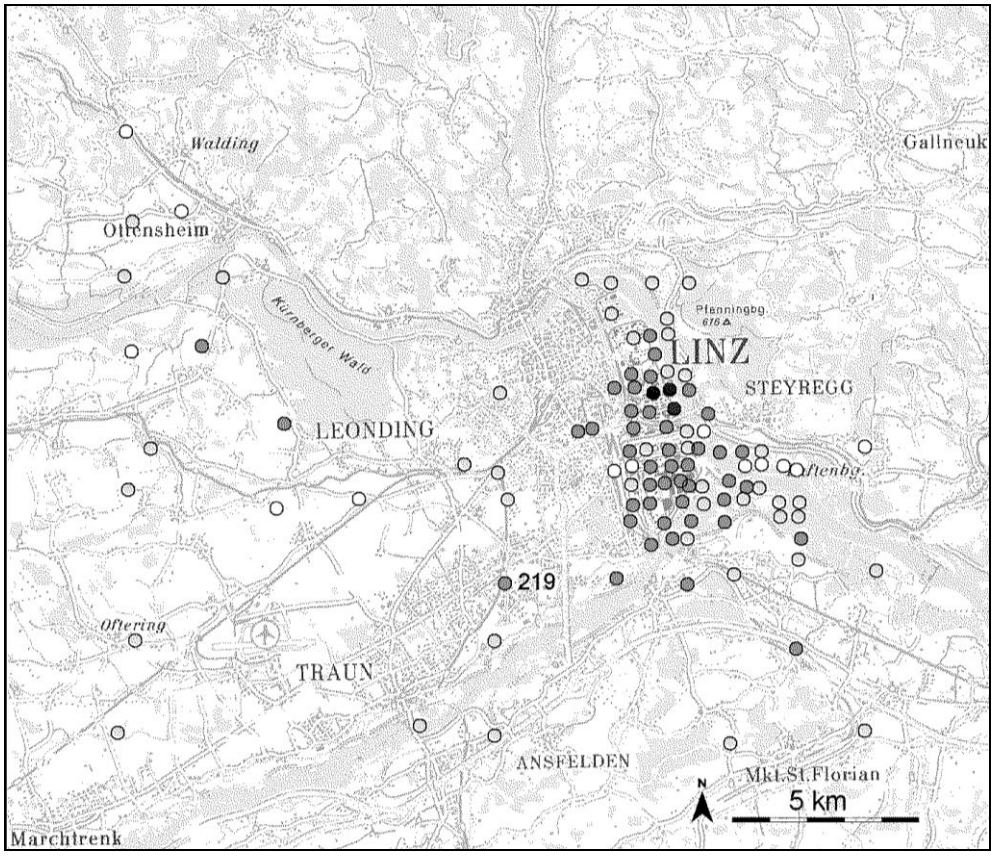


Abbildung 55: Faktorwerte der Pappelstandorte für den von Chrom, Chlor, Vanadium und Arsen geprägten Faktor. Je dunkler die Symbole, desto höher die Faktorwerte. (Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

In den nachfolgenden Abbildungen finden sich zweidimensionale Ladungsdiagramme der Schwermetalle. Wenn Elemente übereinstimmend hohe (Absolutbetrag) Ladungen auf einem Faktor besitzen, sind die Elementgehalte in den Pflanzenproben stark korreliert. Die Gehalte der zugehörigen Elemente werden durch den Betrag des betreffenden Faktors gut repräsentiert. Ein Beispiel dafür ist die Gruppe Mn-Co-Cd-Ni (Faktor 1 in Abbildung 56 a). Die starke Abhängigkeit der Pflanzenverfügbarkeit dieser Elemente vom pH-Wert des Bodens legt nahe, dass es sich hier um einen bodenbedingten Einflussfaktor handelt. Tatsächlich erreicht dieser Faktor seine höchsten Werte an solchen Standorten, wo der geologische Untergrund eine nur geringe Pufferfähigkeit des Bodens erwarten lässt (siehe Abbildung 52).

Auffällig ist bei den Fichtennadeln die Separierung von Ba und Zn, begleitet von Cu, zu einem eigenen Faktor mit hohen Ladungen bei diesen Elementen (Faktor 4 in Abbildung 56Abbildung 57 c, e), die bei der Pappel (möglicherweise aufgrund der selektiven Zinkakkumulation durch diese Baumart) nicht auftritt. Das ist eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit DE MIGUEL et al. (1999), die die Kombination dieser drei Elemente und Blei im Schwebstaub als verlässlicheren Verkehrsindikator bewerten, als Blei alleine. Der Verkehrsbezug dieser Elemente, besonders wegen ihres Vorkommens in Bremsbelägen, wurde bereits dargestellt. Bei einem Zusammenhang dieses Faktors mit dem Verkehr sollten also hohe Faktorwerte (hohe Gehalte von Ba, Zn und Cu) in der Nähe von frequentierten Straßen auftreten. Das war jedoch nur eingeschränkt der Fall: untersuchte man die Lage der zehn

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Standorte mit den höchsten Faktorwerten, dann befanden sich diese überwiegend in der Nähe von Nebenverkehrswegen (Feldwege, einspurige Landstraßen), nur drei Punkte lagen in Autobahnnähe bzw. an dicht befahrenen Straßenzügen. In diesem Zusammenhang wäre allenfalls zu überlegen, ob ein etwaiges erhöhtes Staubaufkommen an den Nebenverkehrswegen für eine vermehrte Ablagerung auf den Fichtennadeln und damit trotz niedrigerer Fahrzeugfrequenz für eine stärkere Deposition auf dem Pflanzenmaterial sorgte. Als weiterer Einfluss ist auch ein erhöhtes Aufkommen landwirtschaftlicher Maschinen (Abgase) denkbar.

Im Unterschied zum vorgenannten Faktor weisen beim folgenden Faktor sowohl das Auftreten der höchsten Werte als auch die Quellspezifität der repräsentierten Elemente Sb, Cu und Cl auf dessen Verkehrsbezug hin. Es handelt sich um den an den Fichtenstandorten beobachteten Faktor 5 (beide Nadeljahrgänge: Abbildung 56 c, f). Unter den jeweils zehn Standorten pro Nadeljahrgang, an denen dieser Faktor die höchsten Werte erreichte, waren insgesamt nur 4–5 Standorte, an denen ein Verkehrseinfluss unwahrscheinlich erscheint. Die übrigen Standorte befanden sich mit einer Ausnahme innerhalb von 30 m Abstand zu einer frequentierten Straße und/ oder an Parkplatzrändern, Zufahrten zu öffentlichen Gebäuden oder ähnlichen Plätzen, an denen ein Verkehrseinfluss auf die Blatt-/Nadelkonzentrationen plausibel ist.

Anhand dieser Überlegungen scheint die Beschreibung des Cl-Cu-Sb-Faktors mit „Verkehrseinfluss“ gerechtfertigt. Wie man aus nachstehenden Abbildungen erkennt, nimmt Kupfer durch beidesfalls hohe Ladungen eine Mittlerstellung zwischen dem „Verkehrsfaktor Cl-Cu-Sb“ und dem möglicherweise ebenfalls verkehrsspezifischen Zn-Ba-Cu-Faktor ein.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

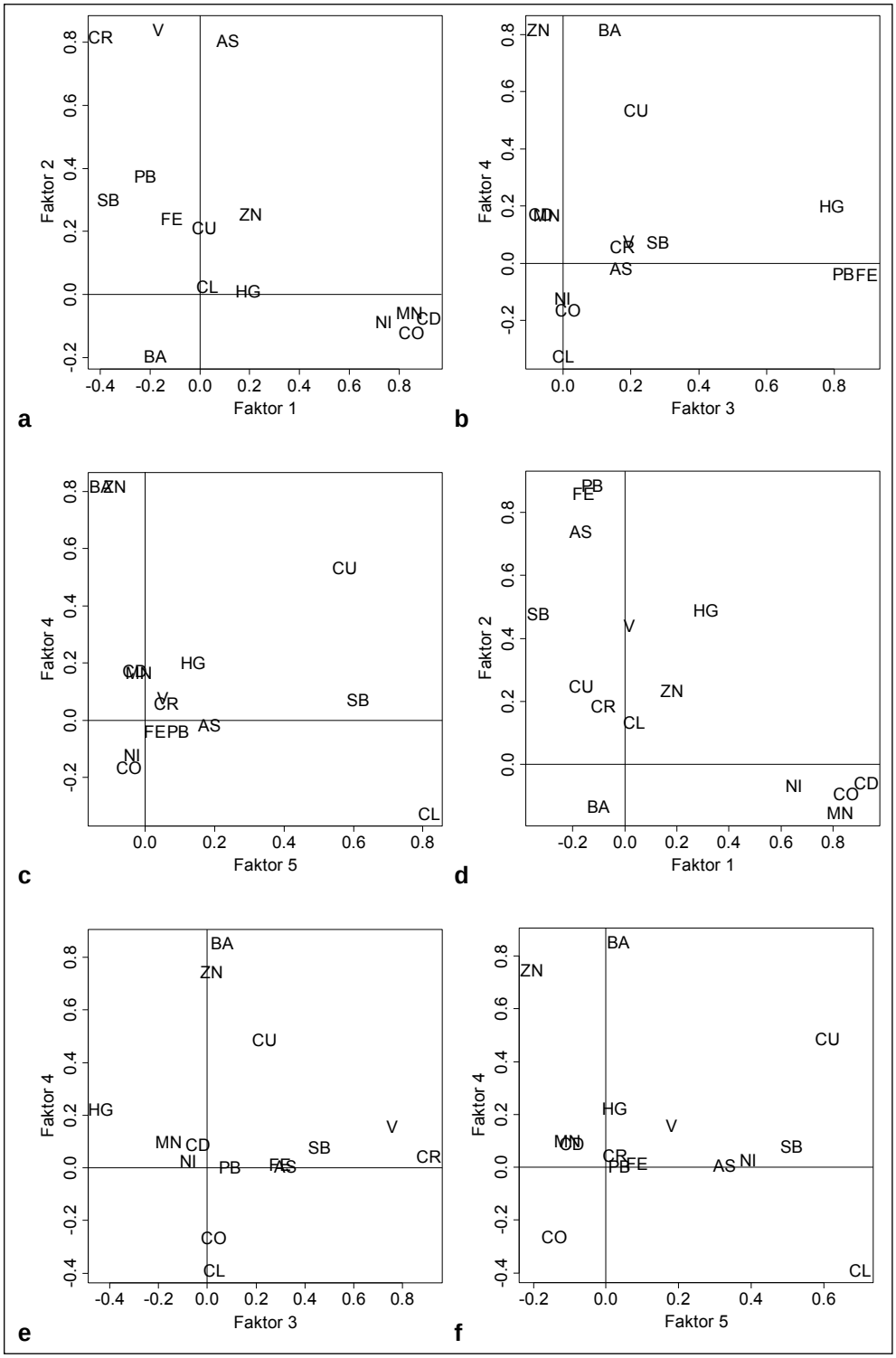


Abbildung 56: Faktorladungen der Elemente aus der Hauptkomponentenanalyse der Schwermetallgehalte ½-jähriger (a–c) bzw. 1½-jähriger (d–f) Fichtennadeln.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

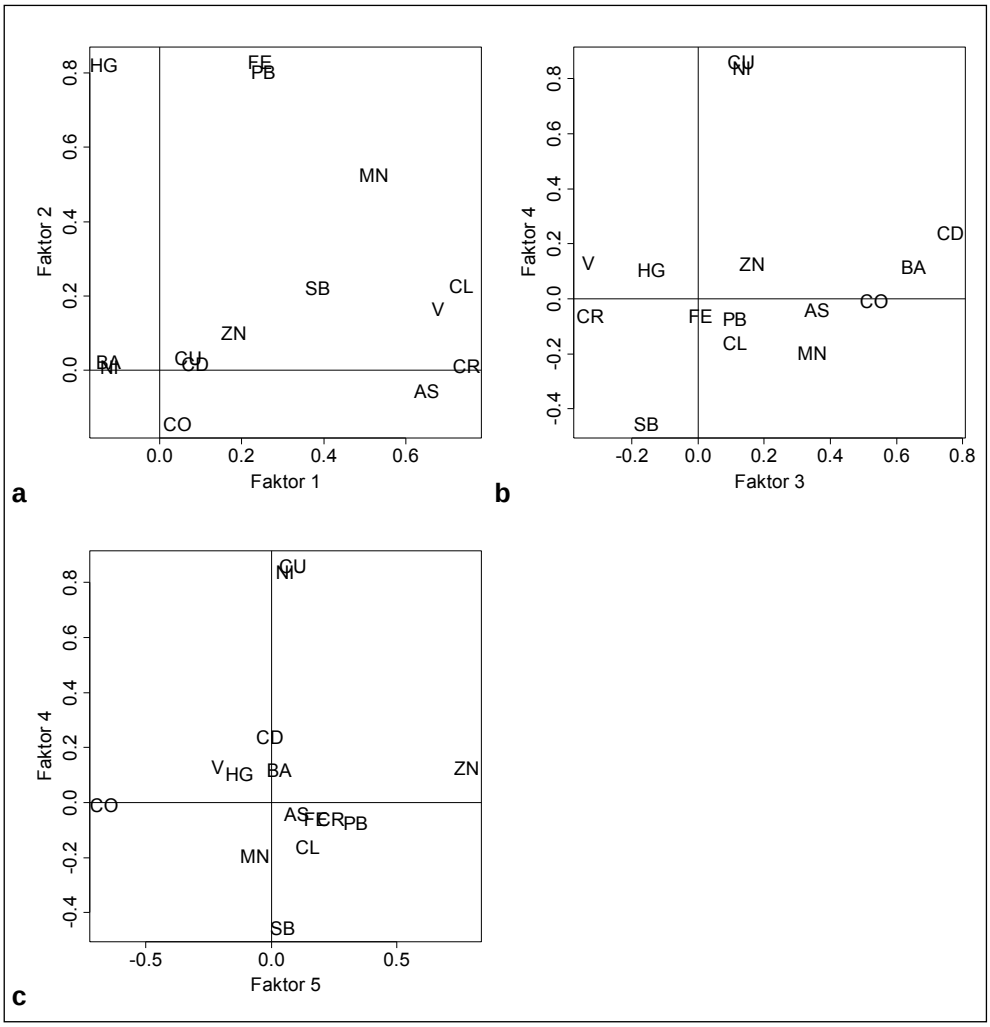


Abbildung 57: Faktorladungen der Elemente aus der Hauptkomponentenanalyse der Schwermetallgehalte von Pappelblättern.

Die Werte der zuvor in den Ladungsdiagrammen dargestellten Faktorladungen sind den nachstehenden Tabellen zu entnehmen. Dort ist auch die durch die extrahierten Faktoren insgesamt wiedergegebene Varianz des Originaldatensatzes angegeben (hohe Faktorladungen sind fett markiert).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 33: Faktorladungen (½-jährige Fichtennadeln).

Faktor	1	2	3	4	5
Cr	–0.397	0.818	0.175	0.062	0.062
Cu	0.017	0.215	0.214	0.538	0.574
Hg	0.194	0.013	0.793	0.204	0.139
Mn	0.842	–0.055	–0.049	0.170	–0.019
Pb	–0.221	0.378	0.826	–0.034	0.095
Ni	0.738	–0.084	–0.002	–0.118	–0.038
Cd	0.919	–0.072	–0.066	0.175	–0.029
Zn	0.205	0.257	–0.073	0.820	–0.088
Co	0.848	–0.117	0.012	–0.162	–0.048
As	0.112	0.806	0.172	–0.016	0.186
Sb	–0.368	0.303	0.280	0.075	0.613
Ba	–0.179	–0.193	0.137	0.821	–0.127
V	–0.169	0.843	0.191	0.080	0.049
Cl	0.028	0.028	0.000	–0.323	0.817
Fe	–0.114	0.241	0.895	–0.037	0.028

Die fünf Faktoren erklären gemeinsam 77.1 % der Varianz in den Ausgangsdaten (n = 117).

Tabelle 34: Faktorladungen (1½-jährige Fichtennadeln).

Faktor	1	2	3	4	5
Cr	–0.082	0.189	0.908	0.047	0.026
Cu	–0.170	0.252	0.232	0.492	0.608
Hg	0.313	0.494	–0.436	0.227	0.024
Mn	0.827	–0.153	–0.160	0.102	–0.107
Pb	–0.125	0.891	0.093	0.005	0.036
Ni	0.650	–0.066	–0.079	0.029	0.391
Cd	0.928	–0.055	–0.037	0.093	–0.093
Zn	0.181	0.236	0.018	0.749	–0.204
Co	0.849	–0.092	0.024	–0.261	–0.143
As	–0.170	0.744	0.319	0.011	0.326
Sb	–0.331	0.481	0.459	0.084	0.512
Ba	–0.102	–0.131	0.061	0.857	0.035
V	0.016	0.444	0.755	0.160	0.178
Cl	0.036	0.136	0.027	–0.386	0.699
Fe	–0.159	0.862	0.296	0.016	0.084

Die fünf Faktoren erklären gemeinsam 76.6 % der Varianz in den Ausgangsdaten (n = 117).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 35: Faktorladungen (Pappel).

Faktor	1	2	3	4	5
Cr	**0.748**	0.014	–0.326	–0.058	0.237
Cu	0.069	0.035	0.130	**0.864**	0.084
Hg	–0.136	**0.823**	–0.141	0.109	–0.127
Mn	**0.521**	**0.528**	0.345	–0.191	–0.065
Pb	0.253	**0.807**	0.110	–0.070	0.334
Ni	–0.122	0.010	0.132	**0.842**	0.054
Cd	0.087	0.020	**0.763**	0.243	–0.006
Zn	0.180	0.102	0.164	0.130	**0.778**
Co	0.042	–0.143	**0.531**	–0.005	**–0.668**
As	**0.651**	–0.053	0.360	–0.038	0.100
Sb	0.386	0.223	–0.155	–0.452	0.044
Ba	–0.125	0.026	**0.652**	0.122	0.032
V	**0.676**	0.167	–0.333	0.134	–0.216
Cl	**0.734**	0.230	0.111	–0.156	0.142
Fe	0.243	**0.832**	0.006	–0.058	0.176

Die fünf Faktoren erklären gemeinsam 67.9 % der Varianz in den Ausgangsdaten (n = 104).

3.7.2 Baumartenübergreifende Ableitung von Einflussfaktoren

3.7.2.1 Artspezifische Unterschiede in Schwermetallgehalten und -mustern

Um allfällige artspezifische Unterschiede im Schwermetallmuster zu identifizieren, wurden gemeinsame multivariate Analysen von Fichten- und Pappeldaten durchgeführt. Diese Analysen bestätigten die baumartspezifischen Anreicherungsunterschiede, wie sie schon bei der Betrachtung der Einzelelemente augenscheinlich wurden. Wurden die unstandardisierten Messwerte verwendet, um anhand der Elementgehalte Cluster zu bilden (*Ward*-Verfahren), dann waren zwei Cluster klar zu unterscheiden (siehe Abbildung 58). Die Clusterzuordnung der Proben entsprach der Probenherkunft (Fichte oder Pappel), selbst an solchen Standorten, von denen Parallelproben beider Baumarten vorlagen. Eine fehlerhafte Zuordnung ergab sich nur für solche Proben, die extrem hohe Werte (Ausreißer) bei einem oder mehreren Schwermetallen aufwiesen. Die Richtigkeit der Clusterzuordnung war unabhängig davon, ob die Elemente mit stark untergrundabhängiger Verteilung (Cd, Co, Mn) bei der Clusterbildung berücksichtigt wurden.

Die Überprüfung der T-Werte zeigte erwartungsgemäß, dass die Proben des Fichtenclusters innerhalb der vereinigten Fichten- und Pappelproben durchgehend unterdurchschnittliche Elementkonzentrationen aufwiesen – mit Ausnahme von Mangan, Antimon und Barium.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

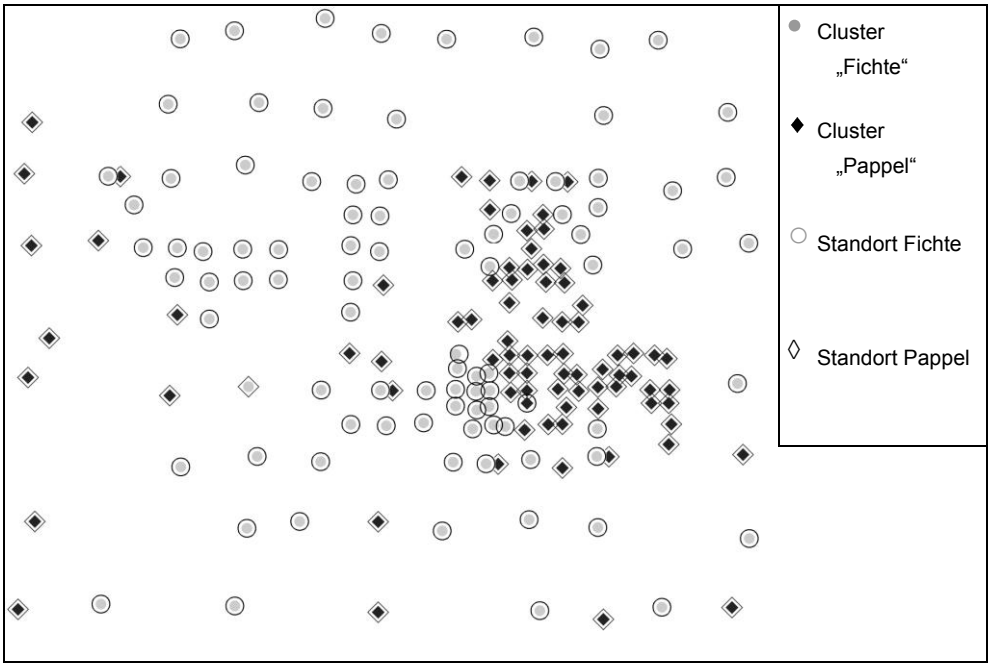


Abbildung 58: Clusterbildung aus den unstandardisierten Elementgehalten. Die Standorte wurden anhand der Messwerte mit dem Ward-Verfahren zwei Clustern zugeordnet: „Fichte“ (graue Punkte) und „Pappel“ (schwarze Rauten). Die umgebenden Kreise/Rauten geben die tatsächlich beprobte Baumart an.

Es wurde vermutet, dass sich die beiden Indikatorarten Fichte und Pappel nicht nur in der Absolutkonzentration der akkumulierten Schwermetalle, sondern auch in den Anteilen der einzelnen Elemente an der Gesamtschwermetallkonzentration (Schwermetallmuster) unterscheiden. Gerade die Analyse dieses Schwermetallmusters sollte aber der Zuordnung zu verschiedenen Quellen dienen; baumartspezifische Musterunterschiede waren dieser Fragestellung somit hinderlich. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, besonders „baumtypische“ Schwermetalle zu identifizieren. Solche Elemente sollten von weiteren Analysen ausgeschlossen werden, um den ungewünschten Einfluss der Baumart auf die Clusterbildung zu reduzieren.

Hierzu wurde der Beitrag der einzelnen Schwermetalle zu den arttypischen Musterunterschieden diskriminanzanalytisch festgestellt. Die zu trennenden Gruppen waren durch die Probenzugehörigkeit zur Baumart vorgegeben. Ausgenommen wurden Proben, die für die jeweilige Baumart Ausreißer darstellten. Diese durch *single linkage*-Clusterbildung identifizierten Ausreißer beinhalteten die Standorte Nr. 8, 100, 110, 119, 170, 188, 222, 244 (Fichte) sowie Nr. 1, 12, 102, 103 und 159 (Pappel).

In Tabelle 36 sind die standardisierten Koeffizienten der Diskriminanzfunktion für jedes Element angeführt. Je höher der Absolutbetrag dieser Koeffizienten, desto mehr trägt das entsprechende Schwermetall zum baumartspezifischen Unterschied im Schwermetallmuster bei. Die größten trennungswirksamen Beiträge (entscheidend ist der Betrag, nicht das Vorzeichen) lieferten die Elemente, bei denen die Fichte höhere Absolutgehalte als die Pappel aufwies (Mangan, Antimon und Barium). Dazu kam noch das von Pappeln spezifisch akkumulierte Zink.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 36: Beitrag verschiedener Schwermetalle zu den artspezifischen Unterschieden im Schwermetallmuster (je höher der Absolutwert desto höher der Beitrag des Elements).

standard. Koeffizient der Diskriminanzfunktion			
Mn	0.70	Co	–0.37
Ba	0.70	Cd	–0.35
Zn	–0.63	Ni	–0.09
Sb	0.57	Cr	0.09
Pb	–0.45	V	–0.05
Cu	0.37	Hg	–0.01
Mg	–0.37	As	–0.01

3.7.2.2 Ableitung von Einflussfaktoren ohne Einbeziehung von geologisch oder baumartspezifisch geprägten Elementen

Zur Identifizierung von emissionsspezfischen Einflussfaktoren auf die räumliche Gehaltsverteilung und für eine gemeinsame Betrachtung der Fichten- und Pappeldaten wurden Faktoranalysen ohne solche Elemente durchgeführt, deren Gehaltsunterschiede vorwiegend geologisch oder artspezifisch bedingt sind (siehe Kapitel 3.5). Dementsprechend wurden nur die Gehalte von zehn Elementen (As, Cl, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V) ausgewertet. (Ausreißerwerte größer als die Summe von Mittelwert plus vierfacher Standardabweichung der verbleibenden Stichprobe wurden durch den Mittelwert der übrigen Fälle ersetzt.) Diese Daten wurden (nach Baumarten getrennt) einer Hauptkomponentenanalyse unterworfen. Auf diese Weise wurden für die Fichtenproben vier bzw. drei Hauptkomponenten (1. bzw. 2. Njg.) extrahiert (sieheAbbildung 59), die gemeinsam 75.5 % (1. Njg.) bzw. 67.5 % (2. Njg.) der Varianz in den Ausgangsdaten erklärten, die drei für die Pappelproben extrahierten Faktoren erklärten zusammen 64.4 % der Ausgangsvarianz.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

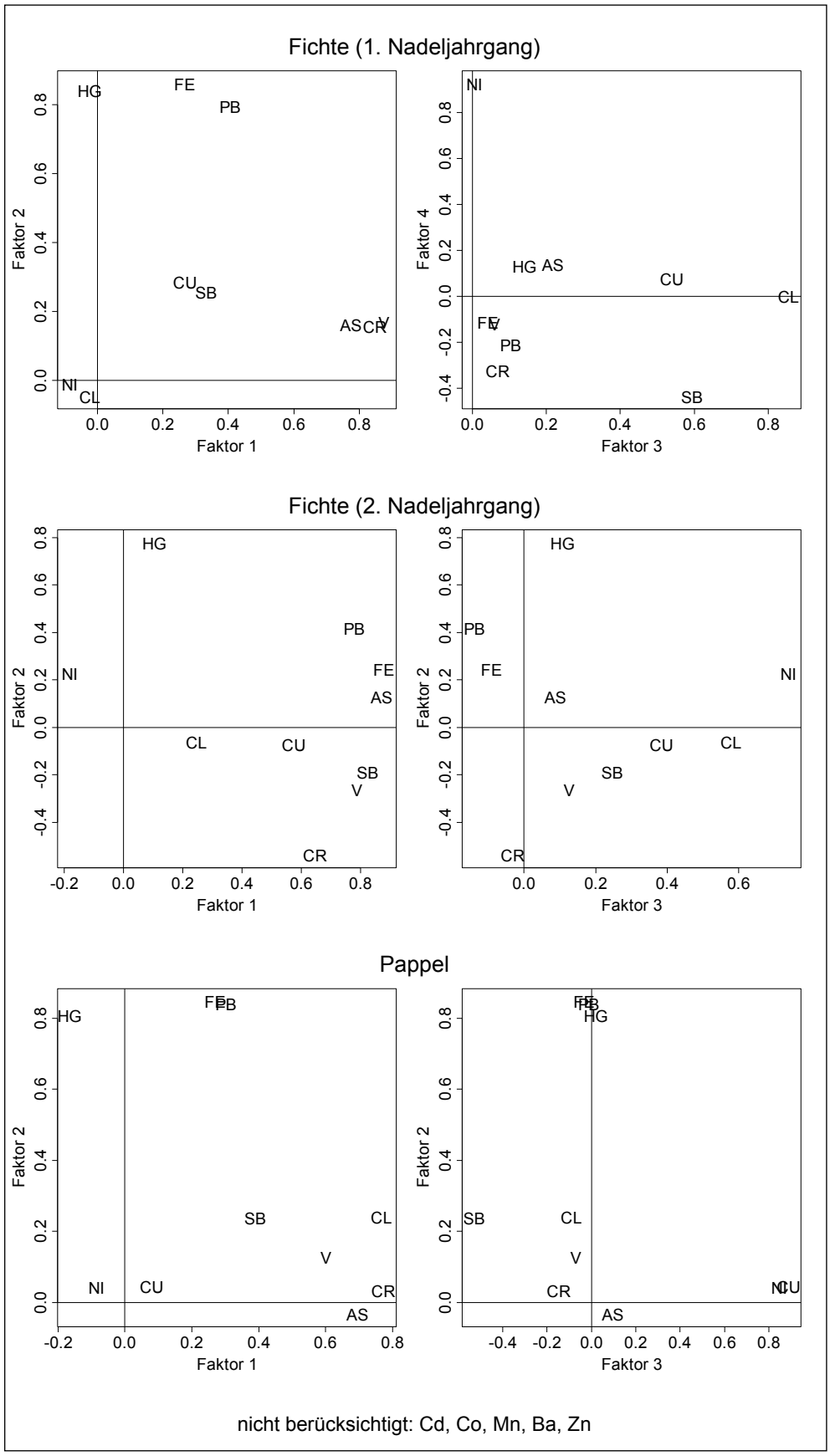


Abbildung 59: Faktorladungen der Elemente aus der Hauptkomponentenanalyse der Gehalte von zehn Elementen in Fichtennadeln und Pappelblättern.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Aus Abbildung 59 geht hervor, dass sich die Schwermetallmuster der Fichten- und Pappelproben in einem Faktor ähneln (die gemeinsame Darstellung wurde durch Verwendung z-standardisierter Faktorwerte ermöglicht). Dieser Faktor (jeweils Faktor 2 in Abbildung 59) ist vor allem durch hohe Ladungen von Eisen, Blei und Quecksilber geprägt und stimmt darin mit dem bereits in Kapitel 3.7.1 ermittelten Faktor „Industrieeinfluss Fe-Pb-Hg“ überein. Hohe Werte dieses Faktors an einem Standort bedeuten, dass die genannten Schwermetalle dort hohe Konzentrationen in Nadeln oder Blättern erreichen. Abbildung 60 zeigt die Zonierung dieses Blei-Eisen-Quecksilber-Faktors im Untersuchungsgebiet. Man erkennt, dass die höchsten Faktorwerte auf und nahe dem VOEST-Gelände auftreten. Das bestätigt das bereits bei der getrennten Untersuchung der Baumarten festgestellte gemeinsame Auftreten hoher Pb-, Fe- und (bei Pappel) Hg-Konzentrationen in diesem Bereich. Die Verteilung erhöhter Faktorwerte verläuft deutlich in nordwest-südöstlicher Richtung und quert das Industriegelände. Diese Ergebnisse deuten wiederum auf den schon in Kapitel 3.7.1 vermuteten Industrieeinfluss hin. Auch ein weiterer, bereits in Kapitel 3.7.1 festgestellter und durch hohe Ladungen von Chrom und Vanadium gekennzeichneter Industrieeinflussfaktor fand sich in ähnlicher Weise wieder (Faktor 1 in Abbildung 59).

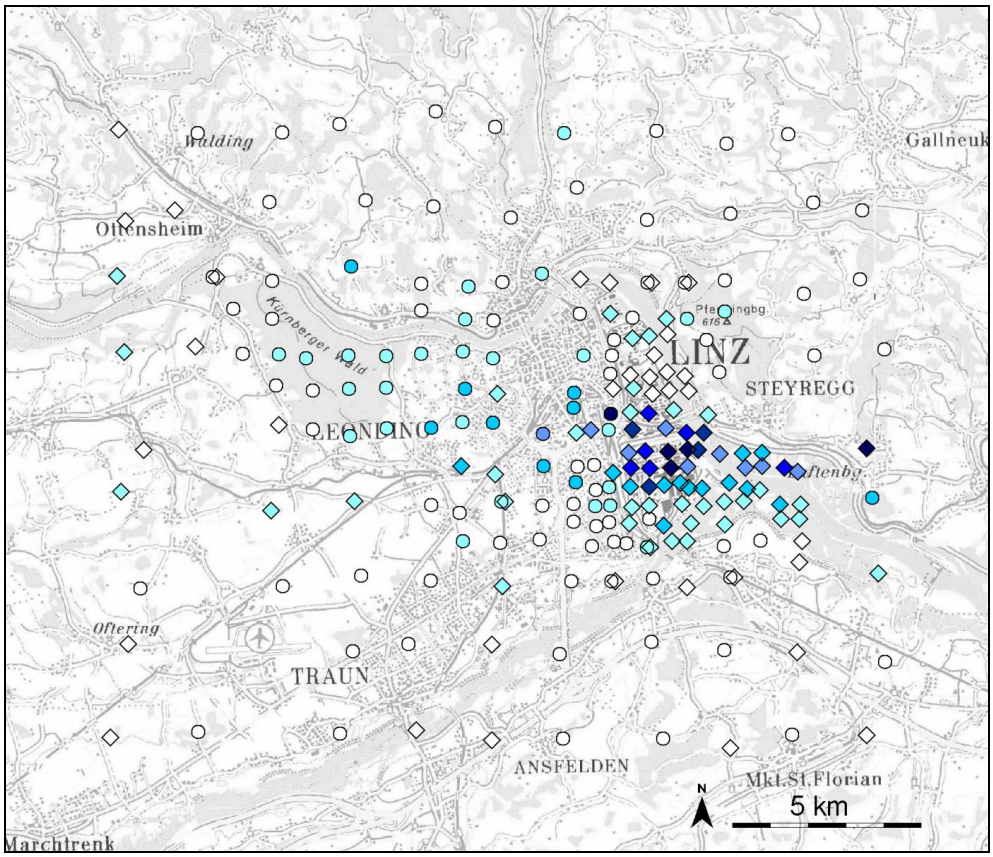


Abbildung 60: Zonierung der Faktorwerte für den Faktor 2 („Industriefaktor Eisen-Blei-Quecksilber“) , je dunkler die Symbole, desto höher die Faktorwerte. Rauten: Pappelstandorte, Kreise: Fichtenstandorte.(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.7.2.3 Ableitung von Einflussfaktoren anhand der am „urbanen Hintergrund“ standardisierten Daten

Als zweiter methodisch unterschiedlicher Ansatz zur gemeinsamen Darstellung der Elementgehalte von Fichte (1. Njg) und Pappel wurden die Gehalte durch Division durch den entsprechenden „urbanen Hintergrundwert“ (siehe Kapitel 2.3.5.1) normalisiert. Mit diesen Werten wurde abermals eine Faktoranalyse durchgeführt (Hauptkomponentenanalyse der bereits vereinten Fichten- und Pappelwerte mit anschließender VARIMAX-Rotation der nach dem Kaiser-Kriterium extrahierten Faktoren; n = 221).

Wurden die Elemente Co, Mn, Cd und Ni in die Analyse einbezogen, dann trat zuallererst ein Faktor mit sehr hohen Ladungen ebendieser Elemente zutage, der auch den größten Teil der Varianz in den Ausgangsdaten erklärte (Ergebnisse nicht dargestellt). Dieser Befund bestätigt das bereits früher beschriebene Vorliegen eines „Bodeneinflussfaktors“ auf die Nadel- bzw. Blattgehalte (siehe Kapitel 3.7.2.2) und steht im Einklang mit der Abhängigkeit der Konzentration dieser Elemente von der Bodenpufferfähigkeit (siehe Kapitel 3.5.1). Die anschließend ohne diese bodenabhängigen Elemente durchgeführte Faktoranalyse ergab folgende Elementassoziationen:

Cr, V, gefolgt von As, Sb und Cl fanden sich mit hohen Ladungen auf Faktor 1 (siehe Abbildung 61). Ein durch hohe Chrom- und Vanadiumladungen charakterisierter Faktor wurde auch schon bei der getrennten Auswertung der Baumarten sowohl bei Fichte als auch bei Pappel festgestellt (siehe Kapitel 3.7.1) und dort als „Industrieeinflussfaktor Cr-V“ beschrieben. Wiederum finden sich hohe Werte dieses Faktors (und damit hohe Gehalte der assoziierten Elemente) vor allem auf und um das Industriegelände (siehe Abbildung 62).

Zu Cr und V gesellen sich bei der gemeinsamen Auswertung der beiden Baumarten jedoch auch noch Sb, Cl und As mit hohen Faktorladungen. Sb und Cl müssen auch im Zusammenhang mit verkehrsbezogenen Immissionen gesehen werden. Das Auftreten hoher Faktorwerte im Stadtgebiet (siehe Abbildung 62) verdeutlicht, dass es sich bei besagtem Faktor möglicherweise um eine Überlagerung von Industrie- und Verkehrseinfluss bzw. wegen der hohen Ladung von As (Heizungstätigkeit) um eine Mischung von Industrieeinfluss und „urbanen Emissionen“ (Verkehr, Heizung) handelt. (Hierbei ist jedoch hervorzuheben, dass die Pflanzenproben – Blätter und ½-jährige Fichtennadeln – höchstens den Einflüssen der beginnenden Heizungstätigkeit im Herbst direkt unterworfen waren. Denkbar wäre allenfalls eine verstärkte Aufnahme aufgrund bereits erhöhter Bodengehalte).

Ebenfalls bereits beschrieben und an dieser Stelle erneut identifiziert wurde ein Faktor, der durch sehr hohe Ladungen von Eisen, Blei und Quecksilber geprägt ist (Faktor 2 in Abbildung 61). Dieser zuvor (siehe Kapitel 3.7.1) als „Industrieeinflussfaktor Fe-Pb-Hg“ bewertete Faktor zeigt wiederum die charakteristische Ausdehnung hoher Faktorwerte entlang der Hauptwindrichtung, ausgehend vom Industriegelände (siehe Abbildung 63). Diese Verlaufsform spiegelt die räumliche Verteilung der Quecksilbergehalte wider (siehe Kapitel 3.1.2.11). Die Faktoren 1 und 2 geben – in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des vorhergehenden Kapitels, aber in höherer Auflösung – den Einfluss der industriellen Tätigkeit wieder. Das räumliche Auftreten höherer Faktorwerte (höheren Gehalten dieser Elemente entsprechend) im bzw. nahe dem Industriegebiet zeigt dies deutlich (siehe Abbildung 62 und Abbildung 63).

Schwieriger zu interpretieren ist der dritte in Abbildung 61 dargestellte Faktor mit hohen Ladungen von Zn, Ba und Cu. Er ähnelt dem bei getrennter Auswertung der Baumarten für beide Nadeljahrgänge der Fichte ermittelten Faktor 4 (siehe Abbildung 56). Der dort (siehe Kapitel 3.7.1) bereits überlegte Verkehrszusammenhang

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

dieses Faktors konnte bei der hier angeführten Auswertung nicht weiter fundiert werden, da die Standorte mit den höchsten Faktorwerten sowohl Straßenrandlagen einschlossen, als auch Probennahmestellen, aus deren Lage ein Verkehrseinfluss mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist.

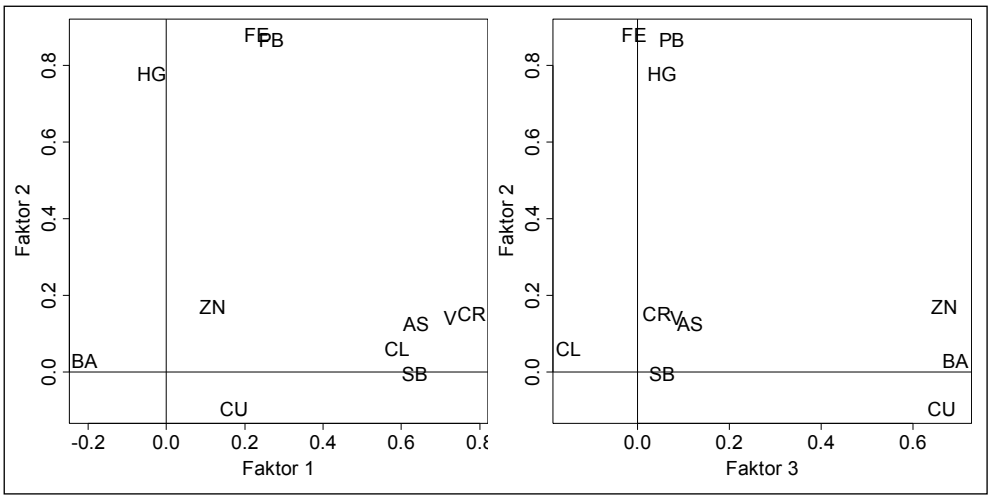


Abbildung 61: Faktorladungen der Elemente aus der gemeinsamen Hauptkomponenten-analyse der am urbanen Hintergrund normalisierten Elementgehalte der Pappelblätter und ½-jährigen Fichtennadeln.

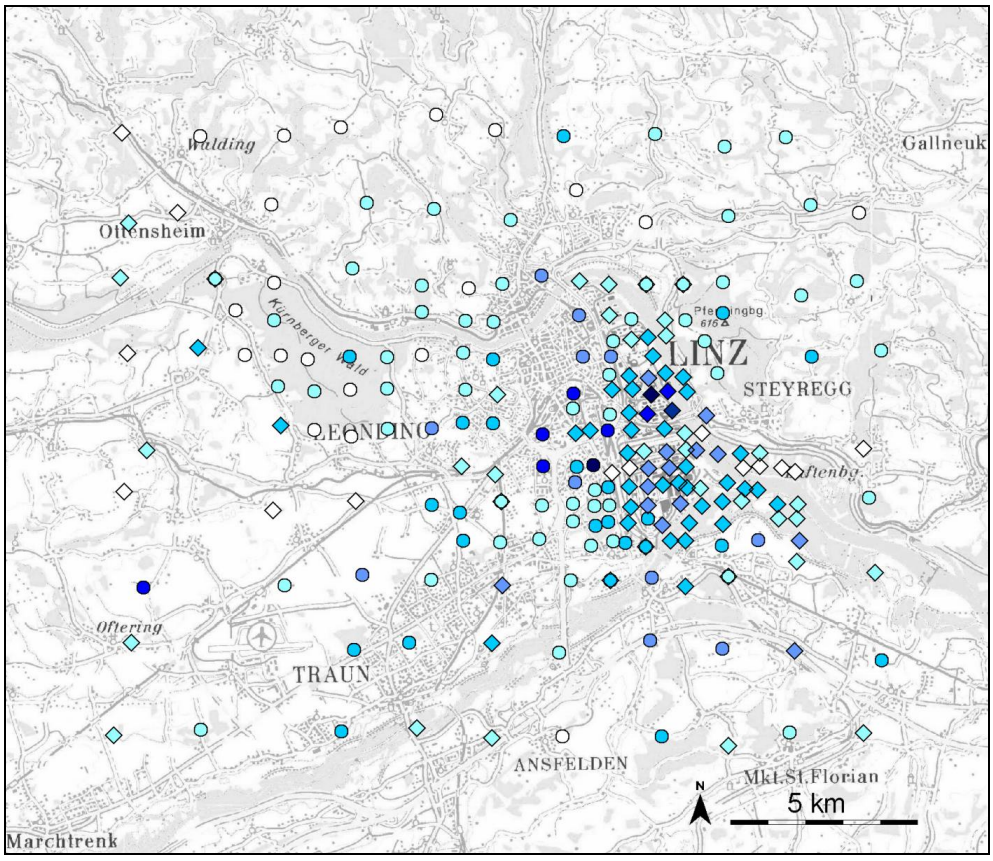


Abbildung 62: Faktorwerte des durch hohe Gehalte von V, Cr, Sb, Cl und As dominierten Faktors 1. Je dunkler die Symbole, desto höher die Faktorwerte. Rauten: Pappelstandorte, Kreise: Fichtenstandorte.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

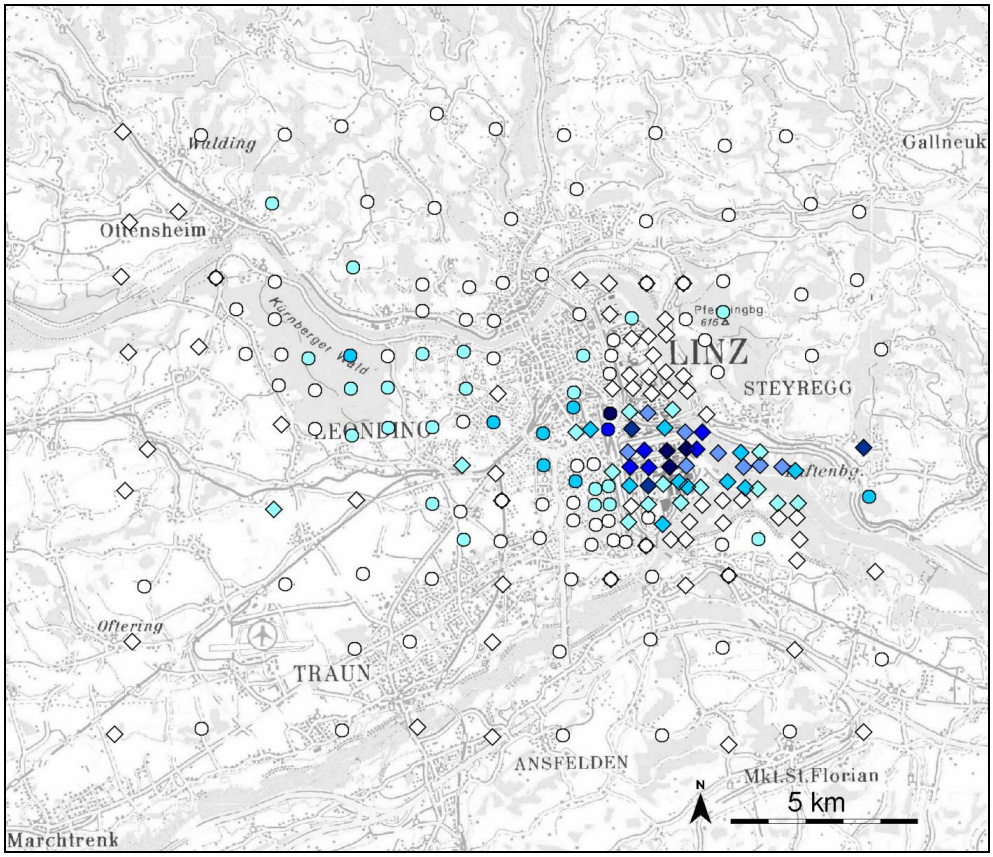


Abbildung 63: Faktorwerte des durch hohe Gehalte von Pb, Hg und Fe dominierten Faktors 2. Je dunkler die Symbole, desto höher die Faktorwerte. Rauten: Pappelstandorte, Kreise: Fichtenstandorte.

3.7.3 Zusammenfassung zur multivariaten Betrachtung

Insgesamt lassen sich aus den multivariaten Analysen folgende Schlüsse plausibel ableiten:

1. Im Raum Linz ist der Faktor „Industrieeinfluss“ (und hier vorrangig die Eisen- und Stahlindustrie) für das gemeinsame Auftreten höherer Gehalte an Blei (Pb), Eisen (Fe), Quecksilber (Hg) sowie (mit anders gelagertem Verteilungsschwerpunkt) Chrom (Cr) und Vanadium (V) verantwortlich.
2. Demgegenüber ist der Faktor Boden für die Gehaltsverteilung von Kobalt (Co), Mangan (Mn), Kadmium (Cd) und (bei der Fichte) Nickel (Ni) im Untersuchungsgebiet ausschlaggebend. Ein allfälliger Einfluss von Emittenten auf die Gehalte dieser Elemente würde demgemäß durch die Wirkung des „Bodenfaktors“ maskiert.
3. Ein verkehrsbezogener Einflussfaktor bedingt das gemeinsame Auftreten höherer Gehalte von Kupfer (Cu), Chlor (Cl) und Antimon (Sb) in den ½-jährigen Fichtennadeln. Das Auftreten der höchsten Faktorwerte an „einschlägigen“ Orten, wie Parkplätzen, Straßenrändern oder Zufahrten öffentlicher Gebäude und der Eintrag dieser Elemente durch Kfz-Verkehr und Salzstreuung legen diese Zuordnung nahe.
4. Ein weiterer *möglicherweise* verkehrsbezogener Einflussfaktor wirkt auf das gleichzeitige Auftreten hoher Gehalte von Barium (Ba), Zink (Zn) und Kupfer (Cu) in Fichtennadeln beider Jahrgänge. Das bevorzugte Auftreten hoher Fak-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

torwerte an Nebenverkehrswegen außerhalb des Stadtgebietes könnte durch stärkere Staubentwicklung und -deposition entlang dieser Wege zustande kommen.

5. Die Gehalte der anderen untersuchten Schwermetalle ließen sich nicht durch das Wirken eines gemeinsamen Einflussfaktors erklären.
6. Eine gemeinsame Betrachtung der Schwermetallgehalte ergab deutliche baumartenspezifische Unterschiede. Die meisten untersuchten Elemente waren in Pappelblättern höher konzentriert als in ½-jährigen Fichtennadeln, mit Ausnahme von Mangan (Mn), Antimon (Sb) und Barium (Ba). Diese Elemente und das von der Pappel bevorzugt akkumulierte Zink trugen auch am stärksten zur Unterscheidung der baumartenspezifischen Schwermetall*muster* bei.

3.8 Zusammenhang zwischen Schwerelementgehalten in der Pflanze und im Boden

Im Zuge der Auswertungen der Schwermetallgehalte in den Nadeln/Blättern war es von Interesse, ob ein Zusammenhang zwischen diesen und den Schwertmetalgehalten im Boden besteht. Für den Raum Linz steht grundsätzlich eine Reihe von Untersuchungen für Böden unterschiedlicher Bodennutzungen zur Verfügung. Für die Auswertung wurden Werte von Grünlandböden (Wiese, Ruderalflächen) verwendet (WEISS et al. 1992, BUNDESAMT FÜR AGRARBIOLOGIE 1993) Die Daten dieser Erhebungen, u. a. die Schwermetallgehalte in den Böden, sind in der Datenbank BORIS (SCHWARZ et al. 1994) des Umweltbundesamtes zusammengestellt.

Abbildung 64 und Abbildung 65 zeigen die Fichtenstandorte (Kreise) bzw. Pappelstandorte (Rauten), für die nahe gelegene Messwerte von Grünlandböden (Kreuze) vorlagen. Nicht bei allen Bodenproben waren jedoch auch sämtliche Schwermetallgehalte verfügbar, die tatsächliche Zahl vergleichbarer Boden/Pflanzenwerte schwankte je nach Element zwischen 7 und 14.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

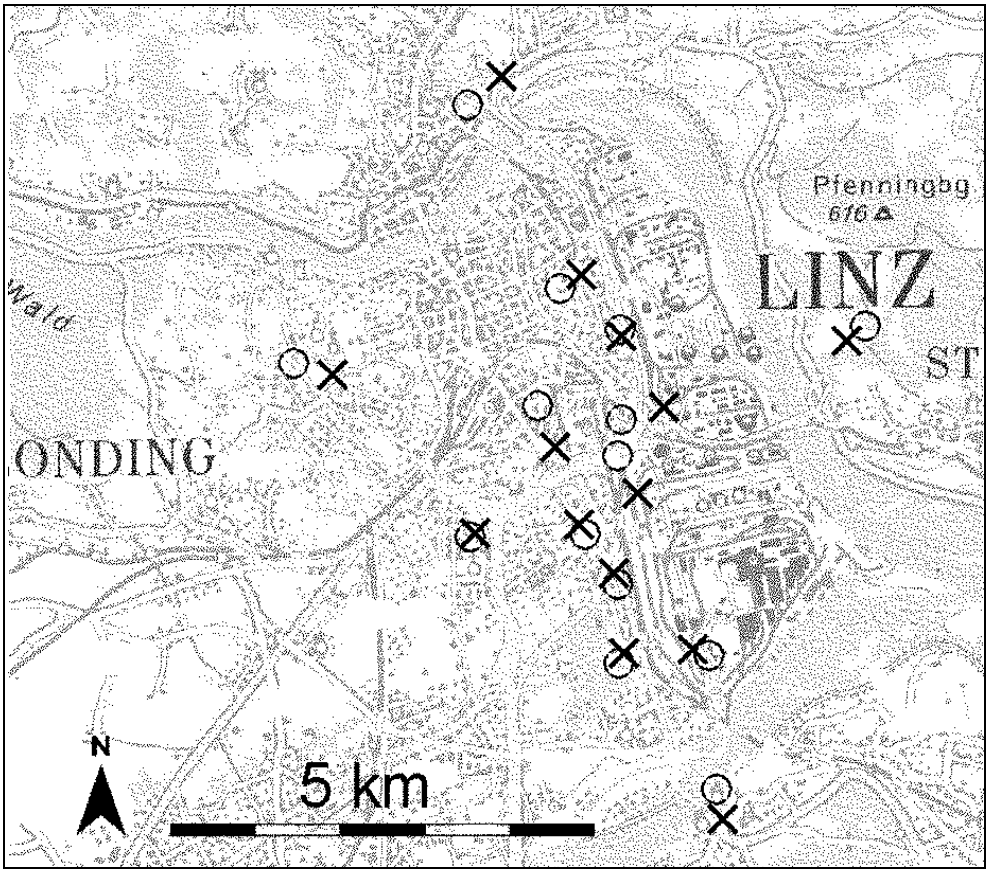


Abbildung 64: Lage der beprobten Fichten mit nahe gelegenen Bodenmesswerten.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

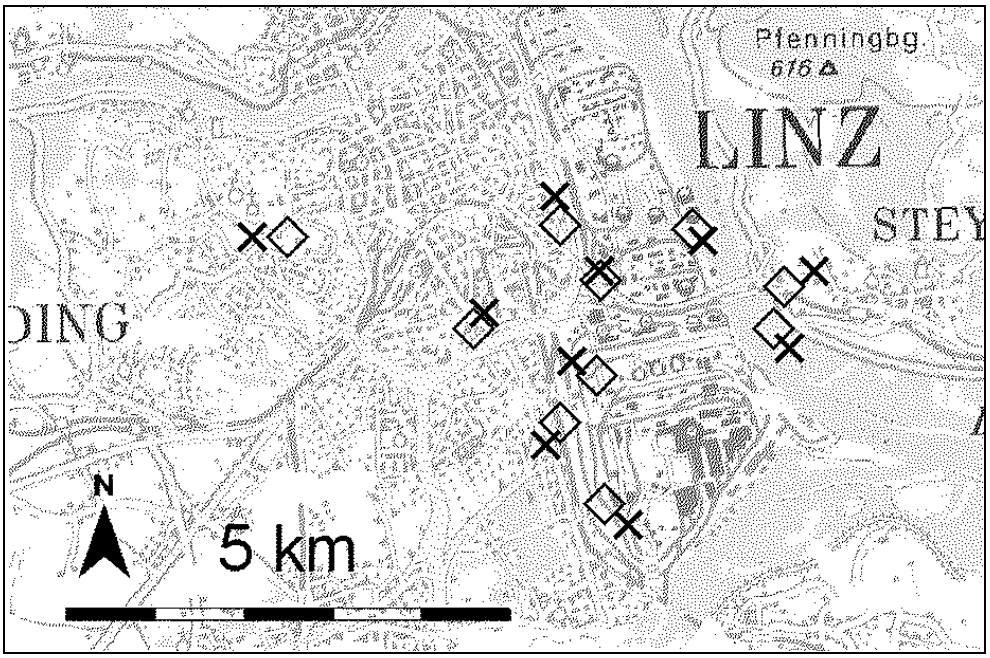


Abbildung 65: Lage der beprobten Pappeln mit nahe gelegenen Bodenmesswerten.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Die Sichtung der zugehörigen Streudiagramme zeigte für keines der Elemente Hg, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Pb, Cd, Cr, Hg oder As ausgeprägte Zusammenhänge zwischen Bodengehalt und Konzentration in den ½-jährigen Nadeln.

Im Unterschied dazu waren die Quecksilbergehalte der Pappelblätter positiv mit dem Hg-Gehalt im Boden korreliert (siehe Abbildung 66, links). Im Streudiagramm fällt ein Punkt durch seine vergleichsweise sehr hohen Quecksilbergehalte (1.2 mg kg^{-1}) auf. Es handelt sich um den westlichsten der in Abbildung 65 verzeichneten Standorte, und die Ursachen für den im Vergleich zu den industrienäheren Punkten derart hohen Wert sind unklar. Ohne diesen Standort wäre die Korrelation zwischen Boden- und Blattgehalt statistisch signifikant. Zwischen den Zinkgehalten im Boden und den Blättern der zinkakkumulierenden Pappel (siehe Kapitel 3.7.2) bestand nur ein tendenziell positiver Zusammenhang (siehe Abbildung 66, rechts).

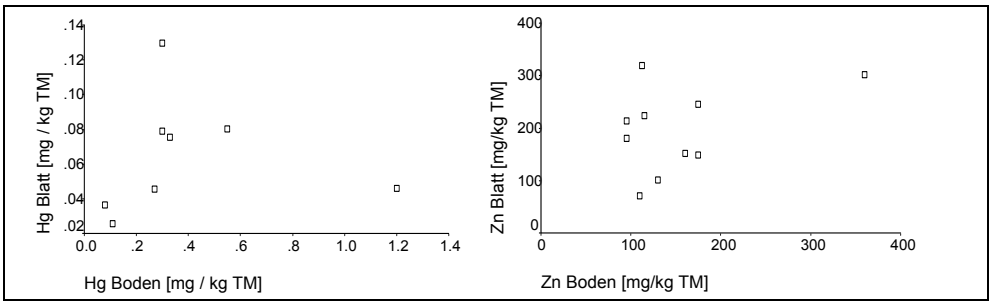


Abbildung 66: Zusammenhang zwischen dem Elementgehalt im Boden und in Pappelblättern für Quecksilber (links) und Zink (rechts).

3.9 Vergleich der Nadel- und Blattgehalte mit Bergerhoff-Depositionsmessungen

Bei zahlreichen Elementen stellt die Deposition aus der Luft eine wesentliche Quelle (gegenüber der Aufnahme aus dem Boden) für die beobachteten Blatt- oder Nadelgehalte dar, insbesondere dort, wo in der Nähe von Emittenten hohe Staubbelastung vorliegt. In Linz treten in der Umgebung der Schwerindustrie die stärksten Staubeinträge auf (HAGER 2002a, b). Aus diesem Grund wurden die Blatt- und Nadelgehalte verschiedener Elemente mit deren Einträgen durch Staubdeposition verglichen. Die Depositionsdaten wurden mit den hierfür häufig verwendeten Depositionssammlern nach Bergerhoff erhoben (HAGER 2002a, b).

Zwischen den Elementkonzentrationen in den Fichtennadeln und den mit den Depositionssammlern erfassten Einträgen bestanden meist nur lose Zusammenhänge:

Verhältnis von Bergerhoff- zu Bioindikationsdaten	**½-jährige Nadeln (n = 23)**	**1½-jährige Nadeln (n = 23)**
signifikant korreliert	As ($r_{Pearson}$ = 0.437, p = 0.037)	
tendenziell gleichläufig	Cr, Pb, Ba, Ca, Fe	Cr, Pb, Ni, K, Ca, Fe
tendenziell gegenläufig		Mn, Ba
kein Zusammenhang	Cu, Hg, Mn, Ni, Cd, Zn, Sb, V, P, Mg	Cu, Hg, Cd, Zn, As, Sb, V, P, Mg

(Verwendet wurden die dekadisch logarithmierten Messwerte. Für die ½-jährigen Nadeln wurde die mittlere Eintragsrate [mg m^{-2} d^{-1} bzw. µg m^{-2} d-1] der Sommerperiode Mai 99–Okt. 99 verwendet, für die 1½-jährigen Nadeln das Ganzjahresmittel Nov. 98–Okt. 99;
tendenziell gleich-/gegenläufig…loser Zusammenhang im Streudiagramm erkennbar, aber schwacher und nicht signifikanter positiver/negativer Korrelationskoeffizient (nach Pearson);
kein Zusammenhang … kein gerichteter Zusammenhang im Streudiagramm erkennbar.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Eine denkbare Ursache für das Auseinanderklaffen von Einträgen und Nadelgehalten ist, dass ab einem bestimmten Sättigungspunkt höhere Staubeinträge nicht mehr an den Nadeloberflächen haften bleiben, wohl aber von den Sammlern erfasst werden.

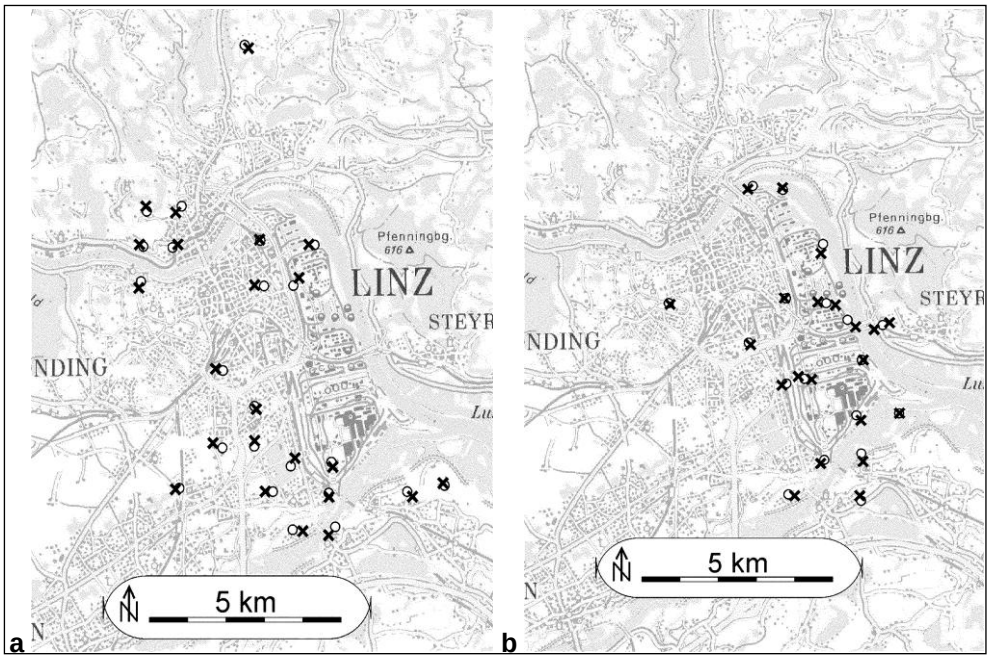


Abbildung 67: Lage der Probenbäume (Kreise) und Bergerhoff-Depositionssammler (Kreuze). Der Abstand zwischen Depositionssammler und Probenbaum beträgt max. 300 m. (a) Fichte (b) Pappel.

Anders als bei der Fichte traten (hoch)signifikante Korrelationen zwischen Eisen-, Blei- und Bariumeinträgen und den Gehalten dieser Elemente in den Pappelblättern auf (s. u.). Auch der Zinkgehalt der Pappelblätter war auffällig mit dessen Eintrag korreliert (Pappeln zeichnen sich durch die spezifische Akkumulation von Zink aus).

Verhältnis von Bergerhoff- zu Bioindikationsdaten	**Pappelblätter (n = 21)**
signifikant korreliert	Fe ($r_{Pearson}$ = 0.829, p < 0.001), Pb ($r_{Pearson}$ = 0.597, p < 0.01), Ba ($r_{Pearson}$ = 0.483, p < 0.05)
tendenziell gleichläufig	Ca, Mg, K, Zn
kein Zusammenhang	Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Cd, Zn, As, P, K

(Verwendet wurden die dekadisch logarithmierten Messwerte. Für die Eintragsrate [mg m-2 d-1 bzw. µg m-2 d-1] wurde der Mittelwert der Sommerperiode Mai 99–Okt. 99 herangezogen;
tendenziell gleichläufig…loser Zusammenhang im Streudiagramm erkennbar, aber schwacher und nicht signifikanter positiver Korrelationskoeffizient (nach Pearson);
kein Zusammenhang…kein gerichteter Zusammenhang im Streudiagramm erkennbar.)

Abbildung 68 illustriert die enge Korrelation zwischen staubförmigem Eintrag und Pappelblattgehalten für Eisen und Blei.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

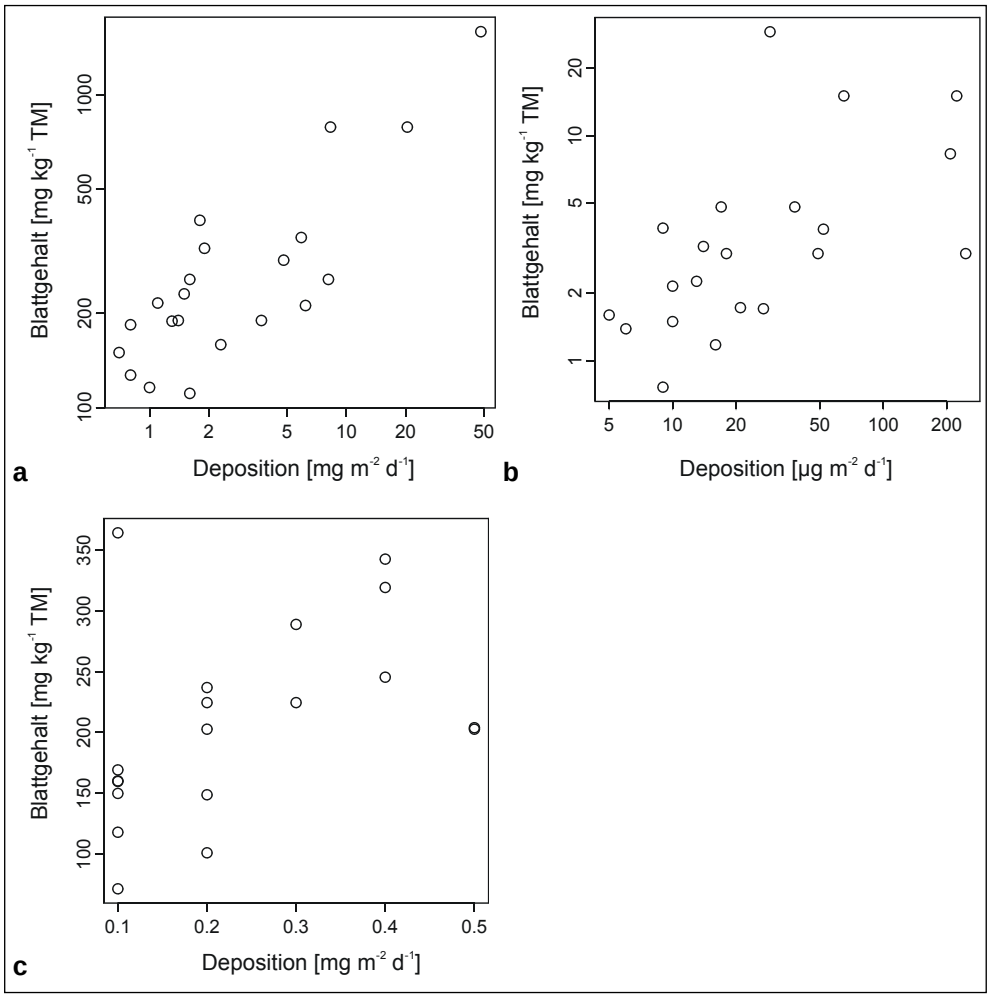


Abbildung 68: Zusammenhang zwischen Eintrag und Elementgehalt in Pappelblättern für (a) Eisen, (b) Blei, (c) Zink.

Damit stellte sich heraus, dass Bioindikation und Depositionsmessungen bei den meisten Elementen einen unterschiedlichen Eindruck vom Belastungsausmaß erweckten. Das bedeutet nicht, dass die beiden Methoden auch ähnlich abweichende Bilder von der räumlichen Belastungssituation ergeben hätten: In zahlreichen Fällen ließ die graphische Gegenüberstellung von Elementeintrag und Blatt- bzw. Nadelgehalt (Streudiagramm) zumindest einen gleichsinnigen Anstieg der beiden Kenngrößen erkennen.

Grundsätzlich ist zuerst der zeitliche und auch räumliche (bis 300 m Distanz) Unterschied der beiden Untersuchungen zu berücksichtigen. Die Gegenüberstellung der beiden Methoden setzt also vor allem voraus, dass 1. sich die räumliche Belastungssituation zwischen den beiden Erhebungen (1996 bzw. 1998/99) nicht wesentlich geändert hat und 2. innerhalb von 300 m vergleichbare Depositionsraten vorliegen.

Unter diesen Voraussetzungen kann für die vielfach schwache oder nicht signifikante Korrelation zwischen Blatt- bzw. Nadelgehalt und Elementeintrag unter anderem ein Sättigungseffekt vermutet werden, wie bereits weiter oben erwähnt. Im Gegensatz zu den Bergerhoff-Sammlern könnte ab einem gewissen Verstaubungsgrad die Aufnahmekapazität der Blatt-/Nadeloberfläche erreicht sein.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Außerdem könnte ein bevorzugtes Auftreten einiger Elemente in Staubpartikeln bestimmter Größenklassen eine Rolle spielen. ZABALLA-ROMERO et al. (2003) beobachteten, dass die eschenähnlichen Blätter des Paternosterbaumes (*Melia azederach*) im Gegensatz zu den Bergerhoff-Geräten bevorzugt feine Partikel (projizierte Fläche < 2.5 μm^2) ansammelten. Größere Partikel rieselten wahrscheinlich verstärkt ab.

Weiters fiel auf, dass Eintrag und Blattgehalt von Blei und Eisen zwar bei der Pappel sehr gut übereinstimmten (siehe Abbildung 69 a, b), nicht aber bei der Fichte. Die sehr unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit und Blattmorphologie könnte hierfür verantwortlich sein, aber auch der Umstand, dass in der Nähe des Industrieareals mit den höchsten Staubeinträgen vorwiegend Vergleichswerte für Pappeln vorlagen. Geeignete Fichtendaten stammten aus größerer Entfernung (siehe Abbildung 67). Somit ergaben sich unterschiedliche Immissionsbedingungen für Fichte und Pappel.

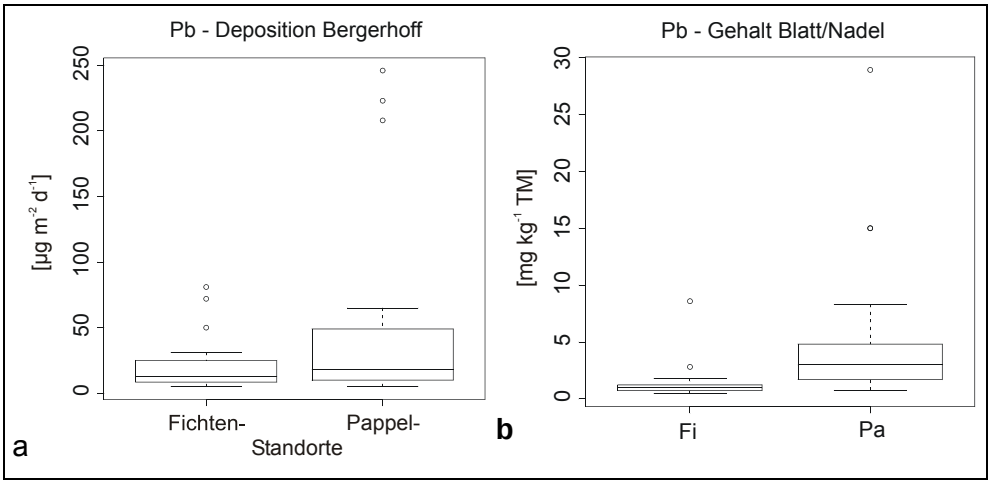


Abbildung 69: (a) Unterschiedlicher Bleieintrag und (b) Blatt- bzw. Nadelgehalt auf den Beobachtungsflächen mit Pappel- bzw. Fichtenproben (Pappel: n = 21, Fichte: n = 23).

3.10 Diskussion

Das Untersuchungsgebiet umfasst ein urbanes Ballungszentrum (Einwohnerzahl 1996: ca. 195.000 EW, inkl. Umland ca. 320.000 EW). Im Untersuchungsgebiet befindet sich außerdem das Werksgelände der VOEST, des größten österreichischen Herstellers von Rohstahl und Stahlprodukten. Daran grenzen die bis 1990 als „Chemie Linz" betriebenen Anlagen der chemischen Industrie (Düngemittel, Pflanzenschutzmittel, Kunststoffprodukte). Dieser Betrieb teilte sich nachfolgend auf mehrere andere Unternehmen auf, wobei nach wie vor ein Schwerpunkt der Produktion durch die chemische Industrie gebildet wird. Im Zusammenhang mit den im Biomonitoring untersuchten Substanzen ist hier vor allem die Harnstoff- und Düngemittelchemie zu erwähnen.

Im Untersuchungsgebiet ist mit folgenden unterschiedlichen Hauptemissionsquellen für den atmosphärischen Eintrag von Nährstoffen und Schwermetallen zu rechnen: 1. die hohen Stoffflüsse eines urbanen Ballungsraumes (v. a. Belastungen durch Verkehr und Hausbrand) und 2. industrielle Tätigkeit (v. a. erzverarbeitende und chemische Industrie).

Beide Quellen befinden sich in enger räumlicher Nachbarschaft. Eine Herkunftszuordnung der Elemente in den Pflanzenproben muss also sowohl die Quellspezifität

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

der einzelnen Schadstoffe (aus der Literatur) als auch deren Kombination zu Schadstoffmustern (aus der Literatur, Depositionsmessungen, multivariate Analyse der Pflanzengehalte) berücksichtigen. Außerdem sind weitere Umweltfaktoren (z. B die Abhängigkeit bestimmter Elementgehalte von den Bodenbedingungen) zu beachten. Eine Reihe diesbezüglicher methodischer Überlegungen ist in WEISS et al. 2003 beschrieben.

Es war außerdem erforderlich, durch geeignete statistische Verfahren die für das Untersuchungsgebiet typischen Elementgehalte („urbaner Hintergrund") festzustellen. Die Standardisierung der Messdaten anhand dieses (baumartenspezifischen) Hintergrundwertes ermöglichte die Erstellung flächendeckender Belastungskarten trotz des unterschiedlichen Akkumulationsverhaltens der beprobten Baumarten.

3.10.1 Hauptnährstoffgehalte im Raum Linz

Die **Stickstoffgehalte** der Proben waren vergleichsweise hoch, jene der Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) lagen deutlich über dem österreichischen Durchschnitt. Gleichzeitig waren die Messwerte aber so gleichmäßig verteilt, dass der insgesamt erhöhte Stickstoffgehalt kaum einem punktuellen Emittenten zugeordnet werden kann. Lediglich das vermehrte Auftreten hoher Werte nahe der Anlagen der chemischen Industrie könnte mit der dortigen Emission von Stickstoffverbindungen (Harnstoffchemie) in Zusammenhang stehen.

Ähnlich diffus ist die Verteilung der **Phosphorgehalte**. Die Phosphorversorgung der Laubbaumarten liegt, entgegen dem sonstigen Gesamtbild der anderen Elemente, unter den Werten anderer Untersuchungen. Die Nadelgehalte (Fichte) wiederum überstiegen den österreichischen Durchschnitt.

Die **Schwefelwerte** (Gesamtschwefel) waren im ganzen Untersuchungsgebiet baumartenabhängig mittel bis hoch. An zwei Dritteln (66.7 %) der Standorte überschritten die Fichtennadelproben (erster Nadeljahrgang) den gesetzlichen Grenzwert. Die Schwefelgehalte der Pappelblätter sind im Vergleich zu anderen österreichischen und deutschen Untersuchungen auf den ersten Blick unauffällig niedrig. Die genannten Studien stammen allerdings aus den 1980er Jahren: In dieser Zeit betrug der durchschnittliche Schwefelgehalt von Pappelblättern im Raum Linz/Umgebung das Drei- bis Vierfache der vorliegenden Untersuchung. Festzuhalten ist also einerseits eine erhebliche Reduktion der immissionsbedingten Schwefelbelastung, andererseits eine noch stets beträchtliche Akkumulation von Schwefel in der Kronenmasse. Überdurchschnittliche Schwefelgehalte traten gehäuft in höheren Lagen auf, und in diesen jeweils an den dem Ballungszentrum zugewandten Prallhängen. Eine weitere Häufung überdurchschnittlich bis (gebietsbezogen) höchst belasteter Proben wurde östlich des Industriekomplexes vorgefunden. Dieses Belastungsbild ist möglicherweise durch das Zusammenspiel zweier Immissionsprozesse zu erklären: einerseits eine windrichtungsabhängige Verfrachtung SO_2-belasteter Luftmassen und andererseits ein Höhengradient der SO_2-Immission durch unterschiedlich belastete Luftschichten bei Kalmen.

Kalium und **Kalzium** sind bezüglich der Aufnahme aus dem Boden Antagonisten. Tatsächlich lassen die zugehörigen Verteilungskarten erkennen, dass Gebiete niedriger Kalziumgehalte (etwa die Standorte der Böhmischen Masse nördlich der Donau) hohe Kaliumgehalte aufwiesen und umgekehrt. Die durchschnittlichen Gehalte befanden sich in einem Bereich, der für keines der beiden Elemente Mangel-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ernährung erwarten ließe. Vielmehr erreichten die Pappelblätter Kalziumgehalte, die weit über den Literaturangaben liegen.

Die mittlere **Magnesiumkonzentration** in den Blatt-/Nadelproben erwies sich für alle Baumarten als unauffällig. Bemerkenswert ist hingegen die Konzentration der höchsten Messwerte auf dem Industriegelände, während in der nächsten Umgebung bereits gebietsbezogen unterdurchschnittliche Gehalte auftraten. Dieses Muster kann ein Hinweis auf eine lokale Emission von Mg-hältigen Partikeln mit nur kurzer Verfrachtungsstrecke sein.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die festgestellten Blatt-/Nadelgehalte im Untersuchungsgebiet bei den Nährstoffen keinen Hinweis auf Mangelversorgung liefern. Vielmehr wurden bei einigen Nährstoffen Blatt-/Nadelkonzentrationen festgestellt, die weit über den für Hintergrundwaldgebiete charakteristischen Werten liegen. Das betrifft vor allem die Elemente Stickstoff, Schwefel und Eisen, bei Fichte auch Phosphor. Inwieweit hier bereits Nährstoffungleichgewichte vorliegen und/oder die festgestellten Nährstoffgehalte auf außen anlagernden Staub zurückzuführen sind, müsste in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden.

3.10.2 Schwermetall-, Chlor- und Fluorgehalte im Raum Linz

Als hauptsächliche Quellgruppen für Schwermetalle sind im Untersuchungsgebiet die Eisen- und Stahlindustrie, industrielle Feuerungen, Hausbrand und Verkehr zu nennen. Aggregatzustand, Masse und Adsorptionsverhalten sowie auch die relative Höhe der Emissionsquelle führen bei den Schadstoffen zu unterschiedlicher Verweildauer in der Atmosphäre und damit zu Unterschieden in der Verfrachtung. Solche Differenzen sind beispielsweise in der räumlichen Verteilung der Pflanzengehalte wiederzufinden (vgl. dazu z. B. das Ausbreitungsmuster von Quecksilber und Eisen). Der mengenmäßig wichtigste Eintragspfad scheint dabei die **Metallimmission durch Staubniederschlag** zu sein. Ausführliche Angaben dazu finden sich in den Berichten des Amtes für Natur- und Umweltschutz des Linzer Magistrates (HAGER 2002a, b) über die 1998 im Stadtgebiet Linz durchgeführten Depositionsmessungen.

Erhöhte **Quecksilber**gehalte in Pflanzenproben fanden sich in einer Zone, die sich entlang der Hauptwindrichtung vom Industriegelände aus erstreckte. Der Immissionseinfluss war noch in deutlich weiterer Entfernung vom wahrscheinlichen Verursacher nachweisbar, als bei anderen Elementen (z. B. Blei). Die höchsten Werte fanden sich leewärts der Industrie im Bereich des Pfenningberges (Prallhang) und der Stadtgemeinde Steyregg. Die höchsten **Blei**werte fanden sich ebenfalls im Nahbereich und in der Abwindzone des Industriegeländes. Bei beiden Schwermetallen war eine deutliche Anreicherung mit zunehmendem Nadelalter feststellbar.

Die **Eisengehalte** waren bei allen drei Baumarten beträchtlich: der Median der Nadelgehalte war zwei- bis zweieinhalb mal so hoch wie der österreichischer Hintergrundgebiete. Die Pappelblattgehalte hatten zwar einen vergleichsweise unauffälligen Median, mit zunehmender Nähe zur VOEST stieg der Fe-Gehalt der Blätter aber bis hin zu einem Spitzenwert von rd. 2.5 Gramm (!) pro Kilogramm Trockensubstanz stark an. Auch die Ahornwerte lagen weit über den ausreichenden Normalgehalten und über den aus anderen Studien bekannten Durchschnittskonzentrationen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Die bei Pappel und Ahorn beobachteten **Mangan-Blattspiegel** lagen im oberen Bereich vergleichbarer Literaturwerte. Der Median der Nadelgehalte hingegen war zwar weit unter den in österreichweiten Erhebungen ermittelten Durchschnittswerten, befand sich aber doch noch im ausreichenden (BERGMANN 1993) Bereich. Ein Grund für den niedrigen Durchschnittswert ist wahrscheinlich die hohe Zahl von Probenstandorten auf Untergrund mit mittlerer oder hoher Pufferfähigkeit. Auf solchen Standorten sind hohe Boden-pH-Werte und damit einhergehend schlechtere Manganverfügbarkeit zu erwarten. Tatsächlich war der Nadelmangangehalt von Fichten auf Standorten mit niedriger Pufferfähigkeit (Böhmische Masse) um ein Vielfaches höher und entsprach dem österreichweiten Durchschnitt. Für das Untersuchungsgebiet konnte ein Zusammenhang der Mn-Gehalte mit der Bodenpufferfähigkeit nachgewiesen werden.

Erhöhte Gehalte an **Zink** wurden östlich des Industriegeländes und an einigen Punkten auf dem Areal selbst nachgewiesen. Die Messwerte bei Fichte und Ahorn waren gegenüber Literaturdaten nur geringfügig erhöht. Bemerkenswert war die Zink-Anreicherung bei der Pappel, deren durchschnittliche (Median) Zn-Gehalte das Fünffache der Fichten- bzw. Ahornwerte betrugen. Dies bestätigt Ergebnisse aus der Literatur (STONE 1968, ZÖTTL 1985), wonach Pappeln Zinkakkumulatoren sind.

Die **Kupfer**konzentration der Fichtennadeln entsprach jener von anderen emittentennahen Standorten (Stahlhütten, Metallindustrie), wobei aber aus der verwendeten Literatur keine ausgeprägten Konzentrationsunterschiede zwischen unbelasteten und emittentennahen Standorten hervorgehen. Durch unterschiedliche Analysemethoden oder stark streuende Literaturangaben waren die Kupfergehalte von Pappel und Fichte schwierig zu bewerten. Ebensowenig erlaubt das räumliche Verteilungsmuster klare Rückschlüsse auf eine lokal verstärkte Immission, obwohl eine Häufung erhöhter Werte in Flussnähe (v. a. Donauauen) festzustellen war. Belastete Flusssedimente sind als möglicher Eintragspfad nicht auszuschließen. Multivariate statistische Analysen legten außerdem nahe, dass die Kombination von hohen Kupfer- und **Antimon**konzentrationen in Fichtennadeln ein wahrscheinlicher Indikator für verkehrsbezogene Immissionen ist.

Bei den weiteren analysierten Metallen zeigten sich folgenden Ergebnisse:

Kadmium: Die Gehalte dieses Elementes hingen bei Fichte und Pappel signifikant mit der aus dem geologischen Untergrund abgeleiteten Bodenpufferfähigkeit zusammen, wie dies bereits bei Mangan beobachtet wurde (s. o.). Die höchsten Werte traten immer auf den Böden mit geringer Pufferfähigkeit und daraus zu erwartendem niedrigem pH-Wert auf. Diese geologisch bedingten Unterschiede waren bei der Fichte stärker ausgeprägt als bei der Pappel. Der durchschnittliche Cd-Gehalt der Fichtennadeln betrug auf Standorten geringer Pufferfähigkeit ein Vielfaches der typischen Konzentration auf Standorten mittlerer bis hoher Pufferfähigkeit. Dementsprechend traten auf dem Gebiet der Böhmischen Masse im Durchschnitt viel höhere Cd-Gehalte auf als auf den pufferfähigeren Standorten im Stadtgebiet oder in der Nähe der Industrie.

Ein gleichartiger Zusammenhang zwischen Geologie und Elementgehalt in Nadel bzw. Blatt wurde außerdem auch bei **Kobalt** und **Nickel** festgestellt. Bemerkenswert waren die hohen Co-Gehalte der Pappel, die rund das Achtfache der Fichten- und Ahornwerte betrugen. Auch bei **Kadmium**, **Zink** und **Nickel** wies die Pappel ein Vielfaches der Elementgehalte von Ahorn oder Fichte auf. Eine selektive Akkumulation von Cobalt, Nickel und Kadmium durch die Pappel, wie sie für Zink bereits bekannt ist, wird angenommen. Im Vergleich mit Literaturdaten (WEISS 1999) waren die Ni-Gehalte der Fichtennadeln im Untersuchungsgebiet auffällig *niedrig*.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

In der Umgebung des Industriegeländes wurden erhöhte **Arsen**gehalte festgestellt, wobei sich die Zone erhöhter Werte vom Industriegelände aus in nordwest–südöstlicher Richtung erstreckte, wie dies in viel deutlicherer Ausprägung auch bei den Quecksilbergehalten beobachtet wurde. Der durchschnittliche As-Gehalt der Fichtenproben betrug rund das Doppelte der Konzentrationen, die an emittentenfernen Standorten (Steiermark) gemessen wurden (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998). Für eine Untermauerung des von WECKWERTH (2001) berichteten Zusammenhanges zwischen Schienenverkehr und As-Immissionen waren die vorliegenden Daten nicht ausreichend.

Die **Chrom**gehalte der Fichtennadeln waren rd. dreimal so hoch (Median) wie die in einer landesweiten Erhebung festgestellten Werte (LICK & DORFER 1998, Lick, pers. Mitt. 1998) und waren deutlich höher als solche emittentenferner Standorte Schwedens und Tschechiens (TICHY 1996). Erhöhte Chromgehalte (Fichte und Pappel) häuften sich auf und um das Industriegelände.

Die **Barium**konzentration in den Pflanzenproben wies, von einzelnen Extremwerten in der Nähe des Industriegebietes, aber auch an weiter abgelegenen Standorten abgesehen, kein ausgeprägtes räumliches Verteilungsmuster auf. Zusammen mit Antimon und Mangan gehörte Barium zu den wenigen Elementen, die in Fichtennadeln in wesentlich höherer Konzentration als in Pappelblättern vorlagen.

Gesteigerte **Vanadium**gehalte traten in der Nähe des Industriegeländes auf. Das (entgegen z. B. Fe, Hg oder Pb) Auftreten höherer Werte in südwestlicher Richtung lässt aber zusätzliche Quellen oder ein anderes Ausbreitungsverhalten vermuten.

Im dicht bebauten Stadtgebiet fanden sich erhöhte **Chlor**konzentrationen in den Pflanzenproben, ein Zusammenhang mit dem winterlichen Einsatz von chlorhältigen Auftausalzen liegt nahe. Eine **Fluor**belastung des Gebietes wurde nicht festgestellt: noch die höchsten Gehalte in Fichtennadeln lagen deutlich unter dem forstlichen Grenzwert.

3.10.3 Schadstoffgehalte in Relation zu Grenz-, Richt und Literaturwerten

Gesetzlich vorgeschriebene **Grenzwerte** für Blatt- bzw. Nadelgehalte von Waldbäumen existieren nur für einzelne Elemente. Daneben gibt es für die meisten Nährstoffe und einzelne Schadstoffe rechtlich nicht bindende **Richtwerte**, die sich entweder aus experimenteller Untersuchung oder aus vergleichenden Beobachtungen auf nationaler oder europäischer Ebene herleiten.

3.10.3.1 Grenzwerte der 2. Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen

Vom Bundesministerium wurden Höchstwerte für solche Nadelgehalte festgelegt, die als direkte oder indikative Kenngröße für die Immissionsbelastung verwendet werden können (BMLF 1984; siehe Tabelle 37). Häufige Grenzwertüberschreitungen finden sich bei Schwefel (jedoch nur im ersten Nadeljahrgang) und bei Kalium.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 37: Grenzwerte für Elementkonzentrationen in Fichtennadeln.

	S	F	Cl	N	P	K	Ca	Mg
	als Indikator für gasförmige Immissionen				als Indikator für Staubimmission			
	[% TS]	[mg %]	[% TS]	[% TS]	[% TS]	[% TS]	[% TS]	[% TS]
Grenzwert 1. Njg.	0.11	0.8	0.1	2.2	0.3	0.85	0.9	0.2
Überschreitungen [% aller Standorte]	66.6	0.0	4.3	1.7	0.0	22.2	5.1	0.0
Grenzwert 2. Njg.	0.14	1	0.1	-	-	-	-	-
Überschreitungen [% aller Standorte]	4.3	-	3.4	-	-	-	-	-

(laut BMLF 1984, S...Gesamtschwefel, TS...Trockensubstanz)

Eine im Zusammenhang mit den „Neuartigen Waldschäden“ an geschädigten Bäumen beschriebene Kombination von optimal bis hohen Schwefelkonzentrationen mit niedrigen Magnesiumgehalten (STEFAN et al. 1997) wurde nicht beobachtet.

Wegen des Mangels an weiteren verbindlichen Grenzwerten sind nachfolgend Vergleichswerte angeführt, die zwar nicht direkt auf das untersuchte Pflanzenmaterial übertragbar sind, aber doch als Orientierung dienen können.

3.10.3.2 Grenzwerte der Futtermittelverordnung

In der Futtermittelverordnung (BMLFUW 2000) werden für einzelne Schwermetalle höchstzulässige Konzentrationen in Futtermitteln festgesetzt (siehe Tabelle 38). Bei mehreren unterschiedlichen Angaben wurden die Grenzwerte für pflanzliche Alleinfuttermittel für Pflanzenfresser ausgewählt. Der Vergleich mit den für Futtermittel geltenden Höchstwerten kann selbstverständlich nur als Orientierung dienen, da er weder die Akkumulation über mehrere trophische Niveaus des (Wald)ökosystems widerspiegelt, noch mögliche organismenspezifische Anreicherungs- und Wirkungstendenzen berücksichtigt. Die relativ häufige Überschreitung der Grenzwerte bei Quecksilber steht aber zumindest im Einklang mit der bereits in Vorstudien als bedenklich erkannten Quecksilberbelastung des Großraumes Linz.

Tabelle 38: Überschreitungen der Futtermittelgrenzwerte[35].

	As	Pb	Hg	Cd
Grenzwert [ppm]	2.27 (2.0)	5.68 (5.0)	0.11 (0.1)	1.14 (1.0)
Überschreitungen [%]				
Fichte 1. Njg.	0	1.7	1.7	0
Fichte 2. Njg.	0	9.4	8.5	0
Pappel	0	20.2	18.3	42.3
Ahorn	0	6.7	46.7	0

in Klammern: Originalwerte der Futtermittel-VO

[35] Anmerkung: Die Grenzwerte der Futtermittelverordnung wurden für einen Feuchteanteil von 12 % festgelegt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden diese Werte durch Multiplikation mit dem Faktor f = 100/88 auf die Trockensubstanz bezogen. Die Originalwerte der Futtermittel-VO sind in Klammern angeführt. Die stoffmengenbezogenen Einheiten der Futtermittel-VO [ppm] wurden als den massebezogenen Einheiten der Nadel-/Blattgehalte [mg kg^{-1}] annähernd vergleichbar angenommen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.10.3.3 Weitere Studien

WEISS (1999) gibt eine Literaturzusammenstellung von Elementgehalten von Fichte, Pappel- und Ahornarten, wobei den Angaben in der jeweiligen Studie gemäß zwischen ländlichen (emittentenfernen) und emittentennahen Standorten unterschieden wird. Landesweite Erhebungen, in denen auch emittentennahe Standorte enthalten sein *können*, werden als eigene Kategorie geführt. Die Gegenüberstellung mit den in dieser Studie ermittelten Werten zeigt, dass einige Elemente im Linzer Untersuchungsraum in deutlich höheren Konzentrationen als an ländlichen Standorten auftreten (obwohl sich das Linzer Probennahmeraster ja bereits deutlich über das dicht bebaute Stadtgebiet und die Industriezone hinaus erstreckte). Die vergleichende Bewertung ist bei den Fichtennadeln meist einfacher als bei Pappel und Ahorn, bei denen häufig nur spärliche Literaturdaten verfügbar sind. Unter den im Linzer Raum in einer oder mehreren Probenbaumarten vergleichsweise hoch konzentrierten Elementen sind vor allem **Eisen**, **Chrom**, **Blei**, **Arsen**, **Quecksilber**, **Barium** und **Vanadium** zu nennen (siehe Tabellen in Kapitel 3.1.2).

Im Vergleich zu Literaturangaben niedrige Nadel- und/oder Blattgehalte bei zumindest einer Probenbaumart wies der Raum Linz insbesondere bei **Mangan**, **Nickel**, und **Kobalt** auf (siehe Kapitel 3.1.2).

BALSBERG-PÅHLSSON (1989) ermittelte im Zuge einer Literaturrecherche Richtwerte, ab denen mit einer Beeinträchtigung physiologischer Parameter und des Ertrags von Waldbäumen gerechnet werden muss (siehe Tabelle 39). Bemerkenswert ist der hohe Prozentsatz an Pappelproben, die den Zink-Richtwert überschreiten. Hier wird die Problematik der Übertragung von Richtwerten auf Arten mit spezifischen Besonderheiten in der Elementaufnahme deutlich.

Tabelle 39: Richtwerte nach Balsberg-Påhlsson.

	Zn	**Cu**	**Pb**	**Cd**
[mg kg^{-1} TS]				
kein Effekt	< 100	10–15	< 15	< 2
nachteilige Auswirkungen	150–**200**	> 15–**20**	(> 20–**70**)	> 3–**10**
Überschreitungen [%]				
Fichte (1. Njg.)	0	0	0	0
Fichte (2. Njg.)	0	0	0	0
Pappel	46.2	0	1	0
Ahorn	0	0	0	0

3.10.4 Zuordnung der Pflanzengehalte zu anthropogenen und natürlichen Quellen

Bei der Mehrzahl der erhobenen Elemente waren markante räumliche Verteilungsmuster zu beobachten. Dabei bestanden folgende Zusammenhänge zwischen erhöhten Elementgehalten und Lage der Probenstandorte (siehe Tabelle 40):

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 40: Zusammenhänge zwischen erhöhten Elementgehalten und Lage der Probenstandorte.

erhöht	Lage
Vanadium, Magnesium, Mangan [1)], Chrom	VOEST-Betriebsgelände/Nachbarschaft
Eisen, Blei, Quecksilber, Zink	VOEST-Betriebsgelände/Nachbarschaft mit deutlicher Bevorzugung einer Ausbreitungsrichtung
Arsen	Chemie-Betriebsgelände/Nachbarschaft
Mangan, Kobalt, Nickel, Kadmium	geologischer Untergrund
(bei Pappel) Kupfer, evtl. Zink	Flussnähe (Donauauen, Traunmündung)
Nickel [1)]	Kürnberger Wald
Schwefel	stadtzugewandte Prallhänge, höhere Lagen

[1)] *nach Nivellierung der untergrundbedingten Konzentrationsunterschiede*

Aus der univariaten Betrachtung geht also eine lokal verstärkte Immission verschiedener Schwermetalle hervor. **Der Verteilungsschwerpunkt dieser Immissionen und die Quellspezifität zahlreicher Elemente belegen die Rolle der VOEST als bedeutender Emittentin im Untersuchungsgebiet.**

Anders verhält sich die Situation bei solchen Schwermetallen, für die zwar in einem urbanen Ballungsgebiet verstärkte Immissionen zu erwarten wären, die aber keine ausgeprägten Verteilungsmuster (abseits der industriebedingten Einträge) erkennen ließen. Hierzu wären vor allem die Elemente mit Verkehrsbezug (Cu, Sb, Cl, in geringerem Ausmaß Cd, Pb und Zn) und die mit dem Hausbrand verteilten Emissionen (As, Cd, Zn, Pb) zu rechnen. Solche Gemeinsamkeiten wurden durch die Anwendung multivariater Verfahren untersucht (siehe Kapitel 3.7.3).

Die **multivariate Analyse** wurde im vorliegenden Fall dadurch erschwert, dass sich die verfügbaren Proben zu etwa gleichen Teilen auf zwei verschiedene Indikatorbaumarten aufteilten.

Grundsätzlich unterschieden sich Fichte und Pappel stark in den Absolutgehalten der untersuchten Schwermetalle. Bezogen auf die Trockenmasse erreichten beinahe alle Elemente höhere Konzentrationen in Pappelblättern als in Fichtennadeln. Ausnahmen hiervon bildeten Mangan, Antimon und Barium – bei letzterem Element erreichte der Median der ½-jährigen Fichtennadeln das 2.5-fache des entsprechenden Pappelwertes. Das mag damit zusammenhängen, dass sich viele der Fichtenstandorte auf Schiefer bzw. feldspatreichem Untergrund befanden. Solche Untergründe weisen oft hohe Bariumgehalte auf. Zudem steigt die Ba-Verfügbarkeit mit dem Säuregrad der Bodenlösung an, und ein Großteil der Nadelproben stammte von Standorten mit geringer Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Zum Ausgleich dieses artspezifischen Akkumulationsverhaltens wurden zwei Ansätze gewählt. Einerseits wurden die Elemente mit der ausgeprägtesten Artabhängigkeit nicht mitanalysiert, alternativ dazu wurden die Elementgehalte anhand ihrer für das Untersuchungsgebiet typischen Hintergrundgehalte standardisiert. Folgende Einflussfaktoren auf die festgestellten Gehalte konnten anhand ihrer bestimmenden Elemente und ihrer räumlichen Gehaltsverteilung identifiziert werden:

- Ein **geologischer Faktor** mit hohen Ladungen von Mangan, Kadmium und Kobalt. Der Erklärungsanteil dieses Faktors war für die Fichtenwerte naturgemäß höher, da das Verbreitungsgebiet der Fichte im Untersuchungsgebiet eine höhere geologische Vielfalt aufweist. Dementsprechend groß war der Bereich des vom Untergrundgestein her zu erwartenden Boden-pH-Wertes und der davon stark abhängigen Verfügbarkeit der oben genannten Elemente.
- Ein räumlich **ausgedehnter Industriefaktor**, gekennzeichnet durch Blei, Eisen und Quecksilber. Die Assoziation von Quecksilber mit Eisen und Blei überrascht, weil Eisen und Blei für sich genommen eine deutlich kürzere Ausbreitung aufwiesen als Quecksilber, d. h. die Pflanzengehalte von Fe und Pb nahmen mit der Entfernung vom Industriegelände rasch ab.
- Ein räumlich **kürzer reichender Industriefaktor**, der besonders die Gehalte von Chrom, Vanadium und Arsen bestimmte.
- Ein „**Verkehrsfaktor**“, der repräsentativ für die Werte von Antimon, Kupfer und Chlor in den Fichtennadeln war. Für diese Zuordnung sprach nicht nur die Quellspezifität der genannten Elemente (Bremsabrieb, Dieselkraftstoff, Auftausalze), sondern auch das Auftreten besonders hoher Faktorwerte an „einschlägigen“ Standorten (Parkplätze, Zufahrten öffentl. Gebäude etc.). Bei einer separaten Betrachtung der Pappelwerte wurde kein vergleichbarer Faktor gefunden. Ein wesentlicher Grund dafür dürfte die Lage der Standorte sein: innerhalb des dicht besiedelten Stadtgebietes liegen kaum Pappelproben vor. Deren räumlicher Schwerpunkt befand sich auf dem Industrieareal und östlich davon.

3.10.5 Auffällige Einzelstandorte

Bei der Auswertung der Nährstoff- und Schwermetallgehalte wurden in einzelnen Proben gleich mehrere stark erhöhte Werte festgestellt. Der Großteil dieser Proben stammte von Standorten nahe des Industrieareals. Wenige Standorte befanden sich aber auch in Gegenden, in denen ansonsten wesentlich niedrigere Konzentrationen der betreffenden Elemente festgestellt wurden. An diesen Standorten sind lokal begrenzte Einflüsse anzunehmen. Es ist zu vermuten, dass bei weiterführenden Untersuchungen dieser Standorte einzelne lokale Emissionsquellen festzustellen wären. Die betroffenen Standorte sind Kapitel 3.6 zu entnehmen. Dort finden sich auch Angaben zu möglichen Ursachen für die auffälligen Elementgehalte, soweit diese bereits aus den Probennahmeprotokollen vermutet werden konnten. Bei dieser Gelegenheit erwies sich einmal mehr die Notwendigkeit einer ausführlichen Dokumentation der Probenwerbung, einschließlich Lageskizze und Notizen zu allfälligen Standortbesonderheiten.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

4 KURZZUSAMMENFASSUNG

1. **Alle drei Baumarten wiesen zum Zeitpunkt der Studie Nährstoffgehalte auf, die über Richtwerten ausreichender Versorgung liegen.** Vor allem die Gehalte von Stickstoff (N) und Eisen (Fe), bei der Fichte auch Schwefel (S), in den Nadel- bzw. Blattproben (= Pflanzengehalte) lagen deutlich über den Werten von vergleichbaren Hintergrundwaldgebieten.
2. **Der Grenzwert für den Nadelschwefelgehalt wurde an zwei Dritteln der Standorte überschritten.** Diese Überschreitungen (gem. 2. VO gegen forstschädliche Luftverunreinigungen) wurden allerdings nur im ersten Nadeljahrgang (Fichte) festgestellt. Die Häufigkeit der Überschreitungen im zweiten Nadeljahrgang lag unter fünf Prozent. Ebenso selten traten Grenzwertüberschreitungen bei den Gehalten von Fluor (F), Chlor (Cl) und Stickstoff (N) als Indikatoren für die „klassischen" Schadgase auf.
3. **In Fichtennadeln reicherten sich Hg, Cd, Pb und V im Laufe des Beprobungszeitraumes signifikant an.** Der Nachweis gelang durch wiederholte Beprobung derselben Bäume in einem Abstand von rund sieben Wochen. Bei Blei und Quecksilber wurde diese Akkumulation vor der weiteren Auswertung rechnerisch kompensiert.
4. **Die Konzentration einzelner Schwermetalle hing stark vom Untergrund ab.** Die Fichtennadelgehalte von Cd, Co, Mn und Ni erreichten an saureren Standorten in größerer Entfernung vom Industriegelände viel höhere Durchschnittswerte als etwa in Industrienähe. Zwischen Gesamtgehalt des Elements im Boden und der Konzentration in den Blättern wurden keine oder lediglich schwache Zusammenhänge identifiziert, mit Ausnahme des Quecksilbergehaltes in Boden und Pappelblättern.
5. **Die Schwermetallanreicherung war baumspezifisch verschieden.** Besonders deutlich wurde die aus der Literatur bekannte Zinkanreicherung der Pappel, welche sich außerdem durch drastisch höhere Kadmium-, Kobalt- und Nickelgehalte im Vergleich zur Fichte und zum Ahorn auszeichnete. Solche Unterschiede wurden bei baumartenübergreifenden Gesamtauswertungen jedoch durch die Ermittlung eines gattungsspezifischen „urbanen Hintergrundniveaus" gehandhabt.
6. **Mehrere Schwermetallgehalte waren im Untersuchungsraum bei einzelnen oder allen Baumarten erhöht.** Das zeigt der Vergleich mit Literaturwerten für emittentenferne Standorte. Vor allem betrifft dies Eisen (Fe), Chrom (Cr), Vanadium (V), Blei (Pb), sowie – unter dem Vorbehalt spärlicher Vergleichsstudien – Arsen (As), Barium (Ba) und Quecksilber (Hg). Ausnahmen bildeten Mangan (Mn), Nickel (Ni) und Cobalt (Co), die im Vergleich mit Literaturdaten in verhältnismäßig schwachen Konzentrationen vorlagen.
7. **Die erhöhten Schwermetallgehalte in den Nadeln/Blättern waren auf unterschiedliche Quellen zurückzuführen.** Zu diesem Ergebnis führte die simultane statistische Auswertung der verschiedenen Schwermetalle (multivariate Analyse). Die Korrelation der unterschiedlichen Elemente und die gebietsweise Ausprägung eng korrelierter Schwermetallkombinationen wiesen v. a. auf einen industriellen Einfluss hin (Pb, Fe, Hg, Cr, V), daneben aber auch auf die Auswirkung von Verkehr und urbanem Ballungsraum (Sb, Cu, Cl, Zn, Ba). Sämtliche Standorte mit vielfach über dem urbanen Hintergrund liegenden Antimon-Gehalten lagen in unmittelbarer Straßennähe. Der Zusammenhang zwischen Antimongehalten und Kraftfahrzeugverkehr wurde auch durch eine Zusatzstudie experimentell belegt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

8. **Der Betrieb der integrierten Hüttenwerke trug maßgeblich zur örtlichen Schwermetallimmission bei.** Dafür spricht die charakteristische Häufung erhöhter Pflanzengehalte von Mg, Pb, Fe, Hg, V, Cr und Zn im bzw. nahe dem Betriebsgelände in Verbindung mit den produktionstypischen Stoffeinsätzen. Fe, Hg, Pb, Cr und V erreichen auf dem Industriegelände und in seiner Umgebung Werte, die ein Vielfaches über den urbanen Hintergrundwerten liegen. Die Zone erhöhter Quecksilbergehalte erstreckte sich ausgehend vom Industriegelände deutlich entlang der vorherrschenden Windrichtung.
9. **Im Untersuchungsgebiet befanden sich auffällige Einzelstandorte.** Solche Stellen hoben sich durch hohe Konzentrationen in den Nadeln/Blättern eines oder mehrerer Schwermetalle von den umgebenden Standorten ab. Die Ursachen hierfür sind in kleinräumig begrenzten Quellen zu suchen. Die betroffenen Standorte wurden für die Erhebung von Ursachen und allfällige Sanierungsmaßnahmen gesondert ausgewiesen.

.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

TEIL B: ORGANISCHE SCHADSTOFFE IN DEN NADELN AUSGESUCHTER STANDORTE

1 EINLEITUNG

Akkumulierende organische Schadstoffe sind mittlerweile selbst in entlegenen Regionen der Erde fernab jeglicher Anwendung oder Emission nachgewiesen, beispielsweise in der Arktis (DE MARCH et al. 1998) und an hoch gelegenen Alpenstandorten (WEISS et al. 2000). Neben der Anreicherung in der Umwelt und innerhalb von Nahrungsketten, vornehmlich in fetthaltigen Matrizen wie etwa der Muttermilch, sind verschiedene toxische Eigenschaften (etwa Nachweise von Kanzerogenität, Mutagenität, Teratogenität, Embryo- und Fetotoxizität, hormonelle und reproduktionstoxische Wirkungen, Immunotoxizität) bei Vertretern dieser Schadstoffe problematisch. Trotz spektakulärer Schadensfälle mit Massenvergiftungen waren es die offenbar werdenden chronischen Wirkungen einzelner persistenter organischer Schadstoffe und der ubiquitär hohe Level der Belastung, die Anlass für notwendige Maßnahmen zur Verringerung des Eintrags dieser Schadstoffe in die Umwelt gaben.

In der Folge wurden in einer Reihe von Staaten Anwendungs- und Produktionsverbote sowie emissionsmindernde Maßnahmen erlassen. Die globale Dimension des Problems und Belastungen durch grenzüberschreitenden Luftschadstofftransport erfordern jedoch international verbindliche Instrumente zur Lösung. Daher wurde unter der UN-ECE-Konvention zur „Long-Range Transboundary Air Pollution“ ein Protokoll zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) verabschiedet, das deren Verwendung bzw. Emission durch einen verbindlichen Vertrag verbietet oder reduziert. Im Frühjahr 2001 wurde unter der UNEP ein völkerrechtlich verbindlicher Vertrag zum weltweiten Bann (bzw. zur weitreichenden Emissionsminimierung) von zwölf langlebigen Umweltgiften beschlossen (Stockholm-Konvention zu POPs).

Insgesamt wurden in der vorliegenden Studie an einer Auswahl von 18 Standorten neben den Schwermetallen folgende organische Schadstoffe in den Fichtennadeln analysiert: Polychlorierte Dibenzo(para)dioxine und -furane (PCDD/F), polychlorierte Biphenyle (PCB), Pentachlorphenol (PCP) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Diese Schadstoffgruppen sind in den erwähnten internationalen Vertragswerken – mit Ausnahme von PCP, das diesbezüglich immer noch diskutiert wird – enthalten. PCDD/F und PAK werden ohne Verwendungszweck bei thermischen Prozessen bzw. Verbrennungsvorgängen von organischem Material (bei PCDD/F unter Beisein von Chlor) emittiert. PCB wurden für verschiedene technische Zwecke (z. B. Hydraulik- und Transformatoröle) hergestellt und sind mittlerweile in vielen Staaten verboten. Neben bestehenden Reservoirs sind auch – ähnlich zu den PCDD/F – Verbrennungsvorgänge in Anwesenheit von Chlor eine potenzielle PCB-Quelle. Das Pestizid PCP wurde mittlerweile in Österreich und vielen anderen Staaten verboten.

An sechs der 18 Standorte wurden zusätzlich einige leicht flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Dibromchlormethan, Bromoform), Trichloressigsäure (TCA) und Nitrophenole untersucht. Deren Ergebnisse wurden bereits publiziert (WEISS

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

et al. 2001), werden aber der Vollständigkeit halber und aus Übersichtsgründen hier noch einmal einbezogen. Diese organischen Schadstoffe werden aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihrem Verhalten in der Umwelt nicht zur oben erwähnten Gruppe der akkumulierenden oder persistenten organischen Schadstoffe gezählt. Sie weisen auch unterschiedliche toxikologische Eigenschaften auf[36]. Weiters wird ihr Auftreten in der Umwelt anderen Emissionsquellen zugeschrieben[37].

Die vorliegende Untersuchung stellt nicht die erste Untersuchung im Raum Linz zu den genannten organischen Schadstoffen dar. Es gibt etwa frühere Untersuchungen des Umweltbundesamtes zum Thema, wo allerdings ausschließlich der Boden Gegenstand der Betrachtungen war (WEISS et al. 1992, 1994). Die Untersuchung eines Bioindikators (Fichtennadeln) erlaubt eine Beurteilung der Exposition über die Vegetation.

[36] TCA und Nitrophenole sind etwa v. a. aufgrund ihrer hohen Pflanzentoxizität von Interesse. Bei Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen und Perchlorethylen besteht Verdacht auf Kanzerogenität. 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorkohlenstoff weisen eine besonders lange atmosphärische Lebensdauer auf, weshalb ihnen ein Beitrag am Abbau der stratosphärischen Ozonschicht zugeschrieben wird. Diese beiden Verbindungen fanden daher im Montreal-Protokoll Berücksichtigung. Ihr Einsatz wurde deshalb mittlerweile in zahlreichen Ländern (u. a. Österreich) drastisch eingeschränkt bzw. verboten.

[37] Die untersuchten leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe werden v. a. in Reinigungsprozessen (z. B. chemische Reinigung, Metallentfettung) eingesetzt, der Nachweis von TCA und Nitrophenolen wird v. a. luftchemischen Bildungsmechanismen aus Vorläufersubstanzen zugeschrieben (TCA aus einzelnen flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen, Nitrophenole aus Stickstoffoxiden, Monoaromaten und OH-Radikalen).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2 METHODIK

2.1 Standorte

Die Nadelgehalte organischer Schadstoffe wurden an 18 ausgewählten Standorten des Probennahmerasters erhoben (Abbildung 70). An sechs Standorten (graue Symbole) wurden zusätzlich flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), TCA und Nitrophenole analysiert.

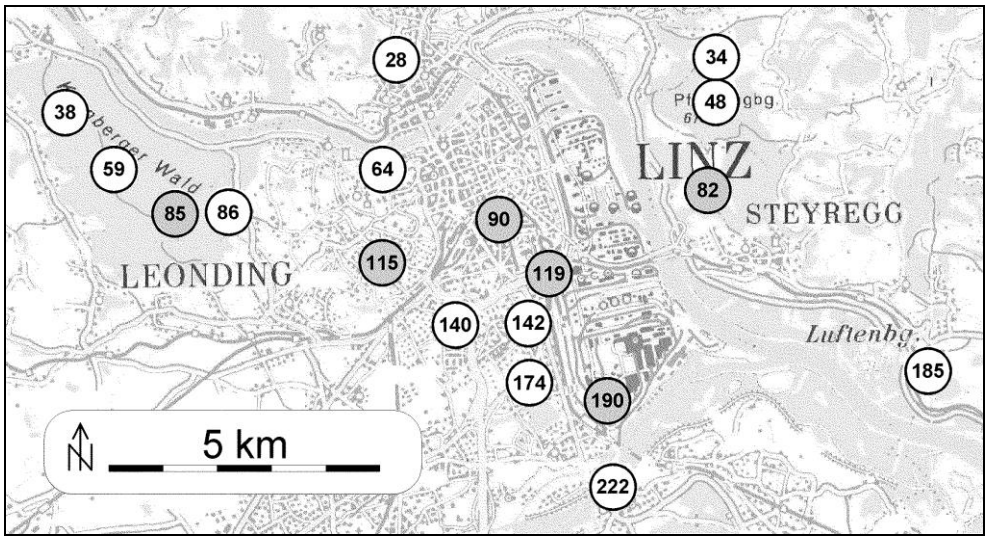


Abbildung 70: Lage der Probenstandorte.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

2.2 Analyse

An den ausgewählten Standorten wurden dieselben Fichten wie für die Schwermetallanalysen beprobt, allerdings wurden erheblich größere Mengen an Nadelmaterial geworben. Das Probenmaterial wurde bis zur weiteren Aufarbeitung in verschließbare Glasgefäße abgefüllt und bei –20 °C bzw. für die Nitrophenole und CKW bei –80 °C gelagert. Die weitere Probenaufbereitung entspricht den Angaben in WEISS 1998 und WEISS et al. 2001.

2.2.1 Polychlorierte Dibenzo(para)dioxine (PCDD) und Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

- Dotation der lyophilisierten Probe mit 17 $^{13}C_{12}$ markierten Dioxinen und Furanen (Surrogatstandards).
- Extraktion mit Toluol im Soxhlet über 20 Stunden.
- Der Extrakt wurde einer dreistufigen säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.
- Zugabe eines Injektionsstandards.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

- Qualitative und quantitative Bestimmung nach der Methode der Isotopenverdünnung mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung bei einer Auflösung von 8000–9000 über zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität.

2.2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Von den insgesamt 209 PCB-Kongeneren wurden jene Kongenere untersucht, die entweder durch ihre vergleichsweise hohen Umweltkonzentrationen für die Routineanalytik empfohlen werden (VDLUFA 1985), oder durch ihre räumliche Struktur dioxinähnlich wirken können. Zur letzteren Gruppe zählen die sog. koplanaren Kongenere, bei denen die beiden gegeneinander drehbaren Ringe in einer Ebene liegen können, weil sich kein (non-ortho-PCB) oder nur ein (mono-ortho-PCB) Chloratom an einer der Positionen 2, 6, 2' oder 6' (Abbildung 71) befindet.

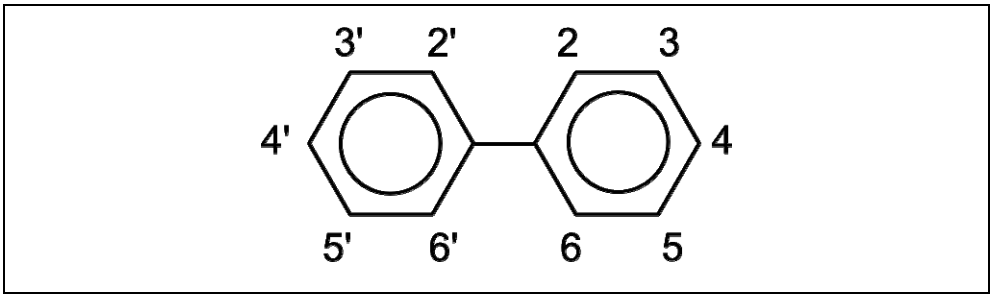


Abbildung 71: Strukturformel eines Biphenyls mit Nummerierung der möglichen Bindungsstellen für Chlorsubstitution.

Da die verschiedenen PCB-Kongenere sehr unterschiedliche Toxizitäten besitzen, wird wie bei den Dioxinen das Konzept der toxischen Äquivalente (*toxic equivalents*, TE) verwendet, um eine effektbezogene Beschreibung der PCB-Belastung zu ermöglichen. Hierzu werden die einzelnen Kongenere mit ihrem Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF…toxic equivalency factor) gewichtet und die erhaltenen TE (zum „Seveso-Dioxin“ 2,3,7,8-TCDD) summiert. Kongener Nr. 126 besitzt die höchste Toxizität für die drei untersuchten Organismengruppen (Tabelle 92 auf S. 335).

Dioxinähnliche PCB (PCB-TE)

(Kongenere Nr. 77, 81, 126, 196, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189 nach BALLSCHMITTER & ZELL 1980).

Dotation der lyophilisierten Probe mit zwölf $^{13}C_{12}$ markierten PCB (Surrogatstandards). Qualitative und quantitative Bestimmung nach der Methode der Isotopenverdünnung mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung.

VDLUFA-Kongenere (PCB 6)

(Kongenere Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180).

Extraktion der zerkleinerten und lyophilisierten Probe mit n-Hexan im Ultraschallbad. Qualitative und quantitative Bestimmung mittels Gaschromatographie und ECD-Detektor.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.2.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

- Qualitative und quantitative Bestimmung der lyophilisierten und mit zwei deuterierten Surrogaten dotierten Proben mittels Hochleistungsflüssigchromatographie und Fluoreszenzdetektion bzw. UV-Detektion. Dotation der lyophilisierten Probe mit 2 deuterierten Surrogates.
- Extraktion im Soxhlet über 8 Stunden mit n-Hexan.
- Einengung im Stickstoffstrom.
- Säulenreinigung und schonende Einengung.
- Zugabe eines Injektionsstandards.

Analysiert wurden folgende PAK:

Acenaphthylen (ANY), Acenaphthen (ANA), Fluoren (FLU), Phenanthren (PHEN), Anthracen (ANT), Fluoranthen (FLA), Pyren (PYR), Benz(a)anthrazen (BAA), Benz(a)pyren (BAP), Chrysen (CHRYS), Benz(e)pyren (BEP), Benzo(b)fluoranthen (BBF), Benzo(k)fluoranthen (BKF), Benzo(g,h,i)perylen (BGHIP), Dibenzo(a,h)anthracen (DBAHA), Indeno(1,2,3-c,d)pyren (IND), Coronen (COR).

2.2.4 Pentachlorphenol (PCP)

- Dotation der lyophilisierten Probe mit $^{13}C_6$-Pentachlorphenol.
- Extraktion im Soxhlet über 16–20 Stunden mit Aceton/n-Hexan (50/50 Vol%).
- Zweimalige Flüssig-Flüssig-Extraktion der organischen Phase mit 0,1 M NaOH.
- Ansäuerung der wässrigen Phase und 2-malige Extraktion mit n-Hexan.
- Extraktion der Hexanphase mit 0,1 M Kaliumkarbonatlösung.
- Veresterung mit Acetanhydrid.
- Extraktion mit n-Hexan.
- Säulenreinigung und schonende Einengung .
- Zugabe eines Injektionsstandards.

Qualitative und quantitative Analyse der lyophilisierten und mit $^{13}C_6$-Pentachlorphenol dotierten Proben mittels Gaschromatographie und massenselektivem Detektor.

Bestimmungsgrenze: 1 µg kg^{-1} Trockenmasse.

2.2.5 Nitrophenole

Nitrophenole wurden zwar im Rahmen eines anderen Projektes, aber im Zuge derselben Probennahme und an denselben Probebäumen der vorliegenden Studie analysiert. Die Methodik dazu ist in WEISS et al. (2001) beschrieben. Analysiert wurden folgende Nitrophenole im ersten Nadeljahrgang:

2-Nitrophenol, 3-Nitrophenol, 4-Nitrophenol, 2-Methyl-3-nitrophenol, 3-Methyl-2-nitrophenol, 3-Methyl-4-nitrophenol, 4-Methyl-2-nitrophenol, 5-Methyl-2-nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, 2,5-Dinitrophenol, 2,6-Dinitrophenol, 3,4-Dinitrophenol, 4-Methyl-2,6-dinitrophenol, 6-Methyl-2,4-dinitrophenol, 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol, Dinoseb (Butyl-4,6-dinitrophenol).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.2.6 Flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und Trichloressigsäure

Diese Substanzen wurden zwar im Rahmen eines anderen Projektes untersucht, die Proben stammen aber von sechs der auch in dieser Studie beprobten Bäume. Die Methodik dazu ist in WEISS et al. (2001) beschrieben. Analysiert wurden folgende Substanzen im ersten Nadeljahrgang:

Trichloressigsäure, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Dibromchlormethan, Bromoform.

2.3 Verteilungskarten der organischen Schadstoffgehalte

Folgende Parameter wurden in Kartenform dargestellt:

- Polychlorierte Dibenzo(para)dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)
  - Summe PCDD/F als Gesamtkonzentration und als Summe toxischer Äquivalente (für Mensch/Säugetiere: VAN DEN BERG et al. 1998).
- Polychlorierte Biphenyle
  - Summenkonzentration der PCB 6.
  - Summe PCB-TE als Gesamtkonzentration und als Summe toxischer Äquivalente (für Mensch/Säugetiere: VAN DEN BERG et al. 1998).
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
  - Summenkonzentration von 17 verschiedenen PAK (alle EPA-PAK mit Ausnahme des sehr flüchtigen Naphtalin, dazu Benzo(e)pyren und Coronen).
  - Benzo(a)pyren.
- Pentachlorphenol (PCP).

Tabelle 41 zeigt die Klassifizierung der Schadstoffgehalte für die Kartendarstellung.

Tabelle 41: Einteilung der Gehalte an organischen Schadstoffen ½-jähriger Fichtennadeln in Kategorien (M...Stichprobenmedian).

Bereich			Kategorie	Symbol
0 ≤	x	≤ 0.5 × M	I	
0.5 × M <	x	≤ M	II	
M <	x	≤ 1.5 × M	III	
1.5 × M <	x	≤ 2 × M	IV	
2 × M <	x	≤ 3 × M	V	
3 × M <	x	≤ 4 × M	VI	
4 × M <	x		VII	

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Anm.: Die Abkürzungen für die verschiedenen Schadstoffklassen sind im Abkürzungsverzeichnis zusammengefasst.

3.1 Übersicht über die Schadstoffgehalte

Tabelle 42 gibt einen Überblick über Schadstoffgehalte in ½-jährigen Fichtennadeln des Untersuchungsgebietes und, zum Vergleich, entlegener Waldstandorte Österreichs und Sloweniens. Der Vergleich mit den entlegenen Waldstandorten zeigt, dass bei allen untersuchten organischen Schadstoffen im Raum Linz um ein Vielfaches höhere Gehalte gemessen wurden.

Tabelle 42: Organische Schadstoffe in ½-jährigen Fichtennadeln des Untersuchungsgebietes und an entlegenen Waldstandorten Österreichs und Sloweniens.

	Einheit	**m**	**Median**	**s**	**Min**	**Max**	**n**	
∑ PCDD/F	[ng kg^{-1} TS]	49.46	45.42	19.07	21.16	90.62	17	
			8.5		*2.8*	*16.9*	*9*	a
	[ng ITEQ kg^{-1} TS]	0.75	0.74	0.38	0.28	1.72	17	
			0.10		*0.03*	*0.23*	*9*	a
	[ng $TE_{Säuger}$ kg^{-1} TS]	0.78	0.75	0.41	0.27	1.87	17	
			0.10		*0.03*	*0.23*	*9*	a
	[ng $TE_{Vögel}$ kg^{-1} TS]	1.98	1.93	1.11	0.47	4.99	17	
			0.29		*0.15*	*0.55*	*9*	a
∑ PCB 6	[µg kg^{-1} TS]	4.55	3.62	3.25	1.89	12.49	17	
			1.2		*0.2*	*2.0*	*9*	a
			0.2			*0.4*	*25*	b
∑ PCB-TE	[µg kg^{-1} TS]	1.82	1.29	1.15	0.78	4.16	18	
			0.230		*0.181*	*0.281*	*9*	a
	[ng $TE_{Säuger}$ kg^{-1} TS]	1.71	1.16	1.87	0.74	8.91	18	
			0.21		*0.19*	*0.27*	*9*	a
	[ng $TE_{Vögel}$ kg^{-1} TS]	9.61	7.12	7.22	3.9	30.37	18	
			1.44		*1.09*	*1.95*	*9*	a
∑ PCDD/F und PCB-TE	[ng $TE_{Säuger}$ kg^{-1} TS]	2.51	1.84	1.93	1.16	9.35	17	
			0.32		*0.21*	*0.44*	*9*	a
	[ng $TE_{Vögel}$ kg^{-1} TS]	11.82	10.00	7.16	4.87	31.96	17	
			1.81		*1.24*	*2.50*	*9*	a
∑ PAK	[µg kg^{-1} TS]	293.9	205.0	327.3	129.6	1579	18	
∑ EPA-PAK*	[µg kg^{-1} TS]	282.1	196.9	313.1	126.1	1511	18	
			19		*13*	*107*	*9*	a
			48		*28*	*412*	*25*	b
PCP	[µg kg^{-1} TS]	0.84	0.5	0.56	0.0	1.91	18	

** …ohne Naphthalin, m … Mittelwert, Min/Max …, s … Standardabweichung, n … Stichprobenumfang, (a) Österreich (Kärnten) und Slowenien (aus WEISS 2001), (b) Österreich (aus WEISS 1998); Erklärung der Akronyme im Abkürzungsverzeichnis*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 43: Organische Schadstoffe in 1½-jährigen Fichtennadeln des Untersuchungsgebietes.

	Einheit	m	Median	s	min	max	n
∑ PCDD/F	[ng kg^{-1} TS]	46.97	45.75	17.74	18.3	79.46	11
	[ng ITEQ kg^{-1} TS]	1.08	0.94	0.56	0.27	2.43	11
	[ng $TE_{Säuger}$ kg^{-1} TS]	1.13	1.01	0.57	0.29	2.54	11
	[ng $TE_{Vögel}$ kg^{-1} TS]	2.85	2.77	1.55	0.4	6.68	11
∑ PCB 6	[µg kg^{-1} TS]	8.55	6.62	3.18	4.71	13.43	11
∑ PCB-TE	[µg kg^{-1} TS]	0.97	1.01	0.27	0.64	1.42	11
	[ng $TE_{Säuger}$ kg^{-1} TS]	1.29	1.18	0.49	0.7	2.55	11
	[ng $TE_{Vögel}$ kg^{-1} TS]	10.67	7.86	6.21	5.26	22.24	11
∑ PCDD/F und PCB-TE	[ng $TE_{Säuger}$ kg^{-1} TS]	2.43	2.35	.82	1.31	4.10	11
	[ng $TE_{Vögel}$ kg^{-1} TS]	13.52	11.97	5.60	7.72	22.64	11
∑ PAK	[µg kg^{-1} TS]	241.7	159.9	255.1	98.36	998.6	11
∑ EPA-PAK	[µg kg^{-1} TS]	232.4	155.1	245.1	93.55	959.5	11
PCP	[µg kg^{-1} TS]	1.0	0.5	0.76	0.5	2.95	11

Die Schadstoffgehalte variierten zwischen den beiden Nadeljahrgängen, wobei die Richtung dieser Unterschiede von der Verbindungsklasse abhing (Abbildung 72). Bei PCDD/F, PCB-TE und EPA-PAK wurden im 2. Nadeljahrgang geringere Gehalte beobachtet. Höhere Gehalte im 2. Nadeljahrgang lagen für die aus den PCDD/F-Summe hervorgehenden toxischen Äquivalente und für die PCB 6 vor. Somit wurde im Raum Linz – ähnlich wie bei anderen Untersuchungen (u. a. FIEDLER et al. 1995, KÖHLER et al. 1995, RISS et al. 1993, WEISS 2000a) – eine Anreicherung dieser Substanzen vom 1. zum 2. Nadeljahrgang, wie sie den Modellvorstellungen und Ergebnissen von Experimenten und anderen Untersuchungen entsprechen würde (u. a. GAGGI & BACCI 1985, REISCHL et al. 1987, RISS et al. 1990, UMLAUF et al. 1994, WEISS 2001), nicht festgestellt. Die Ursachen für diese widersprüchlichen Ergebnisse sind unklar.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

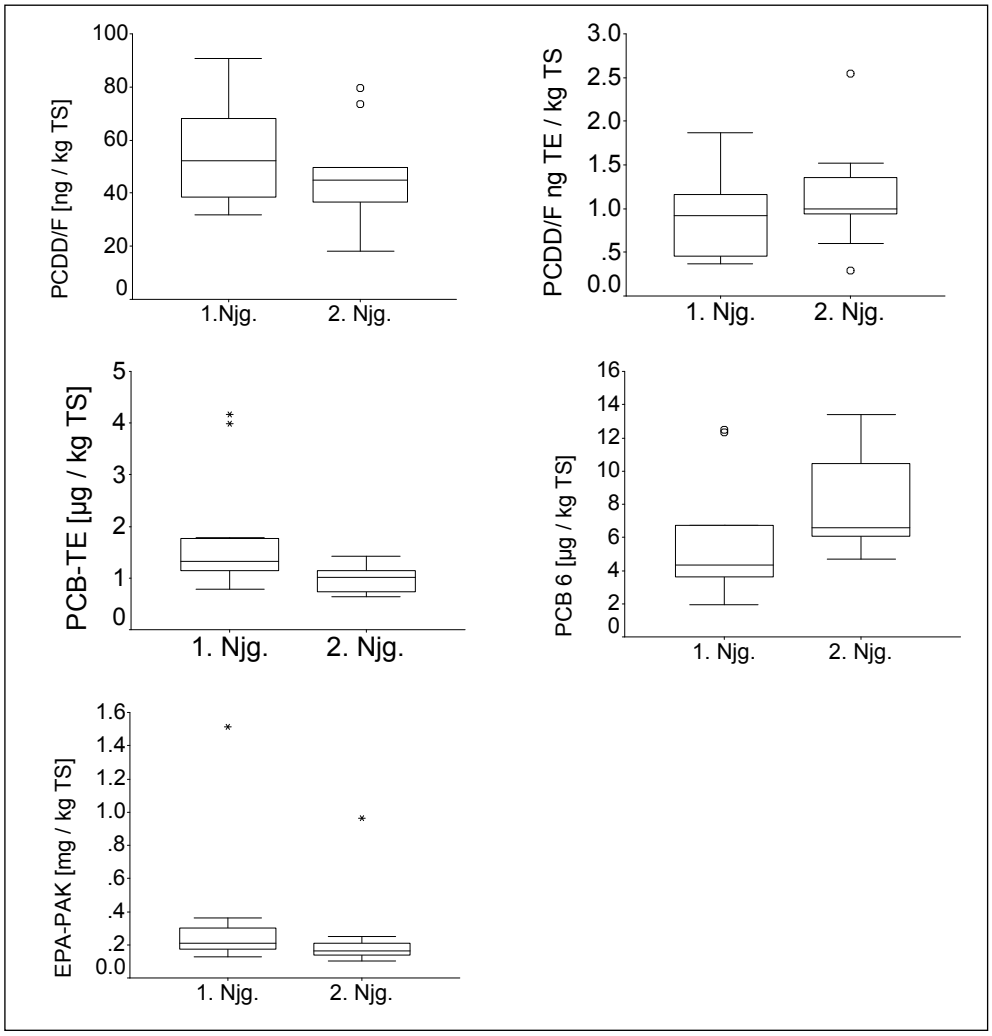


Abbildung 72: Vergleich der Konzentrationsbereiche organischer Schadstoffe im ersten und zweiten Nadeljahrgang. (TE…toxische Äquivalente für Mensch/Säugetiere).

3.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Anm.: Die Abkürzungen für die verschiedenen Schadstoffklassen sind im Abkürzungsverzeichnis zusammengefasst.

3.2.1 Nadelgehalte

Die PAK-Konzentrationen in Fichtennadeln des Untersuchungsgebietes sind aus den in Tabelle 44 und Tabelle 45 angeführten Stichprobenstatistiken ersichtlich. Insgesamt lagen die PAK-Gehalte des Untersuchungsgebietes weit über den Werten von Hintergrundgebieten. Die Summe von 15 jener 16 PAK, die von der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA als *priority pollutants* klassifiziert werden (Σ EPA-PAK) betrug das vier- bis zehnfache (Median) der Werte entlegener Waldstandorte Österreichs und Sloweniens (Tabelle 42).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 44: PAK-Gehalte im 1. Nadeljahrgang.

	m	s	Min	Perzentile					Max
				10	25	50	75	90	
ANY	46.3	104.6	n. n.	n.n.	n.n.	7.8	58.5	109.4	451.0
ANA	13.9	6.5	6.9	7.3	9.8	11.7	17.1	25.5	31.8
FLU	12.0	5.0	7.2	7.3	9.0	9.7	14.9	19.3	27.7
PHEN	43.1	19.3	23.1	23.5	29.7	35.1	54.1	72.8	99.0
ANT	3.3	3.1	1.4	1.5	2.1	2.4	3.4	5.3	15.4
FLA	50.6	46.4	23.1	25.5	31.0	41.8	51.3	71.7	231.7
PYR	32.8	45.6	10.1	10.6	15.3	17.6	38.2	58.8	210.4
BAA	13.8	17.4	5.2	6.6	7.6	8.1	13.3	24.6	82.1
CHRYS	27.7	29.0	7.5	9.8	14.6	19.8	32.7	48.3	137.8
BEP	9.4	11.7	n.n.	3.2	3.5	8.0	9.6	17.7	54.0
BBF	14.0	15.5	4.8	5.2	7.0	9.9	14.5	27.4	73.4
BKF	6.3	9.4	2.1	2.2	2.4	3.5	6.4	13.7	42.6
BAP	4.7	5.5	2.0	2.0	2.1	3.4	4.9	8.7	25.8
DBAHA	0.6	0.7	n.n.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	3.2
BGHIP	7.4	10.2	2.0	2.0	2.8	4.0	8.6	15.0	46.5
IND	5.8	6.8	2.2	2.5	2.9	4.1	5.6	9.6	32.2
COR	2.4	3.2	n.n.	n.n.	1.0	1.3	3.3	5.6	14.0
Σ PAK	**293.9**	**327.3**	**129.6**	**153.6**	**168.0**	**205.0**	**292.9**	**498.4**	**1578.9**
Σ EPA-PAK	**282.1**	**313.1**	**126.1**	**142.7**	**158.8**	**196.9**	**278.7**	**478.2**	**1510.8**

Einheit: µg kg^{-1} TS, m…Mittelwert, s…Standardabweichung, n.n.…nicht nachweisbar; Stichprobenumfang n = 18, Min/Max…Minimum/Maximum

Tabelle 45: PAK-Gehalte im 2. Nadeljahrgang.

	m	s	Min	Perzentile					Max
				10	**25**	**50**	**75**	**90**	
ANY	8.2	14.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	42.0	45.3
ANA	8.4	18.7	2.1	2.1	2.1	2.1	4.7	52.9	64.5
FLU	10.1	7.1	5.3	5.3	5.9	7.2	11.6	26.3	28.3
PHEN	54.7	48.8	28.7	28.8	29.9	33.5	48.5	171.0	190.1
ANT	3.1	3.3	0.6	0.6	1.3	1.7	5.0	10.5	11.4
FLA	47.3	61.0	16.2	17.2	21.8	32.3	35.2	192.0	229.9
PYR	35.5	45.9	10.2	10.8	17.5	19.9	29.3	145.4	171.5
BAA	7.8	13.6	1.1	1.1	1.1	3.5	8.6	40.4	47.5
CHRYS	30.7	32.4	7.4	8.7	16.9	22.5	27.9	106.8	126.5
BEP	8.0	10.3	3.5	3.5	3.5	3.5	9.7	32.6	37.8
BBF	11.0	16.3	3.2	3.3	4.3	6.4	8.7	49.7	59.8
BKF	4.2	7.3	1.0	1.0	1.2	1.8	3.1	21.6	26.1
BAP	4.2	7.7	0.3	0.4	1.2	2.3	2.8	22.7	27.3
DBAHA	0.6	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.2	1.4
BGHIP	2.3	4.5	0.7	0.7	0.7	0.7	1.8	13.1	15.9
IND	4.2	5.3	0.7	0.9	1.9	2.7	4.1	16.8	19.9
COR	1.3	0.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Σ PAK	**241.7**	**255.1**	**98.4**	**104.1**	**138.7**	**159.9**	**217.8**	**851.4**	**998.6**
Σ EPA-PAK	**232.4**	**245.1**	**93.5**	**99.3**	**133.9**	**155.1**	**213.0**	**817.5**	**959.5**

Einheit: µg kg^{-1} TS, m…Mittelwert, s…Standardabweichung; Stichprobenumfang n = 11, Min/Max…Minimum/Maximum

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.2.2 Verteilung im Untersuchungsgebiet

Aus Abbildung 74 sind die PAK-Gehalte des ersten Nadeljahrgangs ersichtlich, von denen auf auffällige Standorte und Besonderheiten im Verhältnis der einzelnen PAK geschlossen werden kann.

Die weitaus höchsten PAK-Summenkonzentrationen und BaP-Konzentrationen wurden bei beiden Nadeljahrgängen an Standort Nr. 119 gemessen (Abbildung 73, Abbildung 75). Dieser Standort befindet sich in rd. 100 m Abstand zum stark frequentierten Knoten VOEST der Mühlkreisautobahn. Er ist außerdem mit ca. 920 m Abstand der den Kokereibatterien der VOEST am nächsten gelegene Probennahmepunkt und befindet sich damit in der Nähe einer potenziellen PAK-Quelle. Der Standort zeigte bereits bei früheren Bodenuntersuchungen außergewöhnlich erhöhte PAK-Gehalte (WEISS et al. 1992). Auffällig war auch Standort Nr. 64 (Ecke Ritzbergerstraße/Lessingstraße), der in beiden Nadeljahrgängen die zweithöchsten PAK-Summen aufwies. Dieser Standort liegt weder in Industrienähe noch in der Nähe von Durchzugsrouten, jedoch nahe dem Stadtzentrum. Eine nähere Ursachenabklärung wäre angezeigt.

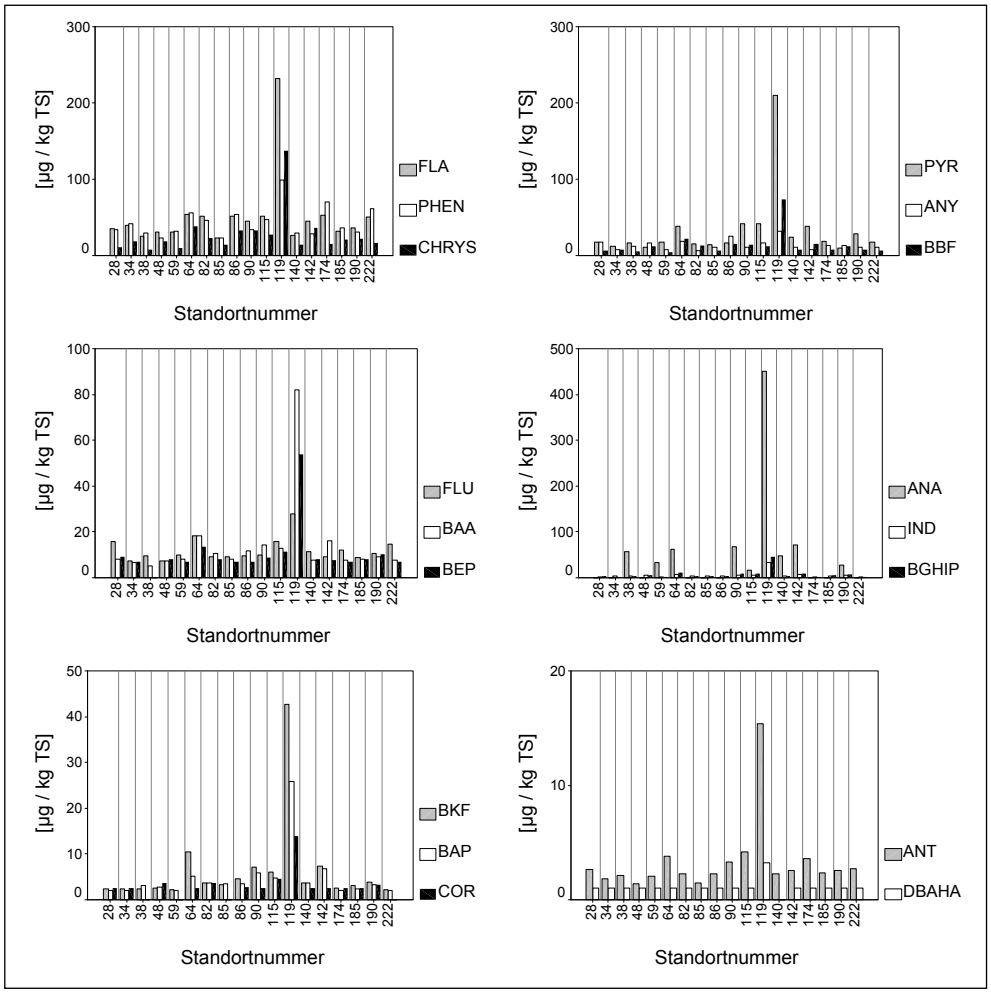


Abbildung 73: Standortunterschiede in den PAK-Gehalten ½-jähriger Fichtennadeln.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

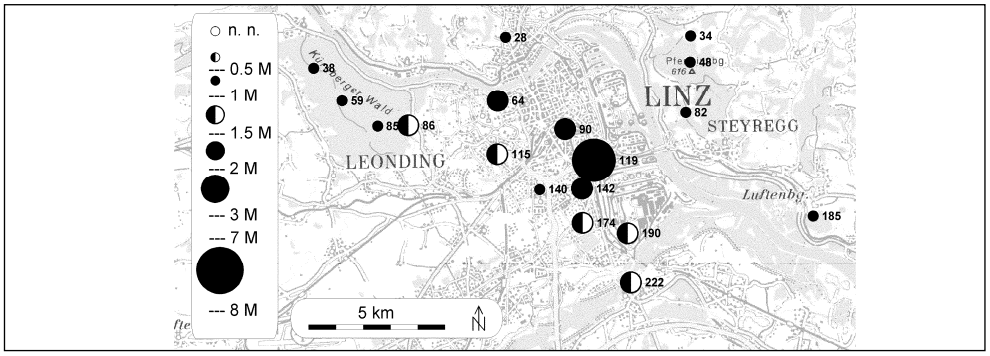


Abbildung 74: PAK-Gehalte in ½-jährigen Fichtennadeln. Dargestellt ist die Summe von 15 EPA-PAK (ohne Naphthalin). Symbole nach Vielfachen des Stichprobenmedians M.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

3.2.3 Jahrgangsunterschiede

Wie in Kapitel 3.1 schon für den Gesamt-PAK-Gehalt berichtet, bestanden auch bei den Konzentrationen der einzelnen PAK Unterschiede zwischen den Nadeljahrgängen: sämtliche PAK waren im ersten Nadeljahrgang höher konzentriert als im zweiten (siehe Abbildung 75). Bei acht[38] von 17 PAK ist dieser Jahrgangsunterschied signifikant ($p \leq 0.05$, $n = 11$; Wilcoxon-Test für gepaarte Stichproben).

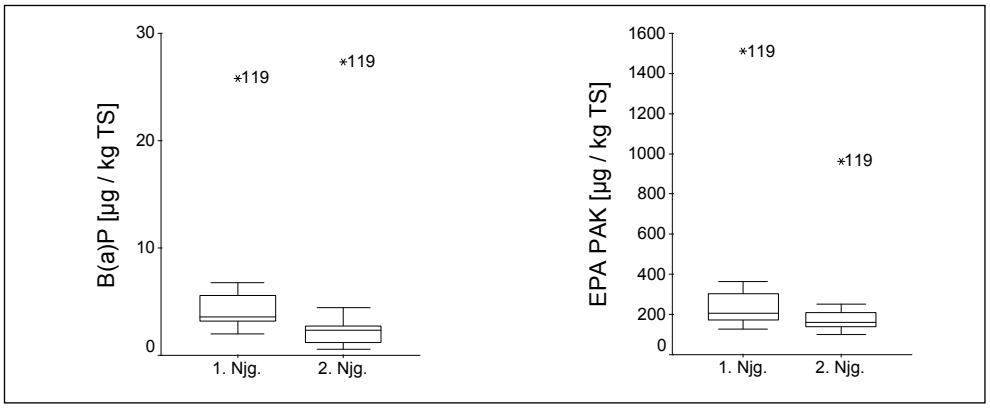


Abbildung 75: Konzentration von Benz(a)pyren und Gesamtkonzentration der EPA-PAK (ohne Naphthalin) in Fichtennadeln des ersten (1. Njg.) und zweiten (2. Njg) Nadeljahrgangs. Beide Größen zeigen signifikante Jahrgangsunterschiede (n = 11).

Um den Beitrag der Heizungsemissionen während der winterlichen Heizperiode zu untersuchen, wurden die PAK-Muster beider Nadeljahrgänge verglichen[39]. (Es sei daran erinnert, dass die PAK-Gehalte der älteren Nadeln deutlich, und oft statistisch signifikant, *niedriger* waren, s. oben). Abbildung 76 zeigt, welche PAK in den älteren Nadeln einen höheren Anteil am PAK-Gesamtgehalt stellten als in den jüngeren Nadeln. Besonders PHEN, CHRYS und DBAHA prägten das PAK-Muster der älteren, bereits einer Heizperiode ausgesetzten Nadeln stärker als jenes der

[38] BAA, BKF, BGHIP, IND, BBF, BAP, ANY, Summe PAK.

[39] Aus den mittleren PAK-Anteilen der elf Standorte, für die Messwerte beider Nadeljahrgänge vorlagen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

jüngeren Nadeln. ANY und BGHIP treten demgegenüber bei den älteren Nadeln in den Hintergrund.

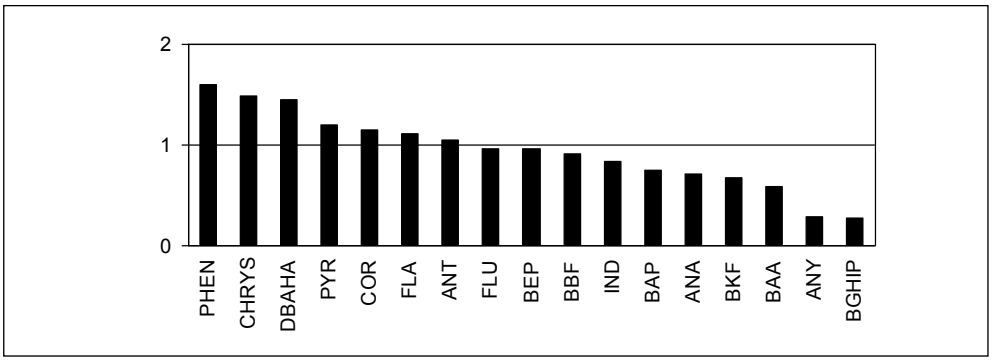


Abbildung 76: Verhältnis der Anteile am mittleren PAK-Muster (zweiter zu erstem Nadeljahrgang).

Die niedrigeren PAK-Konzentrationen der älteren Nadeln sind schon insofern bemerkenswert, als diese wesentlich länger den Einflüssen der Umgebungsluft unterlagen. Außerdem aber waren sie – im Unterschied zu den jüngeren Nadeln – bereits einer winterlichen Heizperiode ausgesetzt, von der eine wesentliche Erhöhung der PAK-Immissionen angenommen werden kann. In und nahe von Städten erreichen atmosphärische und pflanzliche PAK-Gehalte gerade im Winter Höchstwerte (Florenz: LODOVICI et al. 1994, Rom: MENICHINI et al. 1999, Paris: GARBAN et al. 2002, Tokio: NAKAJIMA et al. 1994).

Die Ursache für die niedrigeren PAK-Gehalte im zweiten Nadeljahrgang ist unklar. Die (unwahrscheinliche) Annahme sehr verschiedener Immissionssituationen in den Jahren 1995 und 1996 bietet keine Erklärung, da die Nadeln des 2. Njg. in jedem Fall der gleichen atmosphärischen PAK-Konzentration 1996 zuzüglich der Schadstofffracht des Vorjahres ausgesetzt waren. Es müssen also Jahrgangsunterschiede im Austauschverhalten (Adsorption, cuticuläre und stomatale Diffusion, Revolatilisierung) und im Stoffwechsel (Um-/Abbau, Verlagerung in der Pflanze) sowie letztlich auch ein Verlust durch die Erosion von Cuticulaschichten (siehe auch Kapitel 3.4.3), in Betracht gezogen werden, wie nachstehend erläutert.

Fichtennadeln des Vorjahres besitzen eine größere Nadeloberfläche (RIEDERER et al. 1988) und eine geringere spezifische Nadeloberfläche (Oberfläche pro Nadeltrockenmasse) als jene des jüngsten Nadeljahrganges, wenngleich der Unterschied der spez. Oberfläche gering ausfällt (Verhältnis etwa 1.11–1.22: HAGER & STERBA 1984, TEGISCHER et al. 2002). Das bedeutet, dass die pro Oberflächeneinheit aufgenommenen Substanzen bei den Nadeln des zweiten Jahrgangs einen geringeren Anteil an der Trockenmasse ausmachen. Bei den vorliegenden Untersuchungen hatten die 1½-jährigen Nadeln rd. 1.25-mal so viel Trockenmasse (100-Nadelgewicht) wie die jüngeren Nadeln. Der Einfluss jahrgangsweiser Unterschiede im Verhältnis von Nadeloberflächen und -massen kann jedoch ohne Kenntnis ersterer nicht abgeschätzt werden.

Mit dem Nadelalter kann sich der Oberflächenwachsgehalt ändern. Bei der Analyse von Nadeln aus industriefernen Waldstandorten wurde ein vergleichsweise geringerer Wachsgehalt älterer Nadeln beobachtet, wobei mechanische Abrasion der Wachsschicht als mögliche Ursache ins Treffen geführt wurde (WEISS 1998). Übereinstimmend damit führt SCHUCK (1976) eine nennenswerte Abnahme des Wachsgehaltes (rd. ein Fünftel) von erstem zu zweitem Nadeljahrgang hin an. Demgegenüber berichten GÜNTHARDT & WANNER (1982) höhere Wachsgehalte für 2-jährige

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

als für 1-jährige Nadeln, wobei die beprobten Bäume aber aus der alpinen Region (2030 m Seehöhe) stammten – im Unterschied zu den der vorliegenden Studie ähnlicheren Standorten von Schuck (Nähe München, 500–600 m). Gleichwohl vermuten auch GÜNTHARDT & WANNER (1982) eine Wachsverwitterung (über die Wintermonate). Eine größere Cuticulastärke bedingt einerseits einen längeren Diffusionspfad ins Nadelinnere, andererseits aber ein größeres Reservoir für lipophile Substanzen mit hohem K_{OW}. (Bei der Aufnahme von Schadstoffen über die Cuticula sind zwei Phasen zu unterscheiden, nämlich 1. der Übergang von der Atmosphäre in die Cuticula und 2. der Übergang von Cuticula ins Nadelinnere). Die Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen Kompartimenten hängt verständlicherweise von den Eigenschaften des Schadstoffes ab: Für manche Verbindungen tritt rasch eine Balance zwischen Umgebung und Nadelinnerem ein. Bei anderen Verbindungen findet zuerst eine Anreicherung in der Cuticula statt, die dann das eigentliche Schadstoffreservoir für die weitere Diffusion in das Nadelinnere darstellt. Umgekehrt muss aber auch die Wiederverflüchtigung aus der Cuticula in die Atmosphäre berücksichtigt werden. Die Verteilung zwischen Nadelinnerem und Wachsschicht kann – zumindest bei Kiefernadeln – zwischen den einzelnen PAK und zwischen Regionen beträchtlich variieren: WENZEL et al. (1997) berichten Konzentrationsverhältnisse (Wachs zu innerer Nadel) zwischen 0.12 (PHEN, urbanes Ballungszentrum Mendoza, Argentinien) und 4.75 (BAP, argentinischer Hintergrundstandort). Die in Deutschland gemessenen Verhältnisse sind einheitlicher und liegen für die Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe PHEN, ANT, FLA, PYR und BAP um 1.3, in allen Fällen war die PAK-Konzentration in der Wachsfraktion höher. Über Unterschiede in der Cuticuladicke oder im Wachsgehalt der verschiedenen Nadeljahrgänge ist in der vorliegenden Studie nichts bekannt, so dass dieser Erklärungsansatz nicht weiter untermauert werden kann.

Letztlich wäre noch die Möglichkeit eines verstärkten aktiven Ab- oder Umbaus der PAK im zweiten Nadeljahrgang in Betracht zu ziehen. Über Metabolismus oder Verlagerung von PAK in der intakten Pflanze ist weniger als z. B. über den PAK-Abbau im Boden bekannt; viele Untersuchungen beschäftigen sich mit der PAK-Metabolisierung in pflanzlicher Gewebekultur. Dennoch wurde bei krautigen Pflanzen eine Verlagerung aus den Blättern in andere Pflanzenteile festgestellt, und weitere Studien erbrachten Hinweise für den Abbau von BAP in Sojabohne und Petersilie (Übersicht in EDWARDS 1983). Beim Abbau von FLU in Gewebekulturen unterschiedlichen Ursprungs (Tomate, Salat, Weizen, Rose) entstanden Zwischenprodukte, die sich durch einen angelagerten Glukoserest auszeichneten (KOLB & HARMS 2000, zit. in HARVEY et al. 2002). Eine solche Übertragung von Glukoseresten zur Erleichterung des weiteren Abbaus ist Aufgabe des Entgiftungsenzyms Glucosyltransferase (GT).

In der vorliegenden Studie wurden für einzelne PAK signifikante negative Korrelationen zwischen Schadstoffgehalt und der Aktivität der Entgiftungsenzyme GT oder Glutathion-S-Transferase (GST) festgestellt (vgl. Teil C „Phytochelatine und enzymatische Reaktionen“). Ein teilweiser Abbau der betroffenen PAK in den Nadeln kann also nicht ausgeschlossen werden, dessen quantitative Bedeutung ist aber unsicher. Auch in den in dieser Studie angestellten Untersuchungen wies keines der untersuchten Isozyme ausgeprägte Jahrgangsunterschiede in der Aktivität auf, die als Erklärung für die Konzentrationsunterschiede der PAK zwischen den Nadeljahrgängen in Frage gekommen wären; bei einigen der sechs betrachteten Isozyme war die Aktivität in den älteren Nadeln sogar geringer.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.2.4 Musteranalysen und multivariate Untersuchungen

In beiden Nadeljahrgängen waren die Gehalte zahlreicher PAK miteinander hoch und signifikant korreliert (Tabelle 70 und Tabelle 71 ab S. 311). Daraus ist ableitbar, dass die PAK-Muster in den Nadeln der einzelnen Standorte eine gewisse Ähnlichkeit aufwiesen und bei höheren PAK-Gehalten eine breite Palette an PAK umfassten[40]. Trotz dieser grundsätzlichen Ähnlichkeiten wurden bei den nachfolgend beschriebenen multivariaten Analysen PAK-Musterunterschiede und Erklärungsansätze für deren Ursachen identifiziert.

Abbildung 77 zeigt für jeden Probenstandort die Anteile der einzelnen PAK am Gesamtgehalt. Ringanzahl und Fettlöslichkeit der Einzelsubstanzen nehmen in Abbildung 77 von oben nach unten und von der linken zur rechten Spalte zu, die Flüchtigkeit hingegen ab. Man erkennt, dass PHEN und FLA in der Regel die größten Anteile an der PAK-Summe ausmachen, an einigen Standorten aber vom ANY-Anteil noch weit überschritten werden. An anderen Standorten hingegen war ANY nicht einmal nachweisbar, so dass sich für diesen PAK die größten Standortunterschiede ergeben. Starke Kontraste zwischen den Standorten traten auch bei den COR-Anteilen auf, die aber durchgehend nur geringe Werte erreichten. Verhältnismäßig einheitlich sind demgegenüber die Anteile von ANT, FLA und BAA an den verschiedenen Standorten. Verfolgt man die Anteile der PAK an einem bestimmten Standort, dann lässt sich fallweise eine tendenzieller Zusammenhang des PAK-Anteils mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften des PAK (Ringanzahl, Flüchtigkeit, Löslichkeit in Oktanol: Tabelle 91 auf S. 334) beobachten. Standort 222 weist beispielsweise hohe Anteile (im Vergleich mit den restlichen Standorten) der wenigringigen, leichterflüchtigen PAK auf, während die schwereren PAK – relativ zu den anderen Standorten – weniger bedeutsam sind. Umgekehrt verhält es sich bei Standort 48 mit für das Untersuchungsgebiet hohen Anteilen der schweren und schwer flüchtigen PAK (mit Ausnahme des ebenfalls deutlich erhöhten ANA-Anteiles, siehe Abbildung 77).

[40] Standort Nr. 119 wurde mit seinen durchwegs extrem hohen PAK-Gehalten bei der Korrelationsanalyse nicht berücksichtigt, ebenso wie jene PAK, bei denen mindestens die Hälfte der Standorte Werte unter der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze aufwies. Solche Standorte wurden besonders im zweiten Nadeljahrgang beobachtet, der bei allen PAK niedrigere Gehalte als der erste Jahrgang aufwies. Nicht nachweisbar waren BEP und DBAHA an jeweils einem Standort, COR an vier Standorten und ANY an neun Standorten (allesamt erster Nadeljahrgang). Unter der Bestimmungsgrenze lagen die Werte von ANY (2. Njg: 9 Standorte), ANA (2. Njg.: 8), BAA (2. Njg.: 5), BEP (1. Njg.: 6, 2. Njg.: 8), BAP (2. Njg.:1), DBAHA (1. Njg.: 16, 2. Njg.:10), BGHIP (2. Njg.: 7), IND (2. Njg.: 1) und COR (1. Njg.: 7, 2. Njg.: 11).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

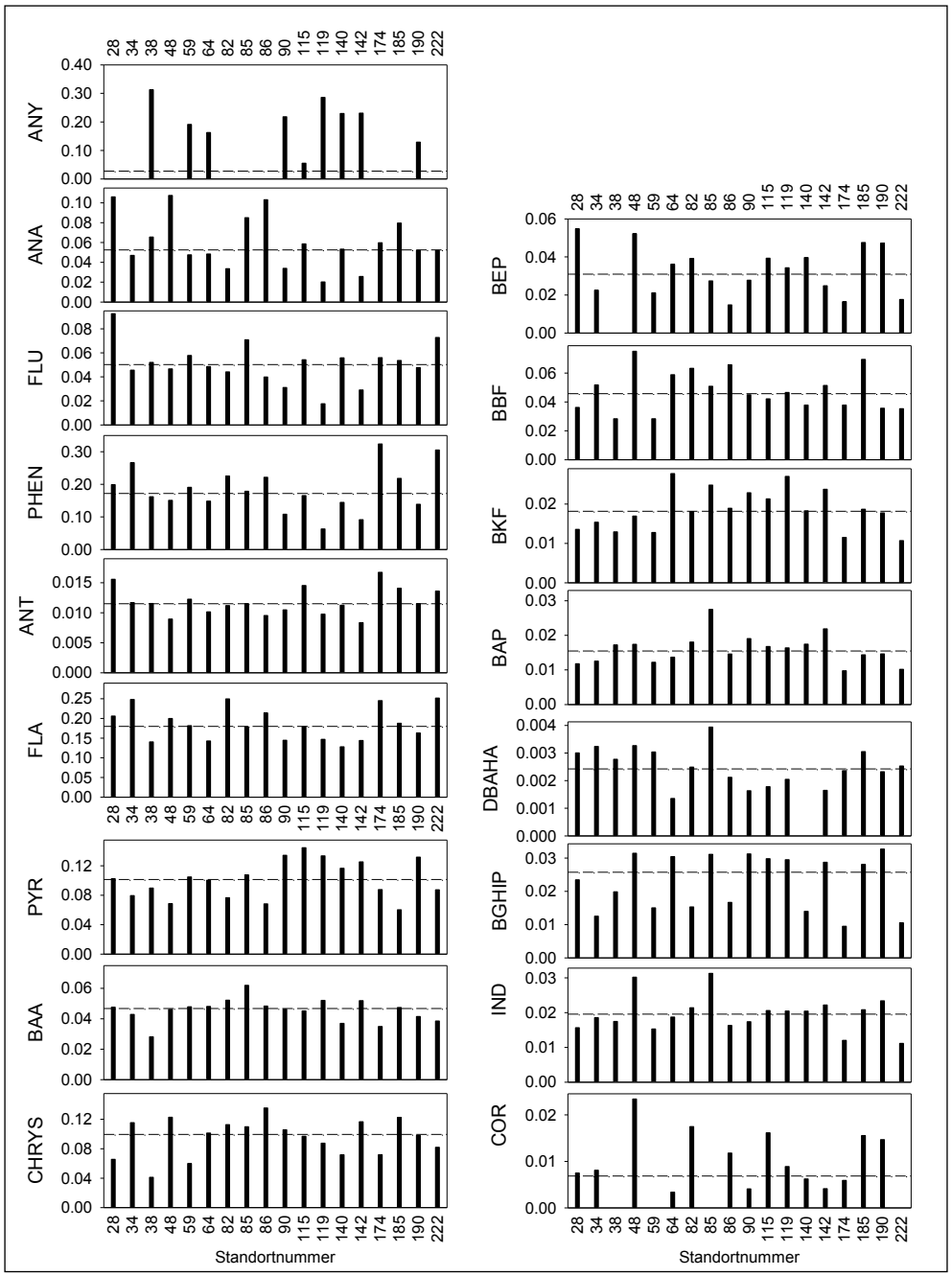


Abbildung 77: Standortspezifische Anteile einzelner PAK am Gesamt-PAK-Gehalt ½-jähriger Fichtennadeln. Der durchschnittliche Anteil (Median) ist strichliert eingetragen.

Aus anderen Studien (WEISS 1998, WEISS 2000b) ist das mittlere PAK-Muster von Fichtennadeln bekannt, die an entlegenen Waldstandorten ohne Einfluss von nahe gelegenen PAK-Quellen geworben wurden. Auffällig ist der viel höhere Anteil von ANY, ANA und (im Vergleich zu 1993) PHEN im Linzer Muster, verglichen mit den Hintergrundwaldgebieten (siehe Abbildung 78). Bei diesen Verbindungen handelt es sich um dreiringige PAK, wobei ANY und ANA überhaupt die höchsten Dampfdrücke der untersuchten Spezies aufweisen. In höheren Anteilen als in Hintergrundgebieten kamen auch BAA und BBF vor. Im Kontrast dazu waren v. a. FLA, PYR und auch FLU im Linzer Muster schwächer vertreten als an den Hintergrundstandorten. Für diese beobachteten Musterunterschiede sind grundsätzlich sowohl

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

unterschiedliche Quellspektren als auch Unterschiede in Ausbreitungs- und Depositionsverhalten sowie der Lebensdauer der einzelnen PAK zu überlegen. Die angesprochenen dreiringigen PAK werden vor allem in der Gasphase und nicht als Partikel transportiert, demgemäß sollte eine weiterräumige Ausbreitung als bei den schweren PAK auftreten. Derartiges wurde z. B. von BAKKER et al. (2000) und MEHARG et al. (1998) beobachtet. Tatsächlich aber machten gerade diese PAK an den entlegenen Standorten einen geringeren Anteil am PAK-Muster aus, als an Linzer Standorten mit nahe gelegenen Emittenten. Ein Grund hierfür könnte die Zersetzung der gasförmigen PAK in der Atmosphäre sein (SIMCIK et al. 1997, HALSALL et al. 2001). ISHAQ et al. (2003) wiesen über eine Entfernung von 6–26 km vom Stadtzentrum Stockholm eine Abnahme des Anteils dreiringiger PAK an der trockenen PAK-Deposition nach. Zu berücksichtigen ist auch, dass die leicht flüchtigen PAK leichter wieder in die Gasphase übertreten und weiterverlagert werden, als schwere partikelförmige PAK, die, einmal deponiert, bevorzugt in der Vegetation verbleiben (FRANZARING & VAN DER EERDEN 2000). Insofern könnte die Wiederverflüchtigung aus den Nadeln den Anteil der betreffenden PAK am Gesamtgehalt in den abgelegenen Waldgebieten mindern, während sie angesichts der viel höheren Werte im Untersuchungsgebiet (Tabelle 42) möglicherweise durch laufende Neueinträge wettgemacht wird.

Letztlich sind auch Unterschiede in der Stabilität einmal deponierter PAK zu berücksichtigen: WILD et al. (2005) wiesen bspw. in Laborversuchen nach, dass PHEN in Fichtennadeln um ein Vielfaches schneller durch UV-Strahlung zersetzt wird als ANT und FLA (in Übereinstimmung mit den dort zitierten Untersuchungen von NJU et al. 2003, 2004).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

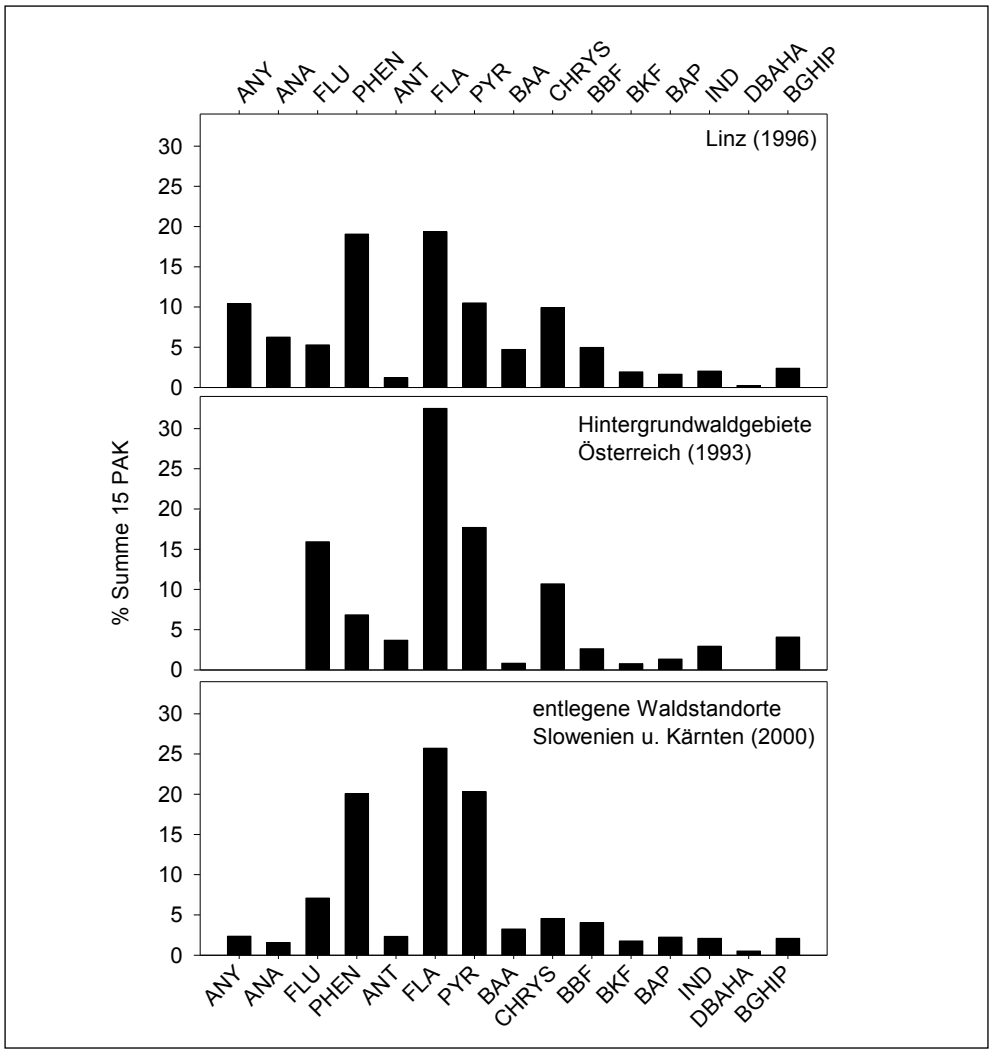


Abbildung 78: Mittlere PAK-Muster ½-jähriger Fichtennadeln des Untersuchungsgebietes (oben), von österreichischen Hintergrund-Waldstandorten (Mitte) und entlegenen Waldstandorten Sloweniens und Kärntens[41] (unten). Das Jahr der Probennahme ist in Klammern vermerkt.

Um Einflussfaktoren für die unterschiedlichen PAK-Gehalte bzw. -Muster zu entdecken, wurden in einem nächsten Schritt Faktoranalysen durchgeführt. Dabei wurden nicht nur solche Variablen (PAK) miteinbezogen, die durch Logarithmierung in eine Normalverteilung überführbar waren, sondern von den übrigen auch jene, bei denen nach Sichtung von zugehörigem Boxplot und Histogramm jedenfalls keine Verzerrung der Korrelationen durch Extremwerte oder mehrgipfelige Verteilungen zu befürchten war[42].

[41] Von den Ergebnissen dieser Untersuchung (WEISS 2001) wurden nur solche Standorte herangezogen, bei denen die Mehrzahl der PAK-Werte über der Nachweisgrenze lag.

[42] Anhand dieser Kriterien waren für den ersten Nadeljahrgang lediglich BEP, DBAHA und COR auszuschließen. Die Faktoranalyse wurde ausschließlich mit den logarithmierten Konzentrationen durchgeführt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Aufgrund methodeneigener Vorgaben[43] wurden letztendlich die zwölf in Tabelle 46 angeführten PAK in die Berechnung der Faktoren einbezogen.

Bei der Faktoranalyse der PAK-Konzentrationen stellte sich heraus, dass sich die Variation der Einzelverbindungen in der Nadel zum größten Teil durch nur drei repräsentative Faktoren erklären lässt (Tabelle 46). Die ersten beiden dieser Faktoren stehen in sehr engem Zusammenhang mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der PAK, und zwar mit Molekülgröße (Ringanzahl), Dampfdruck (log P_S) und Polarität (log K_{OW}) (Abbildung 80). Tabelle 46 und Abbildung 79 geben auch Auskunft, welche PAK durch welche Einflussfaktoren repräsentiert wurden.

Man erkennt, dass Faktor 1 vor allem die Nadelgehalte von IND, BAP, BGHIP und BAA repräsentiert (siehe Abbildung 79) und besonders hohe Werte an solchen Standorten erreichte, die sich a) in der Nähe des Industriegeländes (Standorte 142, 190), bzw. im dicht bebauten Gebiet und gleichzeitig in der Nähe von Straßen mit höherem Verkehrsaufkommen (Standort 64: Schule, Standort 115: Wohnhausanlagen, Standort 90: Parkplatz, frequentierte Straße) befanden (siehe Abbildung 81). Die Nähe zu stärker befahrenen Straßen trifft auch für den industrienahen Standort 142 (beim Berufsschulzentrum) zu. Diesen Faktor dominieren schwererflüchtige PAK mit hoher Ringzahl und geringem Dampfdruck (IND, BAP, BGHIP; vgl. Tabelle 91 auf S. 334). Von diesen vier PAK ist jedoch nur der BAA-Anteil am PAK-Muster im Vergleich zu Hintergrundstandorten markant erhöht (siehe Abbildung 78).

Faktor 2 ist charakterisiert durch FLA und PHEN mit drei bzw. vier Ringen und vergleichsweise hoher Flüchtigkeit (Dampfdruck). Die Werte dieses Faktors nehmen zu den Randlagen hin zu, diese Tendenz setzt sich allerdings nicht ins Innere des geschlossenen Waldgebietes „Kürnberger Wald“ fort (Abbildung 82).

Die beiden Faktoren unterschieden sich somit in Hinsicht auf die jeweils repräsentierten PAK und auf die räumliche Verbreitung hoher Faktorwerte (hoher Gehalte der repräsentierten PAK). Diese Beobachtung steht im Einklang mit der durch zahlreiche Studien belegten wechselnden Ausbreitungsdistanz verschiedener PAK, die durch deren physikalisch-chemische Eigenschaften bestimmt wird. So zeigten BAKKER et al. (2000), dass die PAK-Profile von Pflanzenproben (*Plantago major*) sich in 3.5 km Abstand von einer Ölraffinerie deutlich zugunsten der Anteile leichter PAK verschoben hatten. Mit der Rauchwolke eines Großbrandes breiteten sich leichte PAK mit niedrigem K_{OW} über weitere Entfernungen aus, sodass die pflanzliche Konzentration solcher PAK auch in 4.5 km Distanz noch stark erhöht war, während die Deposition partikulärer PAK bereits näher zum Brandherd erfolgte (MEHARG et al. 1998).

Der dritte Faktor trägt hohe Ladungen jener PAK (ANT, FLU, PYR), die im Linzer Muster schwächer als an Hintergrundstandorten ausgeprägt sind.

[43] Die Korrelationsmatrix der Gehalte der verbleibenden 14 PAK (ohne BEP, DBAHA und COR) im 1. Nadeljahrgang war nach dem KMO-Kriterium (MSA = .566) nur schlecht für die Faktoranalyse geeignet (siehe Kapitel 2.3.8.1 im Teil A). Nach Sichtung von Korrelations- und inverser Korrelationsmatrix wurden ANA und BKF von der Faktoranalyse ausgenommen. Die Ausgangssituation für die Faktoranalyse mit nunmehr 12 PAK wurde dadurch deutlich verbessert (MSA = .647). Von der Analyse wurde außerdem der Probenstandort Nr. 119 (neben dem VOEST-Betriebsgelände) ausgenommen, an dem der größte Teil der PAK in beiden Nadeljahrgängen Extremkonzentrationen aufwies.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 46: Rotierte Faktorladungen der PAK-Gehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

PAK	Faktor		
	1	2	3
^{10}log IND	.961	–.018	–.085
^{10}log BAP	.946	.018	–.035
^{10}log BGHIP	.933	–.044	.120
^{10}log BAA	.839	.448	.073
^{10}log PYR	.757	.168	.506
^{10}log CHRYS	.751	.558	–.209
^{10}log BBF	.722	.563	–.304
^{10}log FLA	.241	.924	.136
^{10}log PHEN	–.208	.919	.279
^{10}log FLU	.141	.341	.814
^{10}log ANT	.353	.590	.655
^{10}log ANY	.183	.056	–.539

Die drei extrahierten Faktoren erklären gemeinsam 85.5 % der Gesamtvarianz in den Ausgangsdaten (n = 17 Standorte).

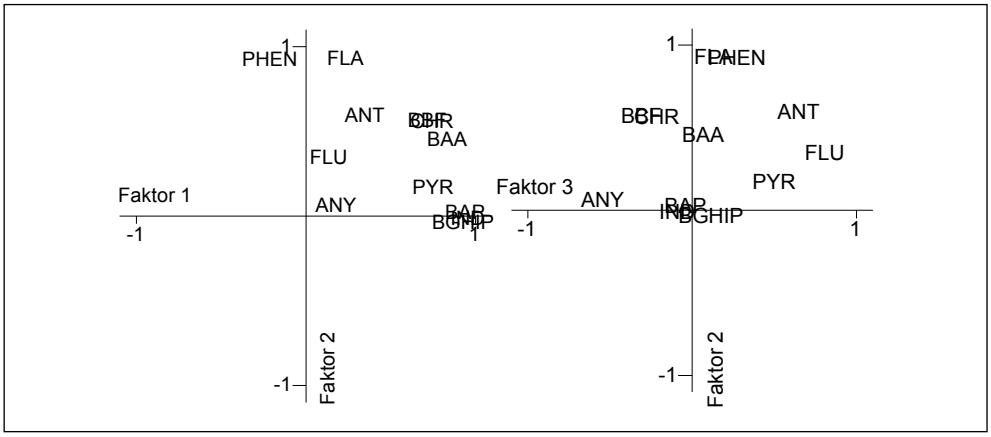


Abbildung 79: Rotierte Ladungsdiagramme für die PAK-Gehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

Den Zusammenhang zwischen Faktorladung und physikalisch-chemischen Eigenschaften unterstreicht Abbildung 80: die Ladung der PAK auf Faktor 1 war umso höher, je schwererflüchtig (= niedriger log P_S) und hydrophober (= hoher log K_{OW}) dieser PAK war.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

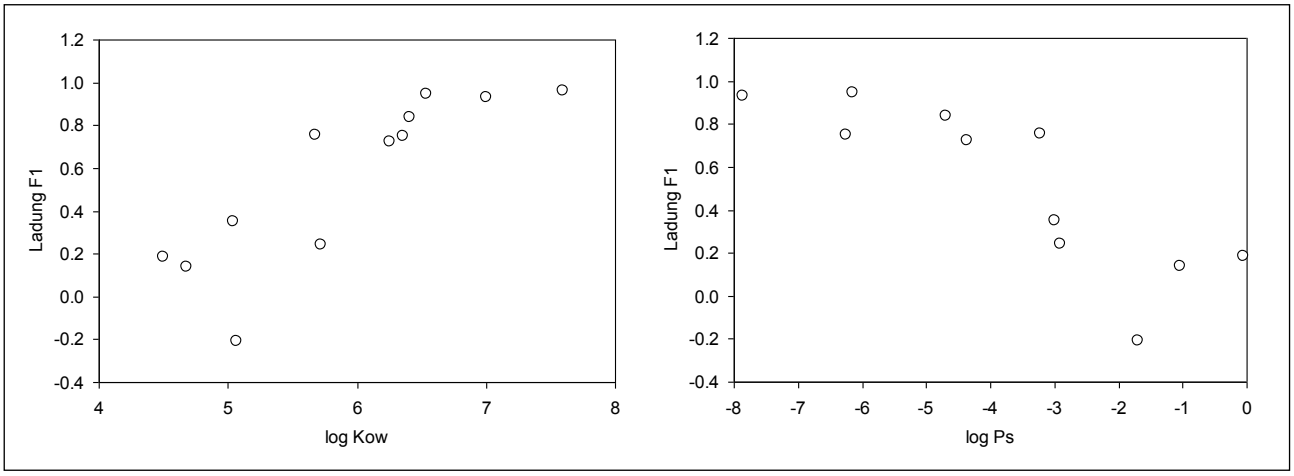


Abbildung 80: Zusammenhang zwischen Faktorladung (Faktor 1) der PAK und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften. P_S… Dampfdruck, K_{OW}…Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient.

Umgelegt auf die Verteilung der Faktorwerte (Abbildung 81, Abbildung 82) bedeutet das, dass zentrale Lagen (dicht bebautes Gebiet, Straßen- bzw. Industrienähe) höhere Konzentrationen von schwererflüchtigen, fettlöslicheren PAK in den ½-jährigen Nadeln aufwiesen. Solche PAK sind im Unterschied zu den flüchtigeren v. a. an Partikel gebunden (LEUENBERGER et al. 1988, GARDNER et al. 1995, NAKAJIMA et al. 1994, HOWSAM et al. 2000, ODABASI et al. 1999, WONG et al. 2004) und werden deshalb weniger weit von den Quellen wegverfrachtet. Eine ähnliche Anreicherung leichterflüchtiger (in diesem Fall niedriger chlorierter) Verbindungen wurde auch bei Betrachtung der Kongenermuster der PCB festgestellt (Abbildung 98, Abbildung 99 ab S. 214).

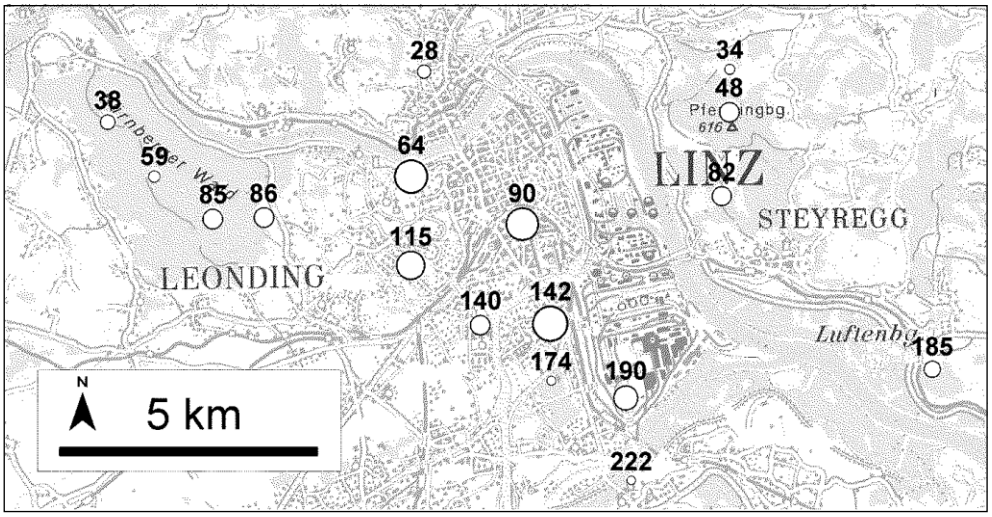


Abbildung 81: Werte des Faktors 1, der vor allem die schweren PAK repräsentiert (½-jährige Nadeln). Symboldurchmesser proportional zum Faktorwert, d. h. große Symbole bedeuten hohe Konzentrationen der repräsentierten PAK (die Zahlen geben die Standortnummern an).
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

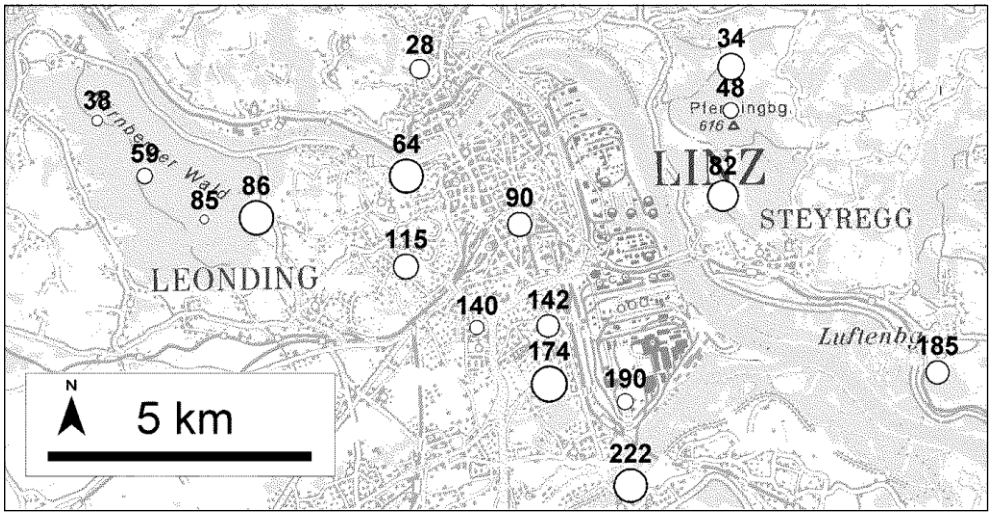


Abbildung 82: Werte des Faktors 2, der vor allem die leichten PAK repräsentiert (½-jährige Nadeln). Symboldurchmesser proportional zum Faktorwert, d. h. große Symbole bedeuten hohe Konzentrationen der repräsentierten PAK (die Zahlen geben die Standortnummern an).
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Die durch die Faktoranalyse verdeutlichten Unterschiede in der räumlichen Verbreitung der einzelnen PAK, die in Zusammenhang mit deren physikalisch-chemischen Eigenschaften standen, fanden sich auch in standörtlichen Unterschieden im PAK-Muster wieder.

Um dies zu untersuchen, wurden die Standorte mit Hilfe einer Clusteranalyse gruppiert[44]. Mit dem *single linkage*-Verfahren wurden die Standorte 28 und 85 (erster Nadeljahrgang), im zweiten Nadeljahrgang zusätzlich noch Standort 38 als „multivariate Ausreißer" mit stark abweichendem PAK-Muster identifiziert[45] (Abbildung 162, Abbildung 163 im Anhang ab S. 331). Im nächsten Schritt wurde das *Ward*-Verfahren herangezogen, um möglichst homogene Standortcluster zu bilden. Wie bei diesem Verfahren erforderlich, wurden Ausreißer nicht mitanalysiert, die Auswertung fand also ohne die Standorte Nr. 28 und 85 statt. (An dieser Stelle sei vorausgeschickt, dass Standort Nr. 85 auch durch seine hohen Werte für Nitrophenolsumme und TCA-Gehalt auffiel: Abbildung 123 auf S. 240)

Mit dem *Ward*-Verfahren wurden drei Cluster ermittelt. Die Cluster waren nicht gänzlich, aber für die Mehrzahl der PAK-Anteile homogen[46], wie die F-Werte in Tabelle 47 zeigen.

---

[44] Es wurden also die Anteile der Einzelsubstanzen an der PAK-Summe ohne DBAHA, nicht die Absolutkonzentrationen betrachtet. DBAHA zeigte an 17 von 18 Standorten identische Werte (unter der Bestimmungsgrenze).

[45] Auch bei Vernachlässigung der ANY-Anteile, die bei der Hälfte der Proben konstant = 0 waren, was bei der Clusteranalyse eine Nivellierung der Unterschiede zwischen den Objekten (Standorten) mit sich ziehen kann (BACKHAUS et al. 1996).

[46] Positive bzw. negative T-Werte bedeuten einen im Vergleich zum Gesamtmittel über- bzw. unterdurchschnittlichen Anteil des betreffenden PAK im Cluster. F-Werte > 1 bedeuten, dass die Streuung des PAK-Anteils im Cluster größer als in der Standortgesamtheit ist (= Verminderung der Clusterhomogenität).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 47: Merkmalsausprägung und Homogenität der PAK-Cluster für ½-jährige Nadeln.

PAK	Ringe	T-Werte			F-Werte		
		A	B	C	A	B	C
ANY	3	0.56	–0.96	0.28	0.5	0.0	1.4
ANA	3	–0.64	0.77	0.00	0.4	1.8	0.1
FLU	3	–0.69	–0.08	0.91	1.2	0.1	0.4
PHEN	3	–0.86	0.46	0.58	0.3	0.3	1.3
ANT	3	–0.36	–0.23	0.66	0.9	0.8	1.0
FLA	4	–0.72	0.78	0.09	0.1	0.4	1.7
PYR	4	1.02	–1.10	–0.12	0.3	0.1	0.2
BAA	4	0.48	0.46	–1.03	0.4	0.3	1.1
CHRYS	4	0.18	0.99	–1.21	0.1	0.1	0.4
BEP	5	0.34	0.37	–0.78	0.3	1.3	1.0
BBF	5	–0.12	1.15	–1.01	0.3	0.3	0.1
BKF	5	0.97	–0.15	–1.01	0.5	0.1	0.3
BAP	5	0.51	0.01	–0.62	0.8	0.5	1.3
BGHIP	6	0.94	–0.16	–0.97	0.0	0.9	0.2
IND	6	0.29	0.52	–0.86	0.2	1.4	0.7
COR	7	–0.03	0.92	–0.89	0.6	0.7	0.2

Fett markiert sind PAH, bei denen der entsprechende Cluster (A–C) inhomogen ist, (F-Wert > 1), die also für diesen Cluster nicht charakteristisch sind.

Abbildung 83 zeigt die Lage der drei ermittelten Standortcluster im Untersuchungsgebiet.

Cluster A, räumlich als „Stadtgebiet und Industrienähe“ abgrenzbar, wurde von den schwer flüchtigen, partikulär gebundenen PAK-Spezies dominiert (= hohe T-Werte dieser PAK in Tabelle 47). Dabei handelt es sich vor allem um BGHIP und BKF, dazu noch BAP, BAA und PYR. In den Anteilen von BGHIP und PYR unterscheidet sich die Standortgruppe auch am stärksten von den beiden anderen Clustern B und C (s. u.). Die leichterflüchtigen PAK, insbesondere mit nur drei Ringen, waren in dieser Lage am schwächsten im Muster vertreten – mit der auffälligen Ausnahme von Acenaphthylen (ANY), das gleichzeitig durch eine sehr ungleichmäßige Verteilung im Untersuchungsgebiet auffiel (Abbildung 77). Cluster A besaß nicht nur die höchsten PAK-Durchschnittsgehalte (Abbildung 85), sondern enthält auch jenen Standort 119 im Nahbereich der VOEST, der durch seine für das Untersuchungsgebiet extrem hohen PAK-Gehalte auffiel.

Cluster B nimmt Standorte in größerer Entfernung von Industrie/Stadtzentrum ein. Berücksichtigt man die beiden in Abbildung 83 mit „x“ markierten Standorte 28 und 85 mit zwar extrem abweichendem, aber doch dem Cluster B ähnlichstem PAK-Muster (Abbildung 162 auf S. 331) liegt dieses erweiterte Standortkollektiv an den der Stadt/Industrie zugewandten Anhöhen und/oder in der Abwindfahne der urban-industriellen Zusammenballung. Insgesamt liegen die zugehörigen Standorte höher als jene von Cluster A. Kennzeichnend für das PAK-Muster sind ANA, FLA, CHRYS, BBF und COR.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Cluster C schließlich zeigt eine eindeutige Verschiebung im PAK-Muster hin zu den leichten (und leicht flüchtigen) PAK mit drei Ringen, die sich vorwiegend in der Gasphase (nicht partikelgebunden) ausbreiten. Es handelt sich um zwei Standorte im Waldgebiet (Kürnberger Wald) sowie um die beiden Standorte 174 und 222 westlich bzw. südlich des Industriegeländes, wobei insbesondere bei Standort 174 die Abgrenzung vom Cluster A überrascht. Es handelt sich bei diesem Cluster jedoch auch um die heterogenste Standortgruppe (vgl. die zahlreichen F-Werte ≥ 1 in Tabelle 47 und Abbildung 162 auf S. 331). Cluster C erfährt wegen der vorherrschenden Windrichtung (WSW) und der Entfernung vermutlich die geringste atmosphärische Beeinflussung durch die PAK-Emissionen des Ballungsraumes.

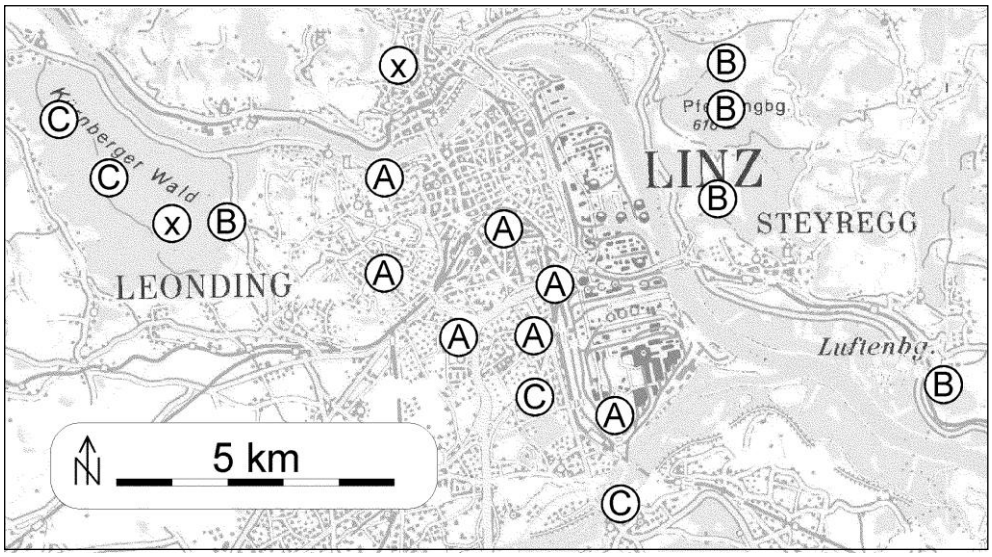


Abbildung 83: Aus dem PAK-Muster der ½-jährigen Nadeln gebildete Standortcluster (x…Ausreißerstandorte Nr. 28 und 85).
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Eine Diskriminanzanalyse[47] der gewählten Clusterlösung zeigte, dass die gefundenen Cluster A–C anhand ihres PAK-Musters deutlich voneinander zu trennen waren (siehe Abbildung 85). Die Anteile von BGHIP und PYR trugen am stärksten zur Trennung der Cluster bei (Diskriminanzfunktion 1 in Abbildung 84) und sorgten für die Separierung des zentral gelegenen Clusters A von den diesbezüglich ähnlicheren, randlich gelegenen Clustern B und C. Cluster A unterscheidet sich folglich vor allem durch hohe BGHIP- und PYR-Anteile im Muster von den randlicheren Standorten (vgl. T-Werte in Tabelle 47). Cluster B und C unterscheiden sich voneinander vor allem im (für die Diskriminanzfunktion 2 ausschlaggebenden) CHRYS-Anteil. Dieser PAK findet sich kaum im Muster der C-Standorte. Aus Abbildung 84 ist außerdem zu entnehmen, dass der „Ausreißerstandort" 85 (im Kürnberger Wald) der Diskriminanzanalyse zufolge am ehesten dem Cluster B zuzuordnen wäre, während Standort 28 nördlich der Donau dem Cluster C zufiele.

[47] Bei der Analyse wurden die Variablen zur Minimierung von Wilks Lambda schrittweise aufgenommen, wobei ein auf dem 0.05-Niveau signifikanter Beitrag zur Trennung Aufnahmebedingung war.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

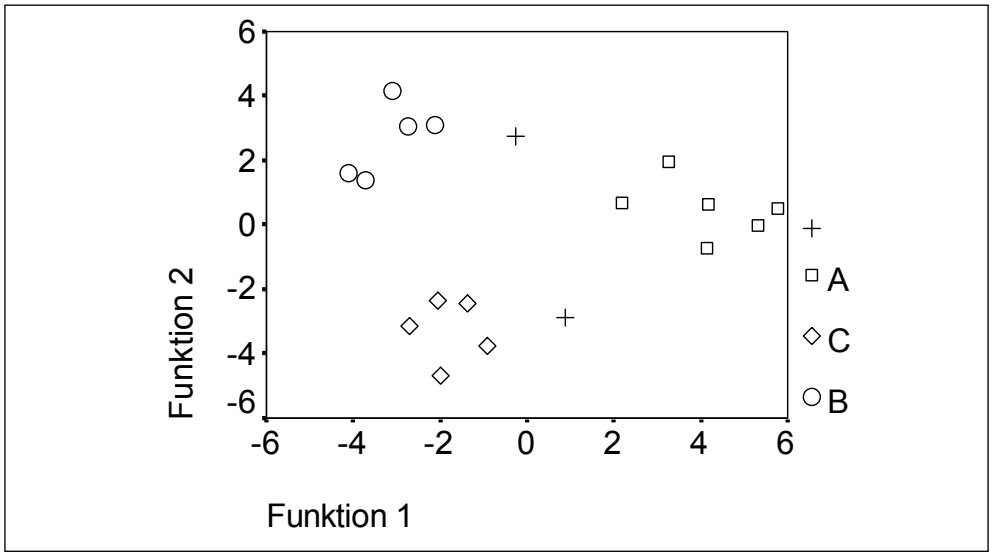


Abbildung 84: Trennung der Standortcluster A–C anhand des PAK-Musters. Die „Ausreißerstandorte" kämen an den mit Kreuzchen markierten Stellen zu liegen (obere Marke: Standort 85, untere Marke: Standort 28).

Von B über C zu A nimmt die PAK-Konzentration in den Nadeln zu (Abbildung 85), und mit ihr die Anteile von ANY und PYR, während die Anteile von ANA und FLA sinken. Die clusterweisen Unterschiede sind für ANY, PYR und die PAK-Summe signifikant[48]. Es liegt nahe, diese Anteilsverschiebungen in Zusammenhang mit der durch den Abstand zu maßgeblichen Quellen veränderten Immissionssituation zu stellen.

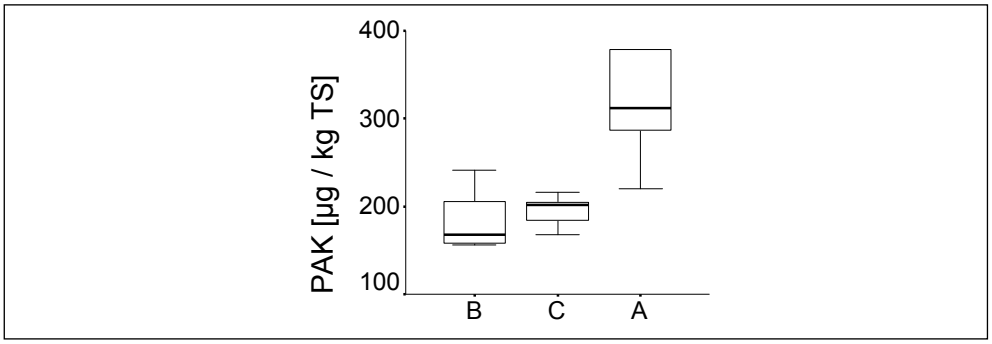


Abbildung 85: PAK-Gesamtgehalt der ½-jährigen Fichtennadeln nach Standortclustern. (Standort 119 des Clusters A mit 1579 µg kg^{-1} TS nicht dargestellt).

Die clusterspezifischen T-Werte für die Einzelsubstanzen (Tabelle 47: je höher der T-Wert, desto stärker der Anteil der Einzelsubstanz am PAK-Muster des Clusters) bestätigen außerdem, dass Cluster A mit Standorten näher der Industrie bzw. dem Stadtgebiet höhere Anteile an schwererflüchtigen PAKs im Muster aufweist, wohingegen sich Cluster C durch überdurchschnittliche Anteile der leichten PAK auszeichnet. Das Muster der B-Standorte nimmt eine vermittelnde Stellung ein. Eine erhöhte Konzentration schwererer PAK im dicht bebauten Gebiet und in Industrienähe wurde bereits bei der zuvor beschriebenen Faktoranalyse festgestellt und mit

[48] Kruskal-Wallis-Test, Irrtumswahrscheinlichkeit ≤ 0.05.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

der weniger weiten Verfrachtung dieser PAKs von den Quellen in Zusammenhang gebracht. Dort erreichte der für die schwererflüchtigen und fettlöslicheren PAK repräsentative Faktor 1 (Abbildung 79) im Stadtgebiet und in Industrienähe seine höchsten Werte (Abbildung 81).

Die beiden Cluster B und C ähneln einander insofern, als sie hauptsächlich auf spärlich bebautem Gebiet oder auf offenem Gelände angesiedelt sind. Die stärksten Unterschiede zwischen diesen beiden Clustern finden sich bei CHRYS und IND. Cluster B besitzt unter allen drei Clustern die höchsten Anteile dieser beiden in Bezug auf Flüchtigkeit und Fettlöslichkeit recht unterschiedlichen Verbindungen (siehe Tabelle 91 auf S. 334).

In einem nächsten Schritt war von Interesse, wie sich die beobachteten standörtlichen Musterunterschiede zur PAK-Belastung (Nadelkonzentration) und zur Nähe potenzieller Emittenten verhielten. Tabelle 48 enthält Befunde von zehn willkürlich ausgesuchten Studien zur Quellspezifität einzelner PAK, wobei der ebenfalls in Linz durchgeführten Untersuchung von JAKLIN et al. (1988) wegen ihres Lokalbezugs besondere Bedeutung zukommt. Abgesehen von einzelnen PAK-Spezies (z. B. BGHIP) liegen für die Herkunft der meisten PAK sichtlich wenig spezifische, tlw. auch kontroversielle Befunde vor. Somit sind aus dieser Zusammenstellung wenig Indikatorsubstanzen ableitbar. Die Entstehung des (immissionsbezogenen) PAK-Musters in Umweltproben unterliegt offensichtlich mehr und diffizileren Einflüssen als der bloßen Quellherkunft. Das überrascht keineswegs wenn man die Vielzahl an Faktoren bedenkt, denen Emission, Transport und Aufnahme dieser Verbindungen durch den jeweiligen Rezeptor unterliegen (z. B. Rohstoffeinsatz, Verbrennungstechnologie, Verbreitungs- und Aufnahmecharakteristika, Meteorologie, bei der Bioindikation zusätzlich auch noch das Verhalten im Organismus).

Tabelle 48: Literaturangaben zur Herkunft verschiedener PAK.

PAK	Quellenzuordnung lt. Literatur
ANA	Benzin [1], Holz [2], Kokerei [8]
FLU	Benzin [1,2], Diesel [1,2], Kokerei [2], Verkehr [7], Kohleheizung [8, 10]
PHEN	Diesel [2], Kokerei [2], Holz [2, 10], Verkehr [7, 10], Verkehr [8], Kohleheizung [10]
ANT	Diesel [2], Kokerei [2], Holz [2], Verkehr [8]
FLA	Kokerei [2,4,10]
PYR	Benzin [2], Müllverbrennung [1], Kokerei [8,10], Kohleheizung [8], Holzheizung [8]
BAA	Kohleheizung [5], Kokerei [5], Kohleheizung [8], Holzheizung [8], Linzer Industrie [9]
CHRYS	Linzer Industrie [9]
BBF	Verkehr [4], Kokerei [5], Linzer Industrie [9]
BKF	Kohle [1], Linzer Industrie [9]
BEP	Linzer Industrie [9]
BAP	Holz [6]
BGHIP	Benzin [1], Diesel [1], Parkhaus [3], Verkehr [5, 10]
IND	Benzin [2], Diesel [2]

[1] HARRISON et al. 1996, [2] KHALILI et al. 1995, [3] CRETNEY et al. 1985, [4] TEBAAY et al. 1993, [5] GRIMMER et al. (1981), [6] LI & KAMENS (1993), [7] DÖRR et al. (1996), [8] WILD & JONES (1995), [9] JAKLIN et al. 1988, [10] PREVEDOUROS et al. 2004

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Diese wenig quellenspezifische Aussagekraft von PAK-Mustern in Umweltproben kann anhand der vorliegenden Studie bestätigt werden. Bemerkenswert ist etwa für Cluster A mit den höchsten PAK-Gehalten, dass dieser durch vergleichsweise höhere Anteile an PAK, die gemäß Literaturhinweisen auf Kohleverbrennung bzw. Kokereien zurückzuführen sind (z. B. BAA, PYR), aber auch durch verkehrstypische (Tabelle 48) PAK wie etwa BGHIP gekennzeichnet ist. Dieses Ergebnis würde unterschiedliche Quellen für die festgestellten PAK-Gehalte der Standorte dieses Clusters nahelegen, und die Lage der Standorte nahe der Industrie (Kokerei) bzw. verkehrsreichen Straßen entspräche ebenfalls diesem Ergebnis. Dazu passende Befunde fanden auch JAKLIN et al. (1988) bei PAK-Luftmessungen im Raum Linz und Wien. Windabwärts (und somit aufgrund des Einflusses) der Linzer Großindustrie maßen diese Autoren höhere PAK-Konzentrationen und höhere Musteranteile an BAA, CHRYS + TRIPH[49], BBF + BJF[50] + BKF und BEP als windaufwärts. Höhere BAA- und BEP-Anteile in den Nadeln traten bei den Clustern A und B auf, BKF in Cluster A, BBF und CHRYS in Cluster B. Folgt man JAKLIN et al. (1988), dann prägen PAK-Emissionen der Großindustrie das Muster von Cluster A (Stadtgebiet und Industrienähe) und Cluster B (stadt- und industriewärts weisende Prallhänge). Cluster A hat außerdem den weitaus höchsten Musteranteil von BGHIP. Das entspricht der Lage der Clusterpunkte an stärker frequentierten Straßen.

Mithin kann bei Vorliegen einer starken PAK-Punktquelle – wie sie etwa die Kokerei darstellt – die PAK-Belastungs- und -Musterverteilung in den Nadeln durch Emissionsmuster, Quellabstand, Windrichtung und Standortexposition beeinflusst werden, wobei mit zusätzlichen Einflüssen des PAK-spezifischen Transport- und (atmosphärischen) Abbauverhaltens gerechnet werden muss. Für einen maßgeblichen Einfluss der physikalisch-chemischen Unterschiede zwischen den einzelnen PAK spricht der Umstand, dass die PAK-Gehalte nahe der Koksbatterien auffällig erhöht waren und sich das PAK-Muster mit zunehmendem Quellabstand von schwer flüchtigen hin zu den leichterflüchtigen PAK verschob.

Eine entsprechende räumliche Auftrennung zwischen schwerer und leichterflüchtigen PAK-Spezies wurde auch bei den älteren Nadeln beobachtet, die im Unterschied zum ersten Nadeljahrgang bereits den Einflüssen einer Heizperiode ausgesetzt waren. Die Standortgruppierung (zwei Cluster) geht aus Abbildung 86 hervor.

[49] Triphenylen

[50] Benzo(j)Fluoranthen

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

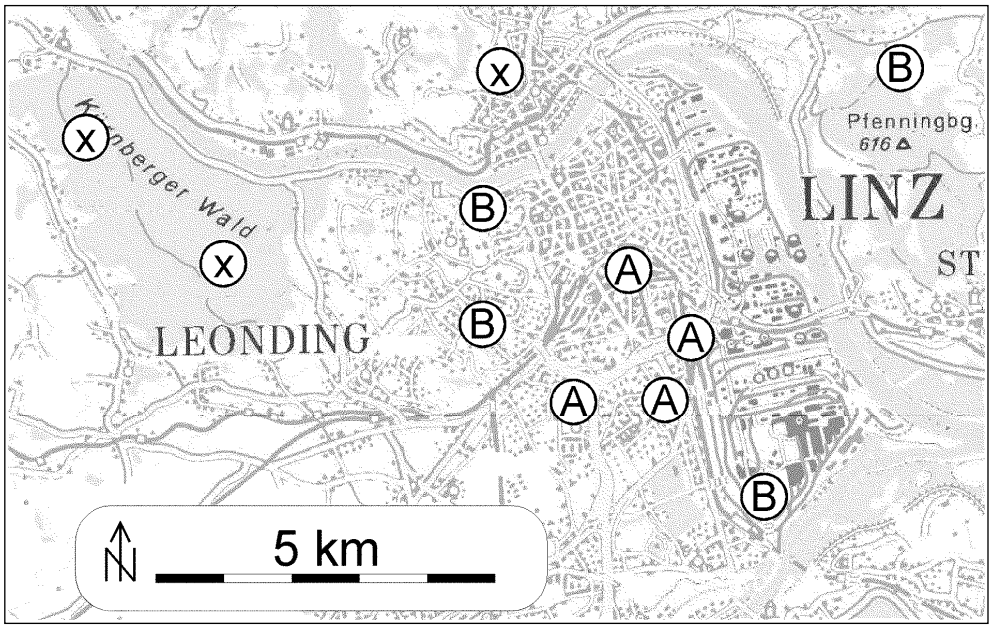


Abbildung 86: Aus dem PAK-Muster der 1½-jährigen Nadeln gebildete Standortcluster (x…Ausreißerstandorte Nr. 28, 38 und 85).
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Der zentral und in Industrienähe gelegene Cluster A zeigte die weitaus höchsten PAK-Gesamtgehalte (Abbildung 87). Die Berechnung der T-Werte (unter Einschluss der Ausreißerstandorte 28, 38 und 85) zeigte, dass dieser Cluster A durch hohe Anteile der schwer flüchtigen PAK-Spezies geprägt war (Tabelle 49). Die am westlichen und nördlichen Rand des Untersuchungsgebietes gelegenen Ausreißerstandorte (mit wesentlich niedrigeren PAK-Gehalten) waren durch die leichten PAK charakterisiert.

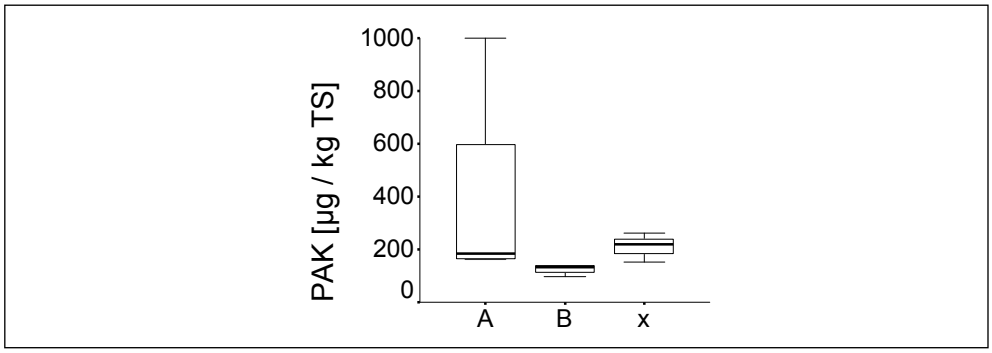


Abbildung 87: PAK-Gesamtgehalt der 1½-jährigen Fichtennadeln nach Standortclustern. (x…Ausreißerstandorte 28, 38, 85).

Es fällt auf, dass die randlich im Norden bzw. Westen gelegenen Ausreißerstandorte die höchsten Durchschnittsanteile der dreiringigen PAK (mit der höchsten Flüchtigkeit) und die geringsten Anteile der restlichen PAK – mit Ausnahme von BEP – besaßen (Tabelle 49). Cluster A mit Standorten nahe der Kokerei sowie hochrangigen Straßen zeigte die höchsten Anteile bei der Mehrzahl der schwer flüchtigen PAK mit mindestens fünf Ringen, die vorwiegend in der partikulären Phase ver-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

frachtet werden. Cluster B zeigte keine deutlichen Verschiebungen des PAK-Musters hin zu leicht- oder schwer flüchtigen Verbindungen und hob sich v. a. durch die hohen Anteile von CHRYS, DBAHA und COR hervor[51].

Tabelle 49: Merkmalsausprägung der PAK-Cluster für 1½-jährige Nadeln.

PAK	Ringe	Cluster		
		A	B	x
ANY	3	–0.49	–0.40	1.18
ANA	3	–0.41	–0.20	0.82
FLU	3	–0.83	0.34	0.66
PHEN	3	–0.52	0.16	0.48
ANT	3	–0.46	–0.18	0.85
FLA	4	0.80	0.05	–1.13
PYR	4	0.95	–0.03	–1.22
BAA	4	0.26	0.12	–0.50
CHRYS	4	0.32	0.68	–1.34
BEP	5	–0.43	–0.15	0.78
BBF	5	0.89	–0.20	–0.91
BKF	5	0.90	–0.19	–0.96
BAP	5	0.89	–0.75	–0.19
DBAHA	5	–0.55	0.96	–0.54
BGHIP	6	0.34	–0.37	0.05
IND	6	0.67	0.14	–1.08
COR	7	–0.59	0.89	–0.40

Für die Interpretation der PAK-Muster und die räumliche Verteilung der Cluster mit dem Ziel einer Zuweisung zu unterschiedlichen Emissionsquellen gelten die für den ersten Nadeljahrgang angestellten Überlegungen.

3.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

3.3.1 Nadelgehalte

Anm.: Die Abkürzungen für die verschiedenen Schadstoffklassen sind im Abkürzungsverzeichnis zusammengefasst.

[51] Es sei daran erinnert, dass hier hohe Anteile, aber nicht hohe Absolutkonzentrationen gemeint sind. Tatsächlich lag z. B. die COR-Konzentration bei allen Proben unter der Bestimmungsgrenze. Demgemäß bedeutet ein hoher COR-Anteil am betroffenen Standort nicht eine spezifisch hohe COR–Immission, sondern vielmehr eine schwächere Belastung mit anderen zur PAK-Summe beitragenden Verbindungen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

In den Nadelproben des Untersuchungsgebietes waren polychlorierte Biphenyle (PCB) nachweisbar, darunter auch solche Vertreter dieser Verbindungsklasse (Kongenere), die im Experiment dioxinähnliche Wirkung zeigen und für Säugetiere und/oder Vögel toxisch sind[52]. Tabelle 50 und Tabelle 51 zeigen die im Raum Linz festgestellten PCB-Gehalte.

Verglichen mit Hintergrundstandorten Kärntens und Sloweniens (WEISS 2001) wies der Linzer Raum dreimal so hohe Durchschnittskonzentrationen (Median) der sechs PCB 6-Kongenere auf, die Durchschnittskonzentration der dioxinähnlichen PCB-TE betrug sogar mehr als das Fünffache. Ein ähnlich starker Unterschied zwischen Linz und Hintergrundstandorten fand sich für die aus der PCB-TE-Summe berechneten toxischen Äquivalente für Säugetiere. Die toxischen Äquivalente in den am stärksten belasteten Nadeln betrugen gar das 33-fache des an den Hintergrundstandorten gemessenen Maximums und erreichten mit 8.91 ng TE kg^{-1} bereits in eine Höhe, bei der nähere Untersuchungen zur Abklärung und Sanierung der Belastungsursachen unverzichtbar sind. Dermaßen starke Unterschiede zeigen, dass der urban-industrielle Ballungsraum Linz eine wesentliche Quelle für die regionale PCB-Belastung darstellte.

Tabelle 50: PCB-Konzentrationen im 1. Nadeljahrgang.

	m	s	Min	Perzentile					Max
				10	25	50	75	90	
Einheit: µg kg^{-1} TS									
PCB 28	.87	.77	.21	.21	.39	.57	1.08	2.29	3.24
PCB 52	.82	.70	.21	.21	.21	.64	1.11	1.69	3.05
PCB 101	.25	.36	.00	.00	.00	.21	.21	1.15	1.21
PCB 138	1.06	.92	.42	.54	.62	.69	1.26	2.43	4.29
PCB 153	1.13	.70	.62	.64	.71	.87	1.24	2.37	3.46
PCB 180	.42	.40	.21	.21	.21	.21	.55	1.14	1.72
Σ PCB 6	**4.55**	**3.25**	**1.89**	**1.92**	**2.46**	**3.62**	**5.40**	**12.36**	**12.49**
Einheit: ng kg^{-1} TS									
PCB 77	151.8	121.2	58.43	60.29	77.67	112.1	179.5	337.6	531.4
PCB 81	5.00	4.46	1.53	2.06	2.49	3.89	5.50	11.65	20.67
PCB 105	427.7	306.0	175.2	177.5	218.4	286.2	616.0	1017	1139
PCB 114	18.53	13.57	6.93	7.35	9.26	13.38	24.06	49.28	50.52
PCB 118	899.7	598.7	353.6	394.1	505.0	628.3	1216	2066	2226
PCB 123	21.93	13.99	9.26	9.52	12.15	16.62	28.16	48.46	53.94
PCB 126	14.41	17.63	5.55	5.59	6.90	9.11	15.01	29.55	82.52
PCB 156	157.1	97.92	83.32	86.63	103.7	124.1	173.2	272.8	499.4
PCB 157	28.79	19.76	12.75	13.24	19.22	22.96	29.61	60.55	95.88
PCB 167	81.21	59.26	42.19	43.71	49.02	62.77	83.95	150.7	293.7
PCB 169	1.39	.92	.55	.83	.96	1.26	1.41	2.28	4.85
PCB 189	15.77	11.11	5.79	8.17	9.74	13.20	16.35	30.16	55.69
Σ PCB-TE	**1823**	**1150**	**776.9**	**829.8**	**1033**	**1290**	**2324**	**4001**	**4159**
Σ PCB-TE in $TE_{Säuger}$	**1.71**	**1.87**	**.74**	**.76**	**.88**	**1.16**	**1.77**	**3.29**	**8.91**
Σ PCB-TE in $TE_{Vögel}$	**9.61**	**7.22**	**3.90**	**3.94**	**4.94**	**7.12**	**10.79**	**22.91**	**30.37**

m…Mittelwert, s…Standardabweichung, Stichprobenumfang n = 17 (PCB 6) bzw. 18 (PCB-TE)

[52] Die Umrechnung der PCB-Gehalte in toxische Äquivalente, die den Vergleich mit den ihrerseits in toxische Äquivalente konvertierten PCDD/F-Gehalten erlaubt, zeigt, dass die dioxinähnlichen PCB in Summe eine höhere Toxizität ausmachen als die in den Nadeln enthaltenen Dioxine/Furane (Tabelle 42 und Tabelle 43: S. 181).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Allgemein werden Stadtgebiete von verschiedenen Autoren als bedeutende PCB-Quellen anerkannt, wobei v. a. belastete Gebäudeluft und städtischer Staub mit hohem organischen Anteil als Träger angeführt werden (HALSALL et al. 1995). Daneben stellt die frühere Verwendung von PCB im Bauwesen (Fassadenanstriche, Fugendichtungen, Kleber von Isolierverglasungen, Betonadditiv u. Ä.) eine möglicherweise unterschätzte PCB-Quelle besonders im städtischen Bereich dar: Berechnungen des norwegischen Umweltministeriums zufolge machen allein die im Verputz von Gebäuden enthaltenen PCB 18 % des gesamtnorwegischen Vorrats aus (zit. in ANDERSSON et al. 2004).

Im Falle der in Linz zusätzlich angesiedelten Industrien sei auf den Einsatz von technischen PCB-Mischungen im Bereich der elektrischen Anlagen (v. a. Transformatoren, Kondensatoren) verwiesen. Zwar handelt es sich dabei um einen Einsatz in geschlossenen Systemen, mit einem Entweichen von PCB aus schadhaften Geräten muss aber gerechnet werden. Einer 1988 durchgeführten Erhebung zufolge waren zum Erhebungszeitpunkt auf dem Industrieareal (VOEST und ehem. Chemie Linz) insgesamt 121 Tonnen PCB-hältige Isolieröle vorhanden (STALTNER & SONNLEITNER 1991). Obwohl diese Öle den gesetzlichen Vorschriften entsprechend sukzessive aus dem Verkehr gezogen wurden/werden, zeigt diese Zahl doch das Potenzial für ungewollte PCB-Emissionen.

Tabelle 51: PCB-Konzentrationen im 2. Nadeljahrgang.

	m	s	Min	Perzentile					Max
				10	25	50	75	90	
Einheit: µg kg^{-1} TS									
PCB 28	4.62	3.24	1.48	1.52	1.88	3.12	8.39	9.85	10.21
PCB 52	.83	.50	.37	.37	.39	.56	1.39	1.65	1.68
PCB 101	.53	.17	.32	.32	.39	.52	.64	.81	.82
PCB 138	1.02	.49	.42	.42	.55	.89	1.42	1.89	1.98
PCB 153	.83	.42	.38	.38	.39	.80	1.18	1.56	1.62
PCB 180	.74	.38	.28	.29	.35	.69	1.03	1.40	1.46
Σ PCB 6	**8.55**	**3.18**	**4.71**	**4.93**	**6.08**	**6.62**	**11.29**	**13.42**	**13.43**
Einheit: ng kg^{-1} TS									
PCB 77	160.5	113.4	65.04	65.22	71.15	101.0	293.6	349.2	362.0
PCB 81	14.80	7.18	7.62	7.72	8.67	14.18	20.37	27.96	29.25
PCB 105	179.8	56.57	104.8	107.6	122.0	186.7	206.5	270.1	270.6
PCB 114	12.82	3.92	8.98	9.05	9.58	10.37	15.35	19.74	20.44
PCB 118	388.1	99.46	282.5	285.9	306.0	371.0	454.7	586.6	609.7
PCB 123	7.43	3.70	3.46	3.49	3.82	7.24	9.91	13.87	14.18
PCB 126	11.31	4.58	5.63	5.83	9.04	10.58	13.44	21.11	23.01
PCB 156	106.6	42.25	63.87	66.95	79.46	88.59	113.2	191.2	193.4
PCB 157	17.35	7.57	11.98	12.11	12.66	14.63	16.63	34.62	36.59
PCB 167	58.74	25.70	31.32	33.34	42.32	52.61	60.99	109.5	110.6
PCB 169	1.56	1.33	.56	.59	.72	1.04	2.01	4.61	5.19
PCB 189	14.66	7.74	8.20	8.23	10.08	11.87	15.82	30.47	31.01
Σ PCB-TE	**973.7**	**267.1**	**635.9**	**647.3**	**701.0**	**1011**	**1186**	**1399**	**1423**
Σ PCB-TE in TE$_{Säuger}$	**1.29**	**.49**	**.70**	**.73**	**1.01**	**1.18**	**1.48**	**2.35**	**2.55**
Σ PCB-TE in TE$_{Vögel}$	**10.67**	**6.21**	**5.26**	**5.27**	**5.44**	**7.86**	**17.52**	**21.32**	**22.24**

m…Mittelwert, s…Standardabweichung, Stichprobenumfang n = 11

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.3.2 Verteilung im Untersuchungsgebiet

Auffällig erhöhte Gehalte wurden bei den PCB-Summenparametern an zwei Standorten westlich und südlich des Industriegebietes festgestellt (Abbildung 88, Abbildung 91, Abbildung 92).

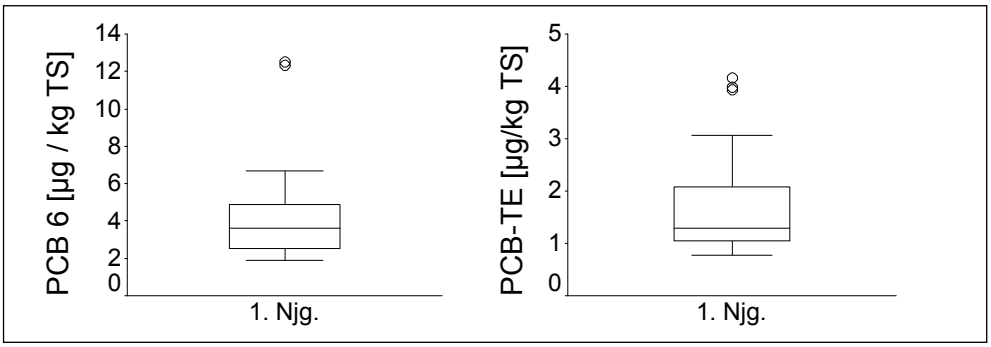


Abbildung 88: Bereiche der PCB-Summenparameter in ½-jährigen Fichtennadeln. Bei den durch Kreissymbole gekennzeichneten Extremwerten handelt es sich um die Standorte 119 und 190 (PCB 6; in absteigender Reihenfolge der Werte) bzw. 28, 190 und 222 (PCB-TE).

Von den VDLUFA-Kongeneren (und insgesamt) sind die Kongenere Nr. 138 und 153 mengenmäßig am bedeutsamsten, sie werden allerdings im zweiten Nadeljahrgang vom enorm hoch konzentrierten PCB Nr. 28 übertroffen. Unter den dioxinähnlichen PCB fallen die Kongenere 118 und 105 am stärksten ins Gewicht, dazu noch PCB Nr. 77 im zweiten Nadeljahrgang (Tabelle 50, Tabelle 51).

Die höchsten (2. Njg.) bzw. zweithöchsten (1. Njg) PCB-TE-Summen wies Standort Nr. 190) südlich des Industriegebietes auf, der auch bereits bei einer früheren Bodenuntersuchung durch vergleichsweise höhere PCB-Bodengehalte aufgefallen war (WEISS et al. 1992). Von der Toxizität für Mensch/Säugetiere her besaß Standort 190 überhaupt in beiden Nadeljahrgängen die höchsten Konzentrationen (siehe Abbildung 93). Das ist besonders auch durch die räumliche Verteilung von PCB 126 erklärbar, dessen Maximalwert an diesem Standort in der Nähe des Stahlofens gemessen wurde (Punkt 190, siehe Abbildung 90). PCB 126, das den höchsten TE-Faktor aufweist, und das Kongener Nr. 77 sind sehr stark (rel. zum Vergleichs kongener Nr. 127) in den Emissionen von Müllverbrennungsanlagen und Altmetallschmelzen repräsentiert (BROWN ET AL. 1995). Tatsächlich werden dem Roherz bei der Stahlherstellung durch die VOEST beträchtliche Mengen an Metallschrott zugeschlagen. Auch Kongener Nr. 77 trat verstärkt in der Umgebung des Stahlofens auf, wenngleich die höchsten Konzentrationen am (auch bei anderen PCB auffälligen) Standort Nr. 28 vorlagen (siehe Abbildung 91).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

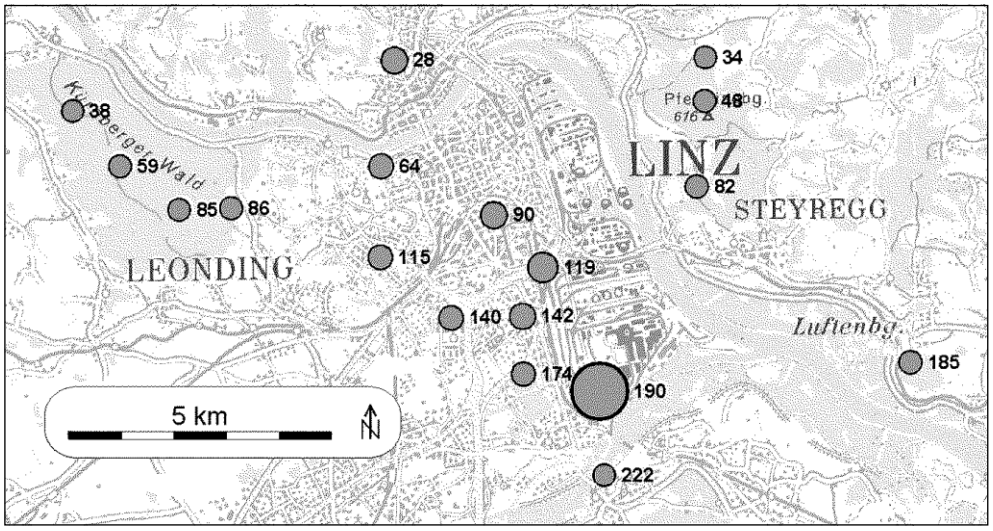


Abbildung 89: Verteilung der PCB 126-Konzentrationen in ½-jährigen Fichtennadeln. Die Symboldurchmesser sind der Konzentration [µg kg TS^{-1}] proportional.

(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

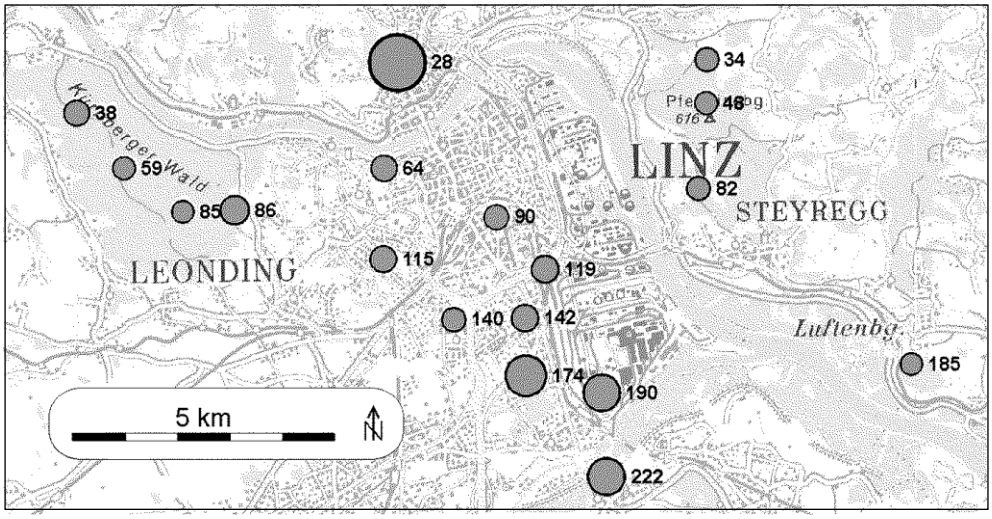


Abbildung 90: Verteilung der PCB 77-Konzentrationen in ½-jährigen Fichtennadeln. Die Symboldurchmesser sind der Konzentration [µg kg TS^{-1}] proportional.

(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Es zeigte sich, dass die PCB 6-Gesamtsumme (die im Schnitt rund das Dreifache der Gesamtkonzentration an PCB-TE ausmacht) an Standorten nahe dem Industriegelände ihre höchsten Werte erreichte. Das gleiche gilt für die Summe der durch die dioxinähnlichen PCB repräsentierten toxischen Äquivalente, die übrigen vergleichsweise stärker belasteten Standorte häufen sich im Bereich des dicht bebauten Stadtgebietes.

Eine solche zentrale Häufung erhöhter Messwerte traf allerdings keineswegs für alle Kongenere zu, vielmehr bewiesen die niedrig chlorierten, leichterflüchtigen PCB eine Tendenz zu den Randlagen hin. Dadurch entstand eine standortabhängige Verschiebung im PCB-Spektrum der untersuchten Nadeln.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

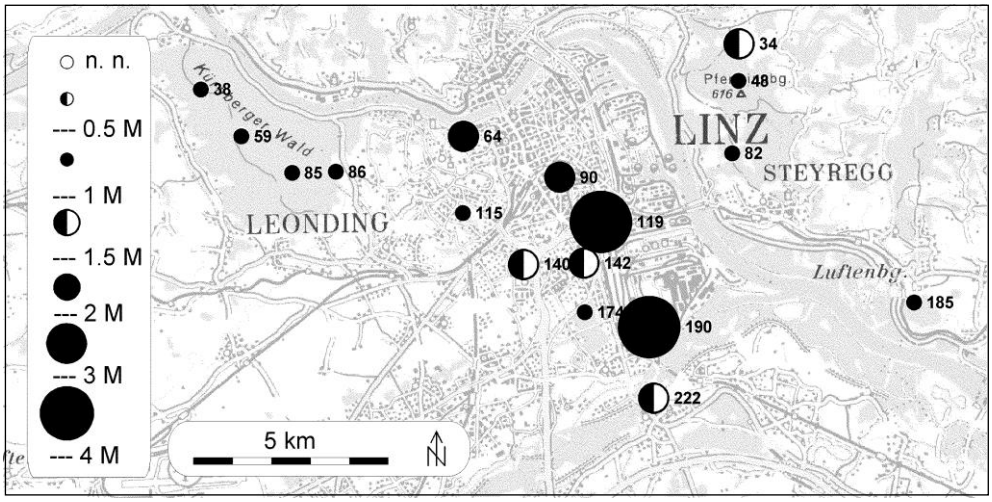


Abbildung 91: Summengehalt der PCB 6 in ½-jährigen Fichtennadeln (Symbole nach Vielfachen des Stichprobenmedians M).
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

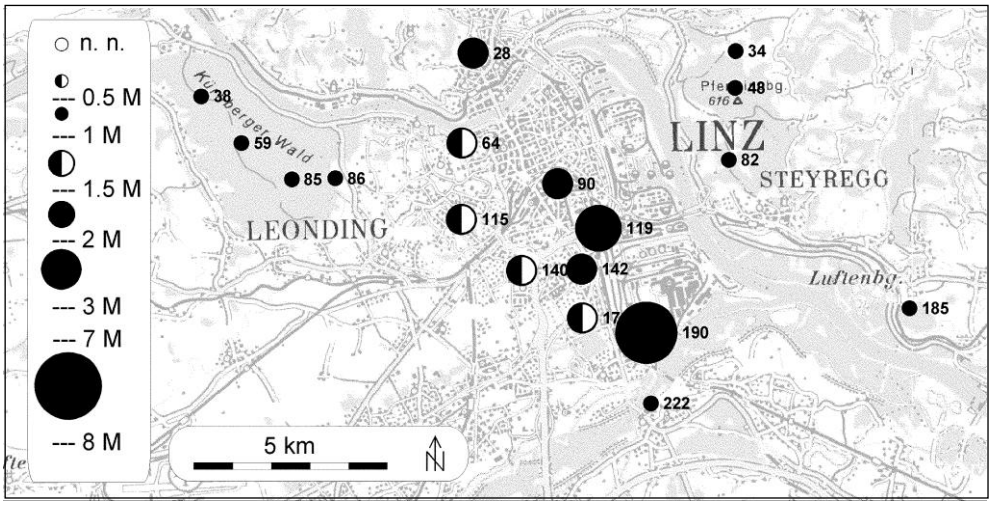


Abbildung 92: Summengehalt der PCB-TE in ½-jährigen Fichtennadeln in toxischen Äquivalenten (TE; Symbole nach Vielfachen des Stichprobenmedians M).
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

3.3.3 Jahrgangsunterschiede

Aus Tabelle 50 und Tabelle 51 geht hervor, dass bei einigen PCB-Kongeneren starke Konzentrationsunterschiede zwischen den Nadeljahrgängen bestanden. Während die älteren Nadeln deutlich höhere Gehalte der PCB 6 aufwiesen, waren die PCB-TE im ersten Nadeljahrgang signifikant höher konzentriert. Das Auftreten höherer Gehalte in den jüngeren Nadeln, das übrigens auch bei den PAK (siehe Kapitel 3.2.3) und PCDD/F (siehe Kapitel 3.4.3) beobachtet wurde, erscheint bei akkumulierenden Schadstoffen widersprüchlich, da ja die älteren Nadeln eine längere Expositionsdauer aufweisen. Abbildung 93 zeigt, dass die Jahrgangsunterschiede zwischen den einzelnen Kongeneren stark schwankten. Es bleibt jedoch

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

vorerst unklar, ob Unterschiede in der Aufnahme durch die Nadeln, der chemischen Stabilität der Kongenere, des atmosphärischen Immissionsmusters oder eine Kombination dieser und anderer möglicher Ursachen (z. B. Nadelabrieb: siehe Kapitel 3.4.3) für die beobachteten Jahrgangsdifferenzen verantwortlich sind. Zumindest bei höher chlorierten PCB ist auch ein Abbau mit dem pflanzlichen Stoffwechsel möglich (MOROSINI et al. 1993), experimentell wurde dies wiederholt für den PCB-Abbau in pflanzlichen Gewebekulturen nachgewiesen. Bemerkenswert im Hinblick auf einen möglichen PCB-Abbau in den Fichtennadeln ist die im Rahmen dieser Studie für verschiedene Kongenere nachgewiesene Koppelung niedriger PCB-Gehalte mit hohen Aktivitäten der „Entgiftungsenzyme“ Glucosyltransferase und Glutathion-S-Transferase (siehe Teil C: Phytochelatine und Enzyme sowie Tabelle 87 und Tabelle 88 auf S. 328 f).

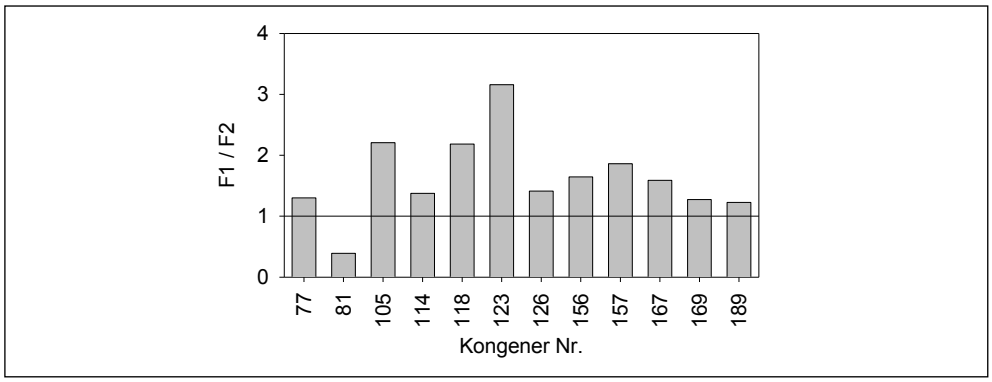


Abbildung 93: Mittleres Verhältnis der PCB-Konzentration im ersten Nadeljahrgang (F1) zu jener im zweiten Nadeljahrgang (F2), n = 11.

3.3.4 Musteranalysen und multivariate Untersuchung

Zur Untersuchung der Kongenermuster wurden die Anteile der zwölf dioxinähnlichen Kongenere (PCB-TE) am Gesamtgehalt und die Anteile der PCB 6 an der Summe der PCB 6 berechnet. Die so ermittelten Anteile sind für jeden Standort in Abbildung 94 und Abbildung 95 dargestellt. In diesen Abbildungen erkennt man besonders markante Standortunterschiede bei den leichterflüchtigen Kongeneren 28, 52 und 101, aber auch bei den höchst chlorierten Kongeneren 169 und 189. Demgegenüber sind die Anteile der Kongenere Nr. 105 und 118 relativ gleichmäßig über das Untersuchungsgebiet verteilt. Verfolgt man die Kongeneranteile des gleichen Standorts, dann bemerkt man vielfach eine gerichtete Zu- oder Abnahme der Kongeneranteile mit deren Chlorierungsgrad bzw. den damit verbundenen physikalisch-chemischen Eigenschaften (Tabelle 92: S. 335). Diese Tendenz ist im Falle der PCB-TE beispielsweise an Standort Nr. 28 gut zu erkennen, an dem sich der Beitrag eines Kongeners zur Summenkonzentration mit zunehmendem Chlorierungsgrad und abnehmender Flüchtigkeit verringert (damit übereinstimmend wies dieser Standort auch die höchste Absolutkonzentration von PCB 77 auf, siehe Abbildung 90).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

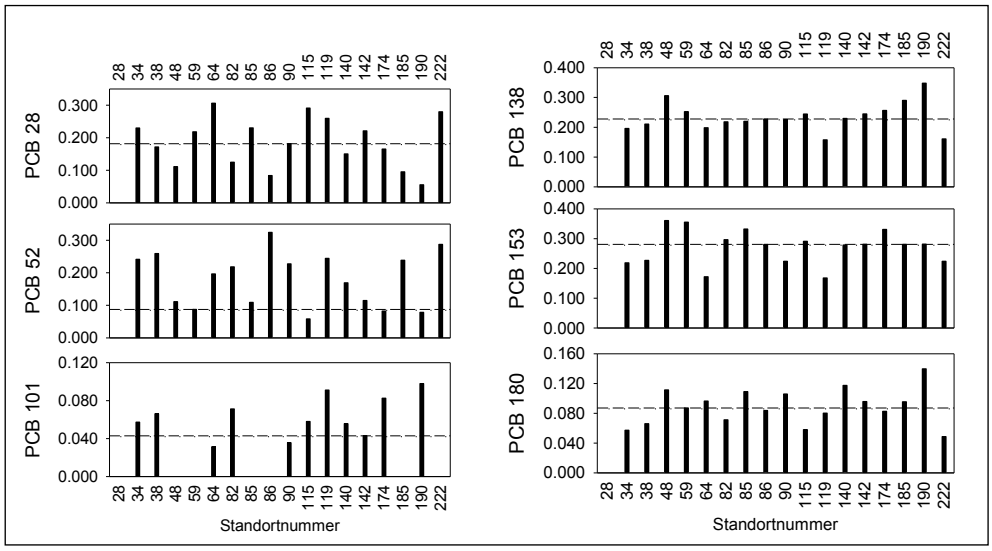


Abbildung 94: Kongenermuster (PCB 6) ½-jähriger Fichtennadeln (strichlierte Linie: Stichprobenmedian). Für Standort 28 lagen keine Messwerte vor.

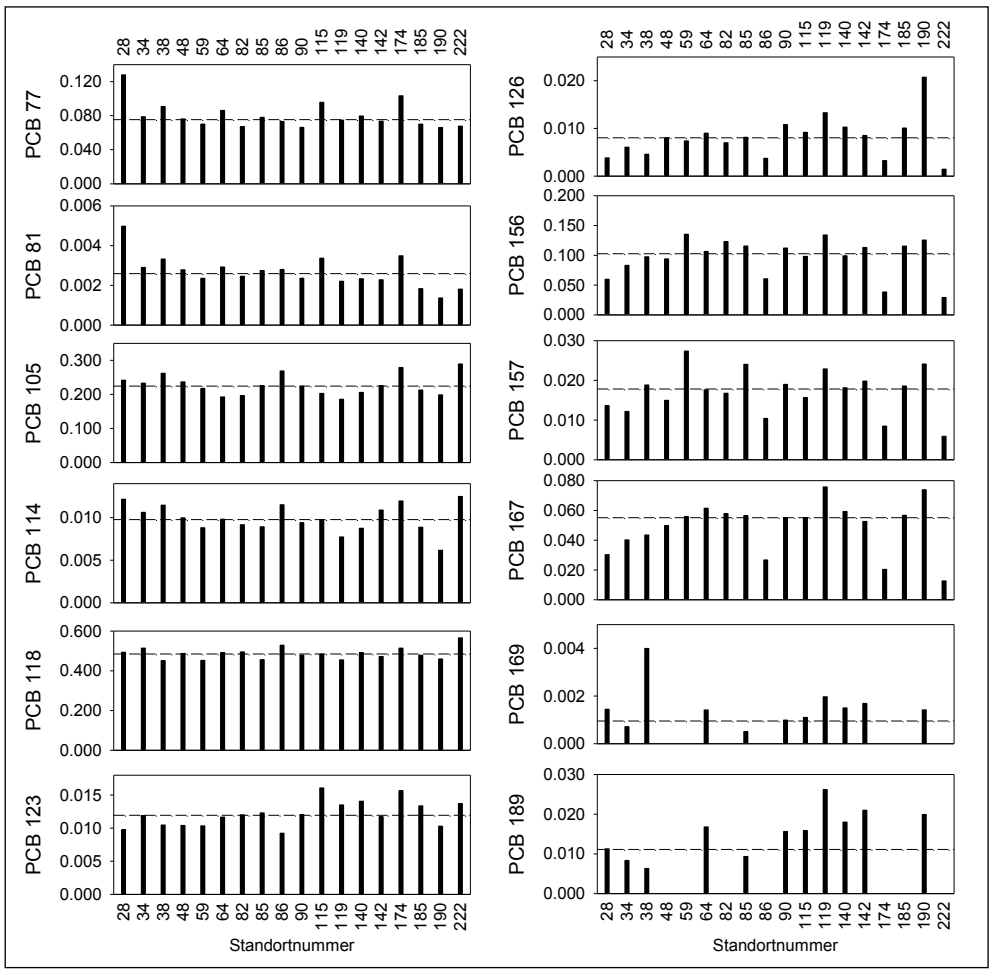


Abbildung 95: Kongenermuster (PCB-TE) ½-jähriger Fichtennadeln (strichlierte Linie: Stichprobenmedian).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Abbildung 96 vergleicht das mittlere Kongenermuster[53] von Nadeln entlegener Waldstandorte Sloweniens und Kärntens (WEISS 2001) mit jenem des Linzer Untersuchungsraumes. Bei den PCB 6 (die in viel stärkeren Nadelkonzentrationen als die dioxinähnlichen PCB-TE auftreten: Tabelle 50 auf S. 204) ist der Musterunterschied zwischen entlegenen Standorten und Linzer Raum deutlich: während an entlegenen Standorten die niedriger chlorierten, leichterflüchtigen Kongenere dominieren, ist das Linzer Muster hin zu den höher chlorierten PCB verschoben. Diese Verschiebung des Kongenerspektrums mit der Ausbreitungsdistanz fand seine Entsprechung sogar im kleinräumigen Maßstab des Untersuchungsgebietes, wie die weiter unten beschriebenen multivariaten Analysen (Faktoranalysen und Clusteranalysen) belegen (Abbildung 97, Abbildung 98, Abbildung 99 und begleitende Erläuterungen).

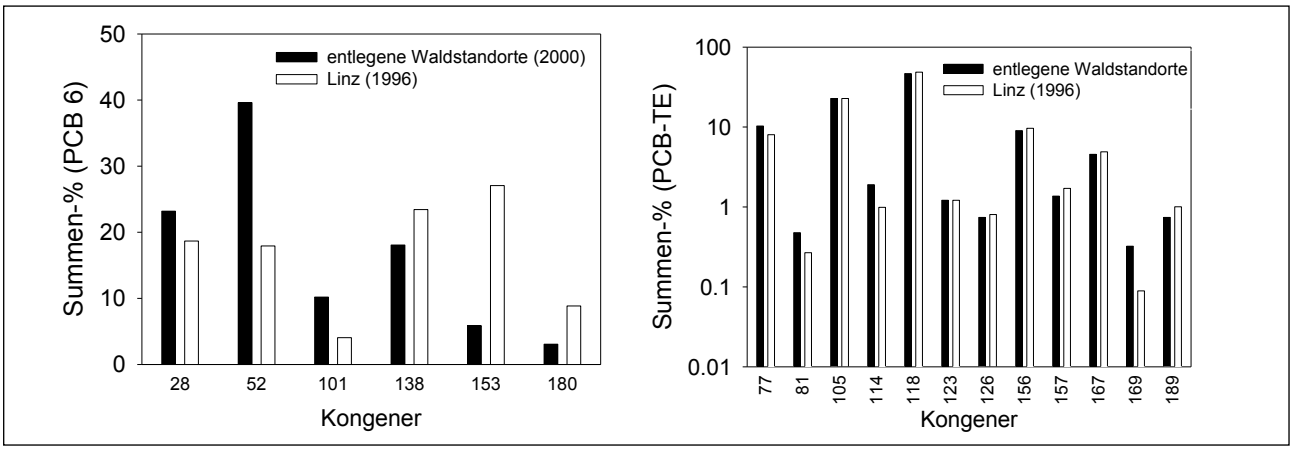


Abbildung 96: Mittleres Kongenermuster von ½-jährigen Fichtennadeln entlegener Waldstandorte und des Untersuchungsgebietes. Links: „VDLUFA"-Kongenere, rechts: dioxinähnliche PCB.

Viele der analysierten PCB waren sehr eng korreliert (Tabelle 72, Tabelle 73: S. 313f). Die Konzentration der Mehrheit der PCB-Kongenere im ersten Nadeljahrgang konnte daher durch einen Faktor (Faktor 1 in Tabelle 52) gut wiedergegeben werden. Davon hoben sich die beiden auf den Faktor 2 hoch ladenden Kongenere Nr. 77 und Nr. 81 sehr deutlich ab (Tabelle 52). Beim 2. Nadeljahrgang traten zwei Gruppen untereinander stark korrelierter Kongenere auf[54] (Tabelle 53).

Die Faktoranalyse zeigt, dass in beiden Nadeljahrgängen die Kongenere 126, 156, 167, 189 mit hohen Ladungen auf einem Faktor (Faktor 1) gruppiert sind (Tabelle 52, Tabelle 53). Dieser Faktor repräsentiert noch weitere Kongenere, deren Ladung zeigt aber stärkere Jahrgangsunterschiede. Alle Kongenere mit hohen Ladungen auf diesem Faktor 1 (beide Nadeljahrgänge) besitzen mindestens fünf Chloratome, darunter befinden sich auch das schwerste Kongener Nr. 189 und Kongener Nr. 126 mit der höchsten Toxizität für Säugetiere. Höhere Ladungen dieses Faktors, d. h. höhere Gehalte der repräsentierten PCB, wurden in zentrums- bzw. industrienahen Lagen festgestellt (siehe Abbildung 97).

[53] Mittelwerte der standortspezifischen Kongeneranteile.

[54] Dass in die Analyse des zweiten Nadeljahrgangs mehr Kongenere einbezogen wurden, liegt daran, dass die im ersten Nadeljahrgang nicht berücksichtigten Kongenere dort für eine sinnvolle Berechnung der Korrelationen auch nach Logarithmierung zu stark von der Normalverteilung abwichen.

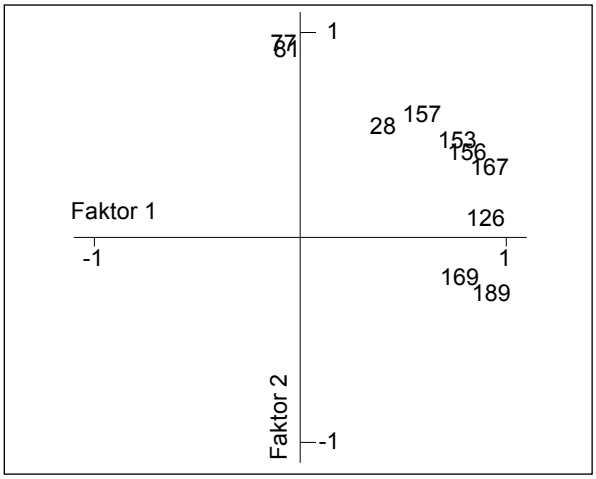
© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Demgegenüber zeichnet sich Faktor 2 bei beiden Nadeljahrgängen durch hohe Ladungen niedrig chlorierter (und innerhalb der untersuchten Kongenere leicht flüchtiger) PCB aus. Das betrifft übereinstimmend die Kongenere 77 und 81, sowie (2. Njg.) 28, 52, 105 und 114. Dieser Faktor erreicht hohe Werte in den randlichen Lagen. Dieser räumliche Gradient ist in den älteren Nadeln stärker ausgeprägt als in den jüngeren (siehe Abbildung 97).

In Bezug auf das gemeinsame Auftreten spezifischer PCB trat also bei beiden Nadeljahrgängen eine Trennung zwischen leichteren und schwereren Kongeneren auf. Aus einer Belastung mit hoch chlorierten Kongeneren kann somit nicht auf ebenfalls erhöhte Gehalte niedrig chlorierter PCB geschlossen werden.

Tabelle 52: Ladungen der rotierten Faktoren (½-jährige Fichtennadeln).

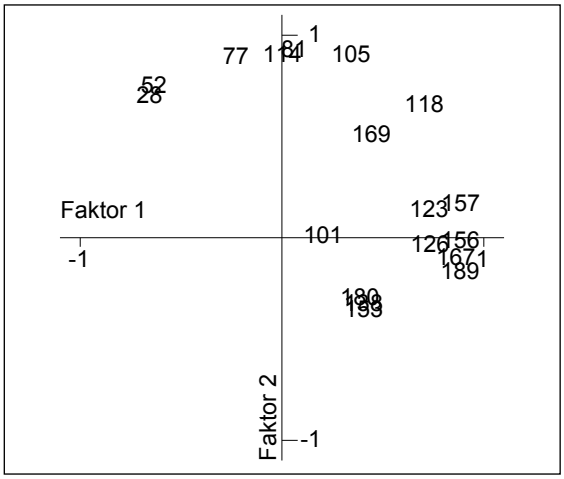
PCB	Faktor 1	Faktor 2
28	.409	.536
153	.770	.469
77	–.075	.942
81	–.058	.915
126	.907	.091
156	.818	.412
157	.599	.596
167	.927	.338
169	.780	–.201
189	.935	–.279



Die beiden Faktoren erklären gemeinsam 79.6 % der Varianz in den Ausgangsdaten. Durchgeführt mit den [10]log-transformierten Variablen, n = 15 (ohne Standorte Nr. 28, 119, 190).

Tabelle 53: Ladungen der rotierten Faktoren (1½-jährige Fichtennadeln).

PCB	Faktor 1	Faktor 2
28	–0.65	0.70
52	–0.63	0.75
101	0.21	0.01
138	0.41	–0.33
153	0.41	–0.36
180	0.39	–0.30
77	–0.22	0.89
81	0.07	0.93
105	0.35	0.90
114	0.01	0.90
118	0.71	0.66
123	0.74	0.14
126	0.74	–0.04
156	0.89	–0.02
157	0.89	0.17
167	0.87	–0.10
169	0.45	0.51
189	0.89	–0.17



Die beiden Faktoren erklären gemeinsam 82.1 % der Varianz in den Ausgangsdaten. Durchgeführt mit den [10]log-transformierten Variablen, n = 11.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

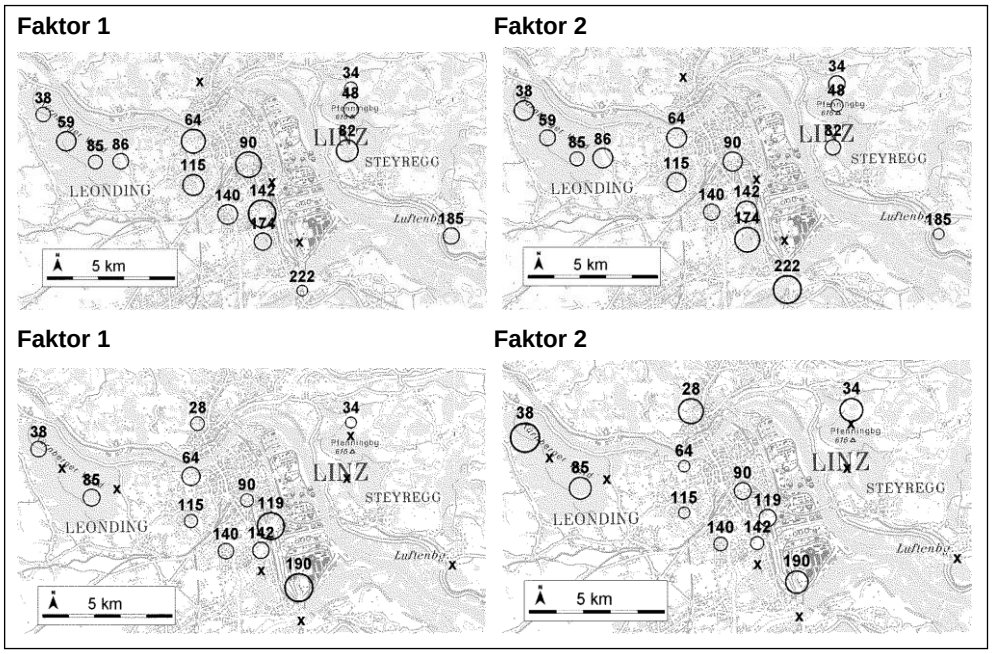


Abbildung 97: Verteilung der Werte zweier Faktoren zur Repräsentation der PCB-Gehalte in Fichtennadeln (oben: ½-jährige, unten: 1½-jährige Nadeln).

Die Clusteranalyse der Kongeneranteile wies die Standorte 174, 190 und 222 wegen ihres stark abweichenden PCB-Musters im ersten Nadeljahrgang als Ausreißerstandorte aus (siehe Abbildung 164 aus S. 332). Betrachtet man die Kongeneranteile dieser Standorte (Abbildung 94, Abbildung 95), dann erkennt man, dass sich Standort 222 durch die hohen Anteile mehrerer niedrig chlorierter Kongenere auszeichnet, während die hoch chlorierten PCB ab Nr. 126 in den Hintergrund treten oder fehlen. Ähnlich stellt sich die Situation an Standort 174 dar. Dahingegen tragen an Standort 190 vor allem die höher chlorierten Kongenere zum Muster bei, besonders bedeutsam ist der hohe Anteil des Kongeners 126, das die höchste Toxizität für Mensch/Säugetiere aufweist (vgl. auch die Verteilungskarte in Abbildung 89). Es ist darüber hinaus bemerkenswert, dass diese drei in der Nähe des Industriegeländes gelegenen Standorte somit ein konträres (hoch chlorierte dominieren niedrig chlorierte Kongenere) Muster aufweisen, Standort 190 also offenbar einer ganz unterschiedlichen Immissionssituation unterliegt.

Beim Kongenermuster im zweiten Nadeljahrgang fiel Standort Nr. 38 am Westrand des Kürnberger Waldes (Abbildung 97) als Ausreißer auf. Das ist insofern bemerkenswert, als dieser Standort auch ein stark abweichendes PAK-Muster im 2. Njg. besaß (Abbildung 163 auf S. 331). An Standort 38 ist das PCB-Muster hin zu den niedrigst chlorierten Kongeneren (wie auch das PAK-Spektrum) und hin zu den leichtest flüchtigen Vertretern verschoben (vgl. hierzu Tabelle 55 und Tabelle 49 auf S. 203). Bei beiden Schadstoffklassen tritt also ein erhöhter Anteil der gasförmigen (ggü. partikelgebundenen) Vertreter in Erscheinung, was einerseits auf eine geringere Ausbreitungsdistanz der partikelförmigen Verunreinigungen hinweist, andererseits auch im Einklang mit der diesbezüglichen Filterwirkung geschlossener Waldbestände (HOWSAM et al. 2001) steht (der größte Teil des Kürnberger Waldes schirmt den Probenstandort zu Stadt und Industrie hin ab).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Um Verzerrungen bei der Clusterbildung zu vermeiden, wurden die drei (1. Njg.) bzw. der eine (2. Njg.) mit dem *single linkage*-Verfahren identifizierte(n) Ausreißerstandort(e) bei der anschließenden Ermittlung homogener Cluster mit dem *Ward*-Verfahren nicht berücksichtigt. Beim ersten Nadeljahrgang wurde eine 3-Cluster-Lösung zur Gliederung der Standorte beibehalten (Abbildung 98 und Abbildung 164 auf S. 332). Die drei Cluster waren weitestgehend homogen, wie die Überprüfung der F-Werte erwies.

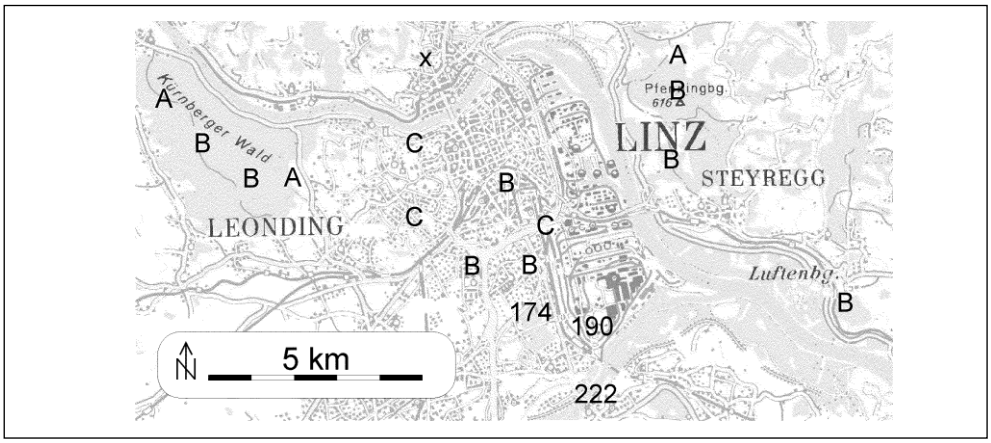


Abbildung 98: Gruppierung der Standorte nach dem PCB-Muster in ½-jährigen Fichtennadeln (x…kein Messwert für PCB 6).

Man sieht anhand der zugehörigen hohen T-Werte (siehe Tabelle 55), dass die Standortcluster B und C durch überdurchschnittliche Anteile der höher chlorierten Kongenere gekennzeichnet sind. Diese beiden Cluster unterscheiden sich voneinander durch die Anteile der höher chlorierten PCB 6 (überdurchschnittlich ausgeprägt in Cluster B) und bei den leichterflüchtigen, niedrig chlorierten PCB-TE, die an den Standorten des Cluster C stärker in Erscheinung treten. Standort C besitzt überdies die höchsten Musteranteile des Kongener 126, welches die höchste Toxizität für Säugetiere aufweist. Cluster A wiederum ist – mit Ausnahme von PCB 28 – durch niedrig chlorierte Kongenere geprägt, und darin unterscheidet er sich auch von Cluster B, welcher ebenfalls Standorte in den Randlagen aufweist, räumlich also nicht so deutlich von Cluster A getrennt ist. Die Ausreißerstandorte 174 und 222 wären anhand der T-Werte am ehesten dem Cluster A zuzuordnen. Standort 190 ähnelt von den T-Werten beiden Clustern B und C, besitzt allerdings sehr hohe Werte des toxikologisch besonders relevanten Kongeners 126, bei dem Cluster C den höchsten Durchschnittswert zeigte (Tabelle 54). Eine ergänzend durchgeführte Clusterbildung unter Einschluss der Sonderstandorte bestätigte die Zuordnung von 174 und 222 zu Cluster A, Standort 190 kam in Cluster C (hohe Anteile von PCB 126) zu liegen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 54: Merkmalsausprägung (T-Werte) der PCB-Cluster und Ausreißerstandorte 174, 190 und 222 (½-jährige Fichtennadeln).

	Cluster			Ausreißerstandort				Cluster			Ausreißerstandort		
PCB 6	**A**	**B**	**C**	**174**	**190**	**222**	**PCB-TE**	**A**	**B**	**C**	**174**	**190**	**222**
28	–0.33	–0.26	1.30	–0.28	–1.73	1.22	77	0.32	–0.45	0.74	2.40	–1.06	–0.91
52	1.15	–0.24	–0.16	–1.16	–1.21	1.29	81	0.79	–0.27	0.49	1.63	–2.05	–1.28
101	0.02	–0.42	0.55	1.19	1.62	–1.15	105	0.89	–0.28	–1.06	1.67	–0.91	2.00
138	–0.48	0.29	–0.71	0.45	2.35	–1.53	114	0.88	–0.27	–0.43	1.35	–2.26	1.68
153	–0.50	0.53	–1.04	1.04	0.18	–0.81	118	0.37	–0.34	–0.32	0.88	–0.87	2.57
180	–0.81	0.44	–0.43	–0.25	2.12	–1.66	123	–0.91	–0.13	0.77	1.77	–1.04	0.75
							126	–0.80	0.10	0.50	–1.16	2.82	–1.56
							156	–0.60	0.47	0.46	–1.97	0.87	–2.27
							157	–0.61	0.43	0.24	–1.54	1.18	–1.99
							167	–0.79	0.31	0.82	–1.75	1.39	–2.20
							169	–0.71	0.48	0.41	–1.44	0.89	–2.41
							189	–0.88	0.50	0.58	–1.76	0.89	–2.22

Analog zum ersten Nadeljahrgang wurde die Bildung von Standortclustern aus den Kongenermustern des zweiten Jahrgangs versucht. Als auffälliger Ausreißerstandort wurde Nr. 38 ausgeschieden. Dieser besaß von allen Standorten die höchsten oder zweithöchsten Anteile der niedrig chlorierten Kongenere Nr. 77, 81, 105, 114 und dafür unterdurchschnittliche bis niedrigste Anteile der übrigen (höher chlorierten) PCB – mit Ausnahme des Kongeners Nr. 169, das hier den höchsten Anteil aller Standorte einnimmt.

Die anschließende Clusterbildung führte zur Auswahl einer 3-Cluster-Lösung (Abbildung 99 und Abbildung 165 auf S. 332). Die Cluster waren vollständig bzw. (Cluster E) weitestgehend homogen. Die in Tabelle 55 verzeichneten T-Werte verdeutlichen, dass an den zu Cluster E gehörenden, industrienahen Standorten die hoch chlorierten Kongenere das Muster prägen, während die niedrig chlorierten PCB im Vergleich zu den beiden anderen Clustern am schwächsten vertreten sind.

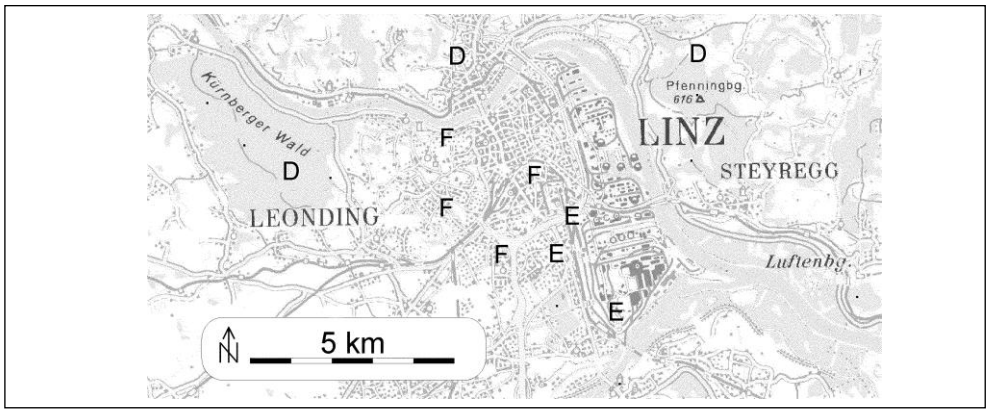


Abbildung 99: Gruppierung der Standorte nach dem PCB-Muster in 1½-jährigen Fichtennadeln

Cluster F, das sind Standorte des dicht bebauten Stadtgebietes, vermittelt zwischen den stark kontrastierenden Clustern E und D, mit Ausnahme der drei Kongenere Nr. 105, 118 und 123. Cluster D, der die peripherstenStandorte der Erhe-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

bung einnimmt, zeigt ein dem industrienahen Cluster E entgegengesetztes Kongenermuster, nämlich die höchsten Anteile niedrig chlorierter PCB und die niedrigsten Anteile der hoch chlorierten Kongenere. Eine derartige Verschiebung des Chlorierungsspektrums mit zunehmender Entfernung von Industrie und dicht bebautem Gebiet ist somit für beide Nadeljahrgänge nachweisbar und steht im Einklang mit der räumlichen Verteilung der die einzelnen Kongenere vertretenden Faktoren (Abbildung 97). Besonders ausgeprägt war dieses Bild an den randlich gelegenen Ausreißerstandorten 38 (2. Njg.) bzw. 222 (1. Njg.).

Tabelle 55: Merkmalsausprägung (T-Werte) der PCB-Cluster und des Ausreißerstandortes 38 (1½-jährige Fichtennadeln).

	Cluster:			Stdort.		Cluster:			Stdort.
PCB 6	**D**	**E**	**F**	**38**	**PCB-TE**	**D**	**E**	**F**	**38**
28	1.27	–1.07	–0.16	1.61	77	1.41	–0.75	–0.50	1.61
52	1.32	–1.04	–0.21	0.96	81	1.35	–0.75	–0.45	2.21
101	–1.26	0.97	0.21	–1.67	105	0.65	0.17	–0.61	1.62
138	–1.29	1.06	0.17	–1.46	114	0.55	–0.95	0.30	1.10
153	–1.26	1.08	0.14	–1.53	118	–1.34	0.22	0.84	–1.59
180	–1.25	1.07	0.14	–1.52	123	–0.41	0.13	0.21	–1.61
					126	–1.27	0.67	0.45	–0.81
					156	–1.35	0.87	0.36	–1.91
					157	–1.26	1.09	0.13	–1.64
					167	–1.31	0.85	0.34	–1.66
					169	–0.86	0.94	–0.06	6.11
					189	–1.19	1.11	0.06	–1.80

Es liegt nahe, diese Verschiebung (verstärktes Auftreten niedrig chlorierter PCB in den Randlagen, höher chlorierte PCB vor allem in der Nähe von Industrie und dicht bebautem Gebiet) in Bezug zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kongenere zu setzen. Dass letztere in enger Verbindung mit dem Chlorierungsgrad stehen, geht aus den Kongenereigenschaften hervor (Tabelle 91: S. 334). Die dort gegebenen Informationen können dahingehend verallgemeinert und ergänzt werden, dass niedrig chlorierte PCB sich leichter verflüchtigen, schlechter in fettartigen Geweben löslich sind (= niedriger Oktanol/Wasser-Partitionskoeffizient K_{OW}), bevorzugt in der Gasphase auftreten und erst bei niedrigeren Lufttemperaturen kondensieren (und sich dann als Feststoff oder an Partikel gebunden ablagern). Am anderen Ende des Spektrums stehen die schweren, vorwiegend partikelgebundenen (DUINKER & BOUCHERTALL 1989, FALCONER & BIDLEMAN 1995) und vergleichsweise besser fettlöslichen Kongenere mit vielen Chlorsubstituenten. Solche PCB-Kongenere besitzen wegen des Chlorierungsgrades und der Substituenten in Orthostellung besonders niedrigen Dampfdruck und einen hohen Oktanol/Luft-Partitionskoeffizienten K_{OA} (TREMOLADA et al. 1996), sie reichern sich daher bevorzugt in (lipophilem) biologischem Gewebe an. Außerdem sind die höher chlorierten PCB-TE schwerer biologisch abbaubar. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass die genannten Unterschiede die Verteilung der PCB in der Umwelt beeinflussen, so dass auch bei einer gemeinsamen Quelle mit einer Auftrennung der Kongenermischung nach unterschiedlichen Ausbreitungsdistanzen zu rechnen ist. Von gasförmigen (niedrig chlorierten) PCB kann eine weitere Verfrachtung erwartet werden, als von schweren partikelgebundenen Kongeneren.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Eine temperaturabhängige Fraktionierung atmosphärischer PCB-Gemische ist auf globaler Ebene unter dem Schlagwort „global distillation“ beschrieben und wird als Ursache für die Anreicherung flüchtiger Kongenere in der Polarregion vermutet. So wurde in arktischen Bodenproben eine relative Anreicherung leicht flüchtiger Kongenere bei Langstreckenverfrachtung nachgewiesen, nicht aber bei geringen Ausbreitungsdistanzen von bis zu 5 km von einer lokalen Quelle (BRIGHT et al. 1995). Aus Industriegebieten wurde ein signifikanter Anstieg des atmosphärischen PCB-Gehaltes (Dampf- und Partikelphase) mit der Lufttemperatur berichtet (CURRADO & HARRAD 2000), wobei aber die strenge Temperaturabhängigkeit mit zunehmender Windgeschwindigkeit verloren ging. Außerdem treten niedrig chlorierte PCB mit geringem K_{OA} leichter wieder von der Vegetation in die Atmosphäre über (BUCKLEY 1982, KÖMP & LACHLAN 1997, 2000), was zu Zyklen von Deposition und Wiederverflüchtigung führen kann. Auf diese Weise können solche Kongenere wahrscheinlich weite Distanzen zurücklegen („*grasshopper effect*“) und der Fraktionierungseffekt wird verstärkt (CURRADO & HARRAD 2000).

Weiters unterliegen gasförmige und partikuläre PCB den verschiedenen Formen der Deposition (nass/trocken) in unterschiedlichem Ausmaß. Regen entfernt vor allem die partikulären (hoch chlorierten) PCB aus der Luft (DUINKER & BOUCHERTALL 1989).

Die temperaturabhängige Kondensation der gasförmigen Kongenere trug möglicherweise dazu bei, dass die leichtesten PCB verstärkt in den Nadelproben der Peripherie gemessen wurden. Dabei muss vorausgeschickt werden, dass die nachfolgend zur Erläuterung herangezogenen Befunde in den älteren Nadeln, die bereits einer Winterperiode ausgesetzt waren, stets deutlicher ausgeprägt waren, als in den jüngeren Nadeln. Zur Veranschaulichung des vermuteten Zusammenhanges zwischen Lufttemperatur und PCB-Gehalten wurden die Temperatursummen für die Vegetationsperiode 1996 (exponiert waren erster und zweiter Nadeljahrgang) und für die Vegetationsperioden 1995 und 1996 (zweiter Nadeljahrgang) erhoben. Abbildung 100 stellt die interpolierten Zonen gleicher Temperaturen dar. Man erkennt, dass der Untersuchungsraum Unterschiede in den Temperatursummen zeigt, am wärmsten ist das Industrieareal und das dicht bebaute Stadtgebiet, von dort aus wird es nach den nördlichen und westlichen Randlagen hin kühler. Berücksichtigt man die Winterperiode, dann sind die räumlichen Temperaturunterschiede naturgemäß noch stärker ausgeprägt (Abbildung 100 rechts; der hier nicht dargestellte Gradient der winterlichen Tiefsttemperaturen entspricht dem in Abbildung 100 sichtbaren Verlauf).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

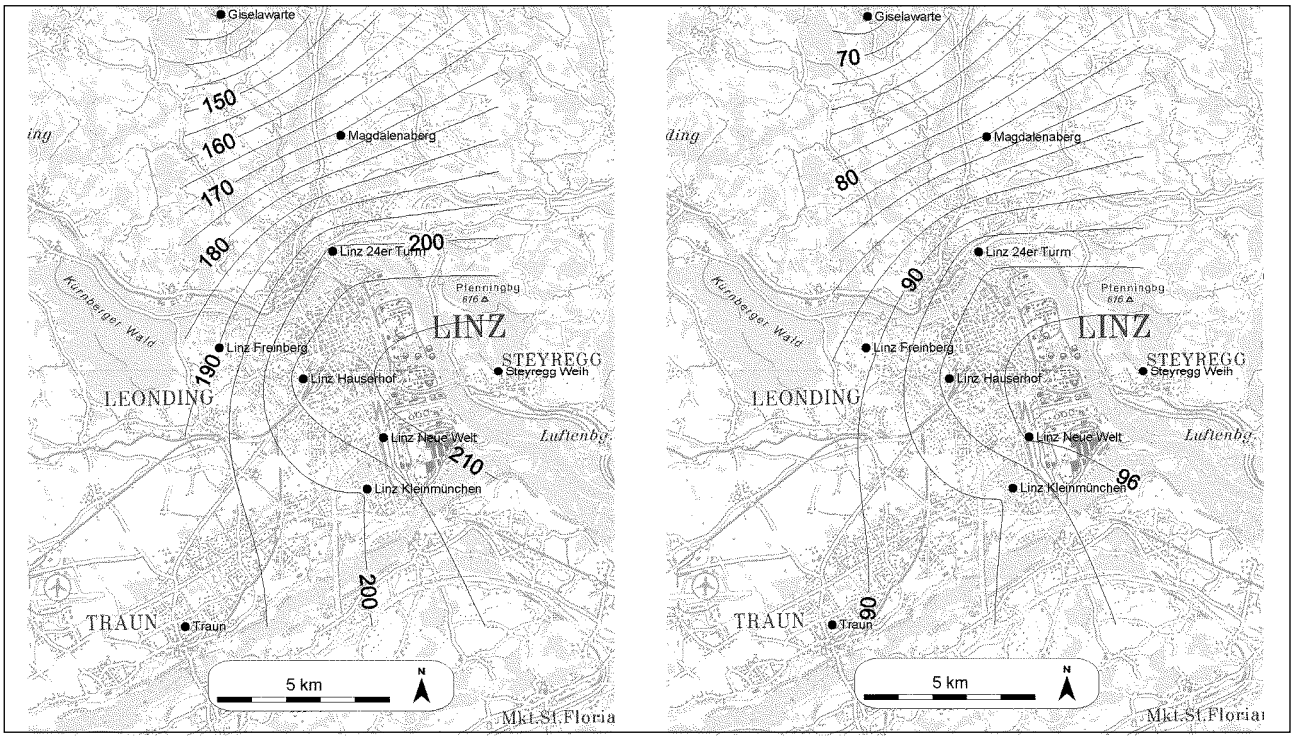


Abbildung 100: Temperatursumme (kumulierte Monatsmittel) der Monate Mai bis Oktober 1996 (links) bzw. Mai 1995 bis Oktober 1996 (rechts).

● *Lage der Messstationen.*

(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Kondensation ist zu erwarten, dass die gasförmigen PCB in den kühleren Zonen verstärkt an Nadeloberflächen kondensieren bzw. in partikelgebundener Form auf diese Oberflächen sedimentieren. Gleichzeitig muss eine geringere Wiederverflüchtigung (durch Verdampfung) absorbierter PCB angenommen werden. So führten WALLACE & HITES (1996) die beträchtlichen Schwankungen der atmosphärischen PCB-Konzentration im Tagesverlauf auf temperaturabhängige Unterschiede in der (Wieder-) Verflüchtigung aus Boden und Vegetation zurück. Abbildung 101 belegt, dass der auffällige räumliche Gradient der Nadelgehalte im Untersuchungsgebiet nicht auf die Tageszeit der Probennahme zurückzuführen ist.

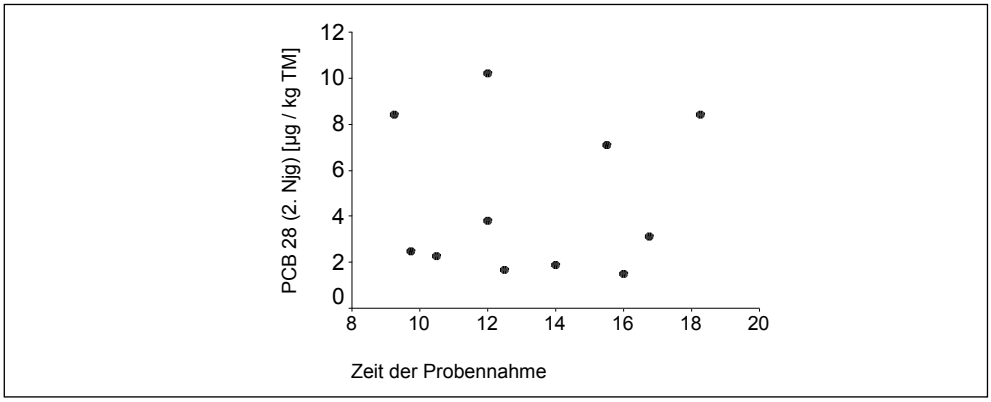


Abbildung 101: Zusammenhang zwischen PCB 28-Gehalt und Tageszeit bei der Probennahme (1½-jährige Nadeln).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Vergleicht man nun die Konzentrationen des verhältnismäßig leicht flüchtigen PCB 28 und des relativ schwer flüchtigen PCB 153 (Abbildung 102) mit dem Verlauf der Temperatursummen in Abbildung 101, dann erkennt man, dass das überwiegend gasförmige Kongener 28 tatsächlich in jenen kühleren Zonen höhere Nadelgehalte aufwies, in denen mit verstärkter Kondensation und schwächerer Wiederverflüchtigung zu rechnen ist[55]. Die gleiche Überlegung ist auf das entgegengesetzte räumliche Verteilungsmuster des vorwiegend partikulär gebundenen Kongeners 153 anzuwenden.

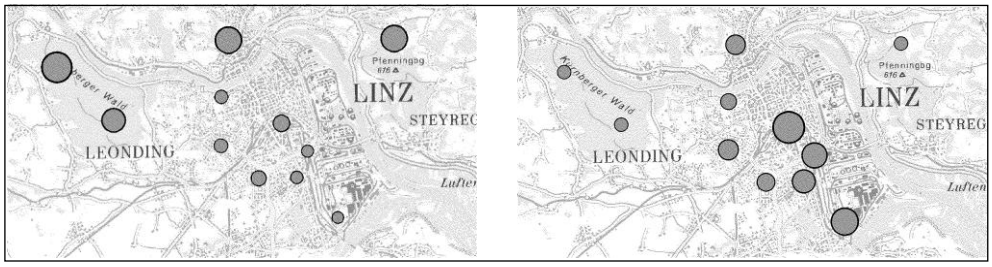


Abbildung 102: Konzentration der PCB-Kongenere 28 (links) und 153 (rechts) in 1½-jährigen Fichtennadeln.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

In allgemeinerer Form wird dieser Zusammenhang durch die Ergebnisse der Faktoranalyse untermauert. Wie bereits erwähnt, sprachen die Ergebnisse (v. a. die Verteilung der Faktorwerte) bei den älteren Nadeln deutlicher für eine temperaturabhängige Verteilung der PCB-Konzentrationen. Wenn die Korrelation zwischen den einzelnen Kongenergehalten mit Hilfe einer Faktoranalyse ausgenutzt wurde, um Gemeinsamkeiten im Auftreten bestimmter PCB zu identifizieren, dann stellte sich heraus, dass einerseits die leichterflüchtigen PCB, andererseits die schwererflüchtigen PCB miteinander assoziiert waren. Beim Vorliegen hoher Konzentrationen des Kongeners 77 war also damit zu rechnen, dass auch die Gehalte der ebenfalls niedrig chlorierten PCB 81 und 28 (v. a. im zweiten Nadeljahrgang) erhöht waren. Die Gehaltsschwankungen der einzelnen Kongenere ließen sich zu einem hohen Grad durch die Variation von nur zwei Faktoren wiedergeben, von denen einer die leichterflüchtigen (vorwiegend gasförmigen) Kongenere (z. B. PCB 28 in Abbildung 102), der andere die schwererflüchtigen Kongenere (z. B. PCB 153 in Abbildung 102) repräsentierte. Demgemäß spiegelte auch die Verteilung der Faktorwerte (hohe Werte entsprachen hohen Konzentrationen der repräsentierten PCB) die bei den einzelnen PCB festgestellte jeweils bevorzugte Verteilung in randlichen vs. zentralen Lagen wider – in ausreichender Deutlichkeit allerdings nur bei den Nadeln des zweiten Jahrgangs.

Wegen des jahrgangspezifischen Unterschiedes wird vermutet, dass die räumliche Fraktionierung zwischen niedrig und hoch chlorierten PCB in erster Linie auf den beschriebenen Zusammenhang zwischen Temperatur und Kondensation/Wiederverflüchtigung der niedrig chlorierten PCB zurückzuführen ist. Wäre es nur die wei-

[55] Hierzu muss eingeräumt werden, dass nicht an allen Standorten hohe PCB 28-Gehalte mit kühleren Temperaturen zusammenfielen (vgl. Abbildung 102 mit Abbildung 100), dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass für das nordöstlich gelegene Gebiet des Pfenningberges keine Temperaturdaten zur Verfügung standen, so dass die extrapolierten Isokaloren vermutlich zu hohe Temperaturen für den betroffenen Standort ausweisen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

tere Verfrachtungsdistanz gasförmiger gegenüber den partikelgebundenen (höher chlorierten) Kongeneren, dann müsste diese Auftrennung in vergleichbarem Ausmaß auch bei den jüngeren Nadeln zu beobachten gewesen sein. Dies war nicht der Fall, und der Umstand, dass nur die älteren Nadeln der winterlichen Periode tiefen Temperaturen ausgesetzt waren, spricht für einen Temperatureffekt. Auch die von CURRADO & HARRAD (2000; s. o.) beobachtete Abschwächung des temperaturabhängigen Fraktionierungseffektes durch höhere Windgeschwindigkeiten/Turbulenzen könnte für die vorliegenden Ergebnisse insofern von Bedeutung sein, als im Untersuchungsgebiet während der Wintermonate häufiger Kalmen und Inversionswetterlagen auftreten, als während der Vegetationsperiode. Dies könnte den Trennungseffekt weiter verstärken.

Die Unterschiede in der Verbreitung der PCB im Untersuchungsgebiet, die, wie schon dargelegt, mit dem Chlorierungsgrad der jeweiligen Kongenere zusammenhingen, fanden schließlich auch ihre Entsprechung im Kongener*muster* des älteren Nadeljahrganges, also im relativen Beitrag der einzelnen Kongenere zum Gesamt-PCB-Gehalt. Die Musterunterschiede reichten aus, um bei jedem Nadeljahrgang drei Standortgruppen (= Cluster) mit verschiedenem Kongenermuster zu identifizieren. Das bedeutet, dass die zu einem Cluster gehörenden Probennahmepunkte einander im Muster ähnelten, und sich von den Standorten der übrigen Cluster aufgrund dieses Musters unterschieden. In Übereinstimmung mit den oben angeführten Beobachtungen zeichneten sich die peripher gelegenen Standortcluster durch hohe Anteile der niedrig chlorierten PCB aus. Zwar konnten auch beim ersten Nadeljahrgang drei Cluster von Standorten ähnlichen Musters unterschieden werden, von denen jedenfalls zwei konsistent durch die Anteile entweder niedrig oder hoch chlorierter PCB dominiert wurden. Allerdings war die räumliche Verteilung der Standortcluster recht heterogen. Eine deutliche Trennung zwischen peripheren Standorten mit vorwiegend niedrig chlorierten PCB im Muster und zentralen, durch höher chlorierte PCB dominierten, Standorten war nicht möglich.

Bei Betrachtung des mittleren Kongenermusters traten bei den dioxinähnlichen PCB vergleichsweise geringe Unterschiede zum Muster von Hintergrundstandorten auf (Abbildung 96 auf S. 211). Die (in Summe um ein Mehrfaches höher konzentrierten) PCB 6 hingegen zeigten deutliche Musterunterschiede zwischen Linzer und Hintergrundstandorten, wobei das Muster im Raum Linz von den höher chlorierten, schwereren Kongeneren geprägt war, an den Hintergrundstandorten hingegen die leichteren niedrig chlorierten PCB dominierten. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer größeren Ausbreitungsdistanz der niedrig chlorierten, leichteren Verbindungen.

Hieraus, und aus den weiter oben angestellten Überlegungen kann vermutet werden, dass es bei der Verfrachtung von PCB-Mischungen auf jeden Fall zu einer Fraktionierung kommt, wobei der Anteil der niedrig chlorierten, leichterflüchtigen Kongenere in Nadelproben mit der Entfernung von der Quelle zunimmt. Diese Fraktionierung fiele allerdings über kürzere Strecken (< 10 km im Untersuchungsgebiet) erst dann ins Gewicht, wenn zusätzlich der „Destillationseffekt“ tiefer (Winter-)temperaturen hinzukommt.

Da die Verfrachtung der PCB in kongenerspezifisch unterschiedlichem Ausmaß als Gas oder in der Partikelphase erfolgt, sei daran erinnert, dass im Zuge dieser Studie sowohl frei stehende als auch Fichten am Rande bzw. im Inneren von Waldbeständen beprobt wurden (siehe Beschreibung der Probennahme in Teil A und Abbildung 103).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

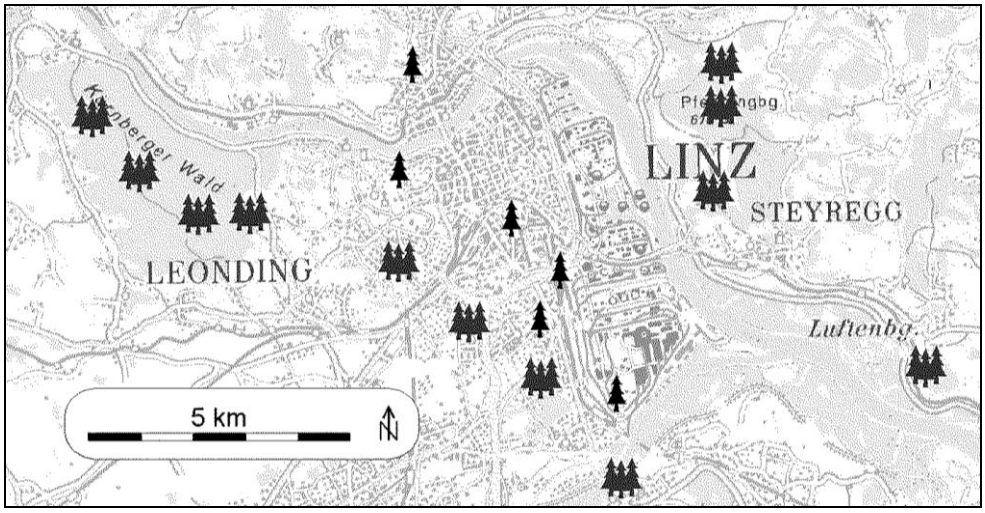


Abbildung 103: Herkunft der Proben von Einzelbäumen (🌲) oder Waldbeständen (🌲🌲).(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Sieht man von sonstigen Einflüssen (Geländeform, Bebauung, lokale Windverhältnisse) ab, dann ist an Waldrändern und besonders im Waldinneren mit erhöhter Deposition von partikulären Frachten zu rechnen als an Einzelbäumen. Grund dafür ist der durch die höhere aerodynamische Rauheit bedingte Massenfluss in die Kronenschicht. Wie vorhergehend beschrieben, finden sich erhöhte Gehalte der höher chlorierten PCB, die bevorzugt als Aerosol transportiert werden, im zentralen Untersuchungsgebiet. Gerade dabei handelt es sich aber vorwiegend um Proben von Einzelbäumen. Das verstärkte Auftreten partikulärer PCB in den Nadeln dieser Standorte ist somit durch aerodynamische Unterschiede (Filterwirkung) zwischen Einzelbäumen und Baumbeständen nicht erklärbar. Eine rasche Sedimentation der partikulären PCB-Frachten (in Quellnähe) und die verstärkte Kondensation gasförmiger Kongenere in den kühleren randlichen Lagen bleiben also die wahrscheinlichsten Erklärungen für die beobachteten kongenerspezifischen Konzentrations- und Musterunterschiede im Untersuchungsgebiet.

3.4 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

Anm.: Die Abkürzungen für die verschiedenen Schadstoffklassen sind im Abkürzungsverzeichnis zusammengefasst.

3.4.1 Nadelgehalte

Die in den Nadeln gemessenen Dioxin- und Furangehalte lassen darauf schließen, dass im Linzer Untersuchungsraum eine deutlich höhere Belastung mit diesen Schadstoffen im Vergleich zu entlegenen Standorten vorlag. So betrug die durchschnittliche PCDD/F-Summe (Median) mehr als das Fünffache der an Hintergrundstandorten Kärntens und Sloweniens (WEISS 2001) gemessenen Werte, ausgedrückt in toxischen Äquivalenten für Mensch/Säugetiere sogar mehr als das 7.5-fache (Tabelle 42: S. 181). Tabelle 56 und enthalten die Stichprobenstatistiken für die PCDD/F-Konzentrationen in Fichtennadeln des Untersuchungsgebietes.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 56: PCDD/F-Gehalte im 1. Nadeljahrgang.

				Perzentile					
	m	**s**	**Min**	**10**	**25**	**50**	**75**	**90**	**Max**
TCDD	.94	.64	.31	.31	.48	.93	1.09	1.71	3.05
PeCDD	2.01	.82	1.13	1.14	1.20	1.98	2.32	3.29	4.32
HxCDD	6.58	1.70	4.32	4.48	5.34	6.67	6.96	10.24	10.38
HpCDD	6.57	3.03	3.58	3.77	4.63	5.67	7.53	11.15	15.73
OCDD	7.84	3.36	5.37	5.37	5.91	6.88	8.51	13.17	18.85
∑ PCDD	23.94	7.61	15.26	15.35	18.39	21.88	27.76	36.80	43.75
TCDF	12.34	10.67	2.32	4.25	6.13	7.92	16.04	37.01	38.25
PeCDF	6.11	4.05	1.47	1.98	3.33	5.00	7.32	13.45	15.68
HxCDF	2.57	1.03	.95	1.03	1.82	2.64	3.21	3.96	4.95
HpCDF	2.37	.93	1.16	1.16	1.66	2.07	3.45	3.83	3.96
OCDF	2.13	2.16	.00	.68	.98	1.24	2.62	7.38	7.53
∑ PCDF	25.52	16.50	5.89	9.52	15.18	18.94	32.06	57.71	65.88
∑ PCDD/F	**49.46**	**19.07**	**21.16**	**24.86**	**36.20**	**45.42**	**66.54**	**77.24**	**90.62**
∑ $TE_{Säuger}$	**.78**	**.41**	**.27**	**.28**	**.45**	**.75**	**1.03**	**1.37**	**1.87**
∑ $TE_{Vögel}$	**1.98**	**1.11**	**.47**	**.74**	**1.11**	**1.93**	**2.46**	**3.88**	**4.99**

Einheiten: ng kg^{-1} TS bzw. ng TE kg^{-1} TS; m…Mittelwert, s…Standardabweichung, Stichprobenumfang n = 17; Min/Max…Minimum/Maximum

Tabelle 57: PCDD/F-Gehalte im 2. Nadeljahrgang.

	m	**s**	**Min**	**Perzentile**					**Max**
				10	**25**	**50**	**75**	**90**	
TCDD	1.07	.79	.00	.10	.56	.92	1.50	2.75	3.05
PeCDD	1.66	.89	.53	.54	1.19	1.63	1.84	3.46	3.67
HxCDD	4.16	1.35	2.33	2.45	2.94	4.07	4.97	6.51	6.63
HpCDD	5.78	1.61	2.98	3.32	4.99	5.51	6.60	8.72	8.98
OCDD	8.21	3.26	3.16	3.39	4.76	8.82	11.18	12.09	12.11
∑ PCDD	20.89	5.92	9.61	10.89	17.05	21.31	26.90	29.63	30.25
TCDF	8.70	4.44	3.92	4.19	7.23	7.44	9.55	18.82	21.07
PeCDF	7.05	3.85	2.48	2.70	3.96	6.64	8.45	15.37	16.85
HxCDF	4.53	2.89	1.23	1.34	2.42	3.94	5.62	10.48	11.03
HpCDF	2.81	2.91	.60	.71	1.46	2.35	2.68	9.64	11.35
OCDF	2.99	5.87	.43	.44	.54	1.68	1.94	16.93	20.54
∑ PCDF	26.08	14.46	8.69	9.60	17.31	22.29	28.21	55.04	56.50
∑ PCDD/F	**46.97**	**17.74**	**18.30**	**20.49**	**36.65**	**45.75**	**53.99**	**78.28**	**79.46**
∑ $TE_{Säuger}$	**1.13**	**.57**	**.29**	**.36**	**.94**	**1.01**	**1.36**	**2.34**	**2.54**
∑ $TE_{Vögel}$	**2.85**	**1.55**	**.40**	**.61**	**2.32**	**2.77**	**3.12**	**6.09**	**6.68**

Einheiten: ng kg^{-1} TS bzw. ng TE kg^{-1} TS; m…Mittelwert, s…Standardabweichung, Stichprobenumfang n = 11, Min/Max…Minimum/Maximum

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.4.2 Verteilung im Untersuchungsgebiet

Während beim Absolutgehalt der PCDD/F in den ½-jährigen Fichtennadeln kein räumlicher Belastungsschwerpunkt identifizierbar war (sieheAbbildung 104), zeigte die Toxizitätsäquivalentskonzentration einen auffällig erhöhten Wert am Standort 119. Dieser Standort im Nahbereich der VOEST besaß auch bei den PAK, PCB und einer Reihe von Schwermetallen auffällig hohe Gehalte.

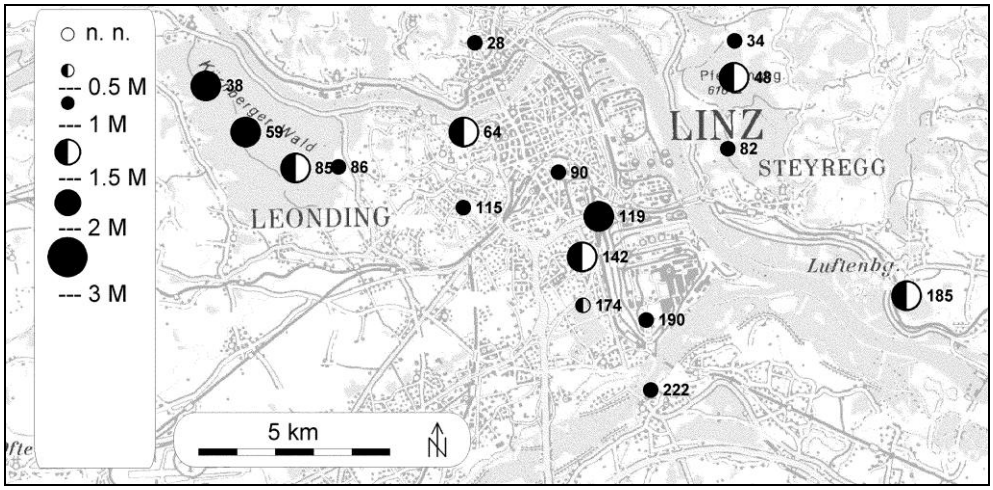


Abbildung 104: Gesamtkonzentration [ng kg^{-1} TS] polychlorierter Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) in ½-jährigen Fichtennadeln. Symbole nach Vielfachen des Stichprobenmedians M.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

3.4.3 Jahrgangsunterschiede

So wie bei den PAK und den dioxinähnlichen PCB, war auch die PCDD/F-Summe in den jüngeren Nadeln höher (jedoch nicht signifikant; Abbildung 105). Ausgedrückt in toxischen Äquivalenten waren aber die älteren Nadeln stärker belastet. Bereits bei der Diskussion der PCB (siehe Kapitel 3.3.4) wurde festgestellt, dass der Grund für das Auftreten geringerer Konzentrationen eines akkumulierenden Schadstoffes im länger exponierten älteren Nadeljahrgang nicht mit Sicherheit feststellbar war. Eine deutliche Abnahme der PCDD/F-Gehalte im zweiten Nadeljahrgang wurde von WEISS (1998) an einem Hintergrund-Waldstandort (d. h. ohne Belastung durch lokale Emittenten) nachgewiesen und wurde dort mit der verringerten Affinität (niedrigerer Wachsgehalt) älterer Nadeln und verstärkter Freisetzung wachsgebundener PCDD/F (durch Abrasion der Nadeloberfläche) in Verbindung gebracht. Die beschriebenen Mechanismen sind auch im vorliegenden Fall denkbar. Für eine Senkung der Nadelkonzentrationen durch den Abrieb der Nadeloberfläche sprechen indirekt auch die Beobachtungen von HORSTMANN et al. (1997), die zum Schluss kommen, dass der Abrieb von Cuticulateilchen – abseits vom Nadelverlust als solchem – einen wesentlichen Eintragspfad von niedrig chlorierten PCDD/F in den Waldboden darstellt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

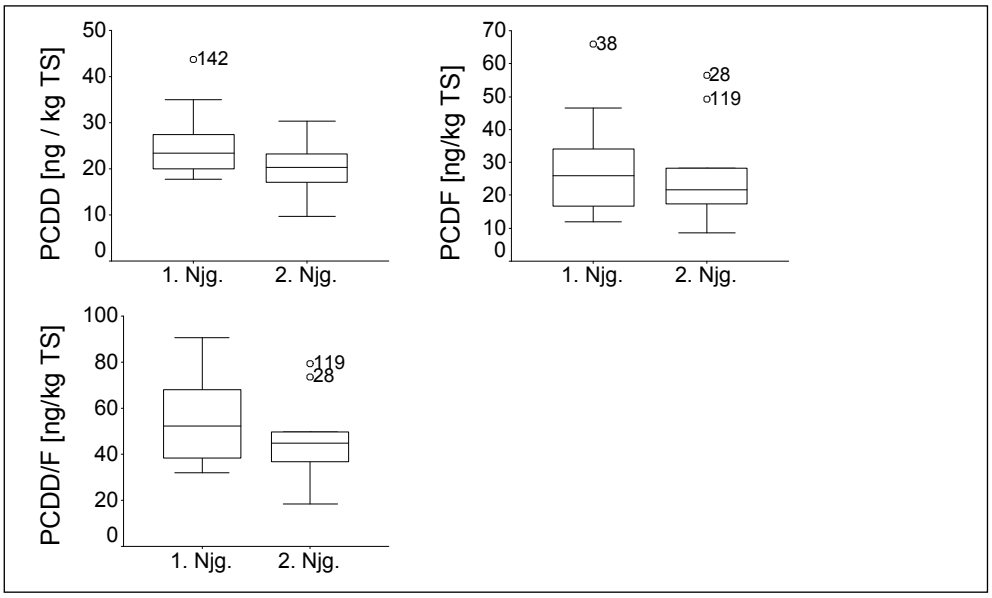


Abbildung 105: Vergleich der Wertebereiche der PCDD-, PCDF- und PCDD/F-Konzentrationen in Fichtennadeln des ersten und zweiten Nadeljahrgangs (n = 10, gepaarte Beobachtungen). Ausreißer (o) tragen die Nummern der zugehörigen Probenstandorte.

Wie aus Abbildung 106 hervorgeht, verschob sich das Homologenmuster von den jüngeren zu den älteren Nadeln hin zu den höher chlorierten Furanen. Trotzdem wurde auch das Profil der älteren Nadeln (wie beim ersten Nadeljahrgang) vom TCDF-Anteil dominiert.

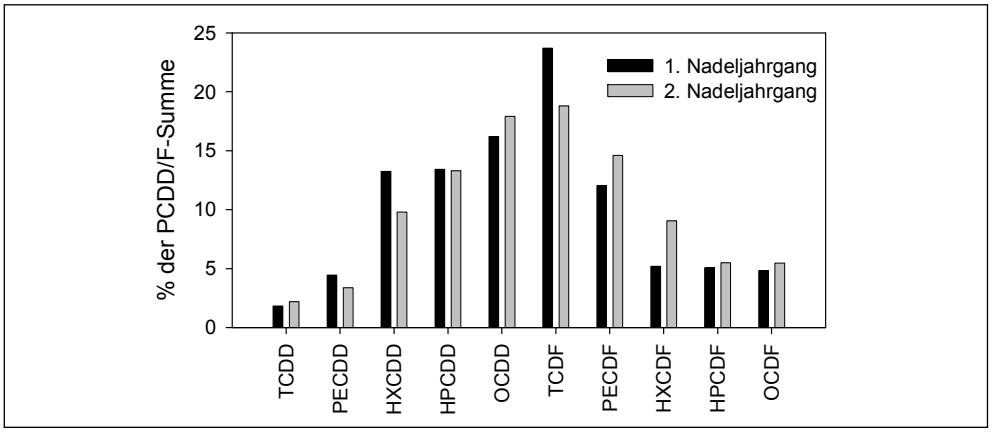


Abbildung 106: Jahrgangsunterschiede im mittleren PCDD/F-Homologenmuster (n = 10).

Wie es zu dieser Verschiebung kommt, ist nicht unmittelbar ersichtlich. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich bereits die Immissionsbedingungen im Laufe der Vegetationsperioden bzw. Jahreszeiten geändert hatten (etwa durch wechselnde Beiträge verschiedener Verursacher, oder – industrieseitig – durch variierende Prozessbedingungen: CIEPLIK et al. 2003). Zweitens ist bekannt, dass sich beim atmosphärischen Transport der PCDD/F-Anteil zwischen niedrig chlorierten (vorwiegend gasförmigen) und hoch chlorierten (partikelgebundenen) Homologen in Abhängigkeit von der Lufttemperatur und selektiver Auswaschung der partikulären PCDD/F verschiebt, und dass sich das Homologenprofil mit zunehmender Transportdauer von den Furanen zu den Dioxinen hin verlagert. Diese Einflüsse

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

sind in ihrer Auswirkung auf das PCDD/F-Muster in WEISS (1998) ausführlich diskutiert. Drittens muss auch mit einer unterschiedlichen Stabilität der an/in den Nadeln sorbierten PCDD/F gegenüber abiotischer (z. B. photochemischer) Zersetzung und allenfalls biotischem Ab-/Umbau gerechnet werden. Welche dieser Faktoren im Einzelnen die beobachtete Musterverschiebung bedingten, bleibt unklar.

3.4.4 Musteranalysen und multivariate Analysen

Zahlreiche Dioxin- bzw. Furanhomologe waren hoch und signifikant miteinander korreliert (Tabelle 74: S. 315). Darüber hinaus lieferten die Gehalte einzelner Furane gute Hinweise auf die PCDD/F-Summe (Abbildung 107).

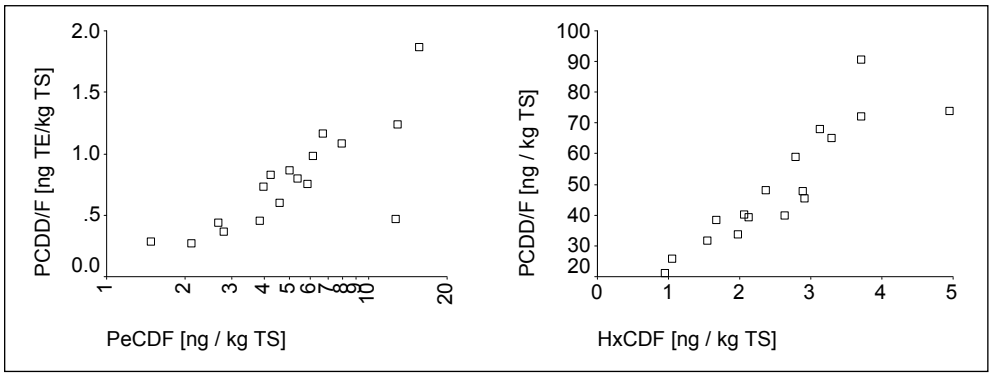


Abbildung 107: Zusammenhang Furanhomologe und PCDD/F-Summe (½-jährige Nadeln).

Diese oben geschilderten korrelativen Zusammenhänge wurden im Rahmen einer Faktoranalyse ausgewertet, um zu erkennen, welche der PCDD/F-Homologen bevorzugt miteinander in den Nadeln auftraten. Solcherart sollten Ähnlichkeiten in der Immissionssituation im Untersuchungsgebiet aufgedeckt werden[56]. Abbildung 109 demonstriert diese Musterunterschiede. Jeder der drei dort dargestellten Faktoren repräsentiert bestimmte Homologe, und zwar umso stärker, je höher deren jeweilige Ladung (Absolutbetrag, maximal 1) auf dem betreffenden Faktor ist. Faktor 1 in Abbildung 109 beispielsweise ist ein guter Maßstab für die Konzentrationen der hoch chlorierten PCDDF (HxCDD, HpCDD/F und OCDD/F). Das bedeutet zugleich, dass die besagten Homologen eng miteinander korreliert sind. Die Konzentrationen der niedrig chlorierten Dibenzofurane (tetra- bis hexachlorierte Homologe) werden hingegen von Faktor 2 besser wiedergegeben. Die Verteilung der Faktorwerte für Faktor 2 ist deswegen von besonderem Interesse, weil er v. a. auch hohe Ladungen der Penta- und HexaCDF besitzt. Es handelt sich dabei um jene Homologen, die am stärksten mit der durch den PCDD/F-Gesamtgehalt überhaupt repräsentierten toxischen Äquivalenz für Mensch/Säugetiere korreliert waren (Abbildung 107; Tabelle 74: S. 315). Faktor 3 schließlich repräsentiert die tetra- bis hexachlorierten Dioxinhomologen. Die drei Faktoren erklären mitsammen 84 % der in den Ausgangsdaten enthaltenen Varianz, eignen sich also sehr gut, um die Verteilung der insgesamt zehn PCDD/F-Homologen im Untersuchungsgebiet vereinfacht wiederzugeben. Faktor 1 erklärt mehr der Ausgangsvarianz als die Faktoren 2 und 3 gemeinsam, die Konzentration der hoch chlorierten Homologen (mit hohen Ladungen auf diesen Faktor) streut im Untersuchungsgebiet also am stärksten.

[56] Verwendet wurde die Korrelationsmatrix der logarithmierten Werte.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

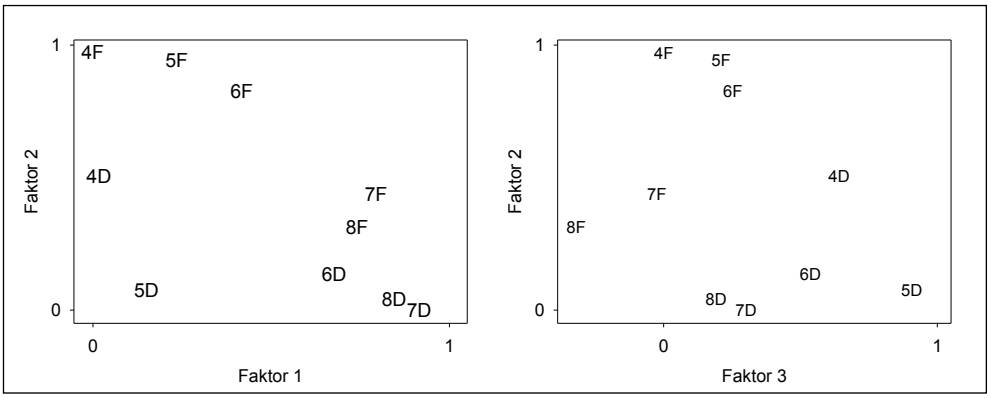


Abbildung 108: Faktorladungen der PCDD/F-Homologen (½-jährige Nadeln). (4D…TCDD, 8F…OCDF etc.)

Nachstehend sind die zu diesen Faktoren gehörigen Faktorwerte für jeden Probenstandort aufgetragen (Abbildung 109). Große Symboldurchmesser bezeichnen hohe Faktorwerte, also hohe Konzentrationen der durch den betreffenden Faktor repräsentierten PCDD/F. Man erkennt eine recht heterogene Verteilung der hoch chlorierten Homologen im Untersuchungsgebiet. Hohe Nadelkonzentrationen (große Symbole) finden sich in Industrienähe, aber auch an den peripheren Standorten ganz im Osten und im Westen des Untersuchungsgebietes. Faktor 2, und damit die niedrig chlorierten Furane (Abbildung 108) findet sich ebenfalls verstärkt in Industrienähe, besitzt aber einen auffälligen Schwerpunkt im Bereich des westlich gelegenen Kürnberger Waldes. Die niedrig chlorierten Dioxine nehmen nach den westlichen Randlagen hin ab und zeigen erhöhte Konzentrationen (hohe Werte von Faktor 3) in Industrienähe, dicht bebautem Gebiet und an den zu Industrie und Stadt hin weisenden Hängen des Pfenningberges (Abbildung 109).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

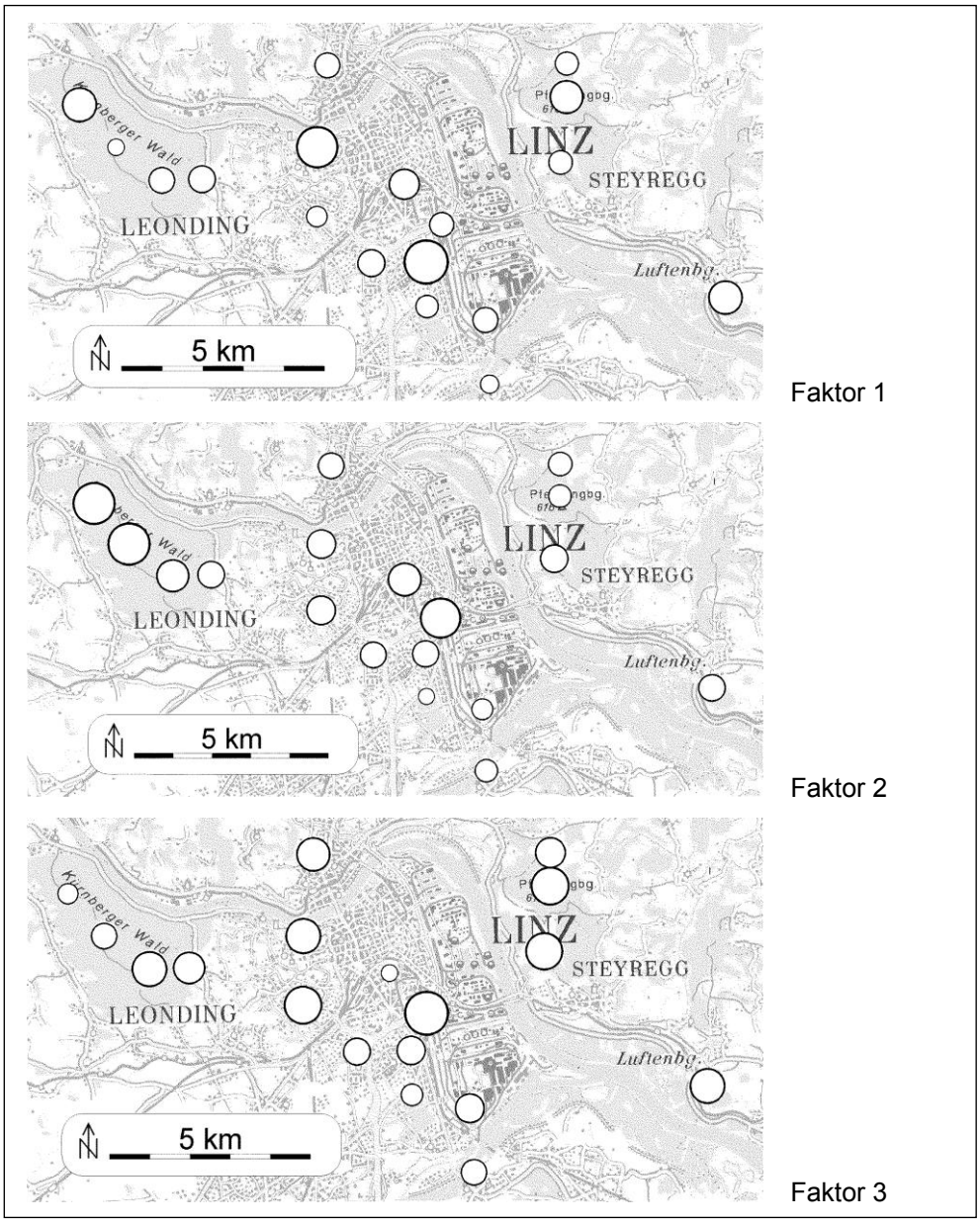


Abbildung 109: Faktorwerte der Probenstandorte (½-jährige Nadeln). Je größer der Kreis, desto höher der Faktorwert.

Bei der Faktoranalyse des zweiten Nadeljahrgangs (ohne Standort 28[57]) wurden zwei Faktoren extrahiert, die gemeinsam 84 % der Ausgangsvarianz erklärten. Die im Untersuchungsgebiet vorgefundenen Konzentrationsunterschiede der PCDD/F in den älteren Nadeln ließen sich also größtenteils durch die Werte nur zweier Faktoren wiedergeben. Faktor 1 in Abbildung 110 ist durch hohe Ladungen der niedrig chlorierten Dioxine und Furane geprägt, außerdem aber auch durch HpCDD. Demgegenüber repräsentiert Faktor 2 die hoch chlorierten Homologen.

[57] Dieser Standort besaß im Vergleich zu den übrigen Punkten so hohe Konzentrationen der hepta- und oktochlorierten Furane, dass er (auch bei log-Transformation) die entsprechenden Korrelationen übermäßig verzerrt hätte (der Standort wurde auch anhand seines PCDD/F-Musters als Ausreißer eingestuft: siehe nachfolgende Clusteranalysen und Abbildung 167 auf S. 333).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

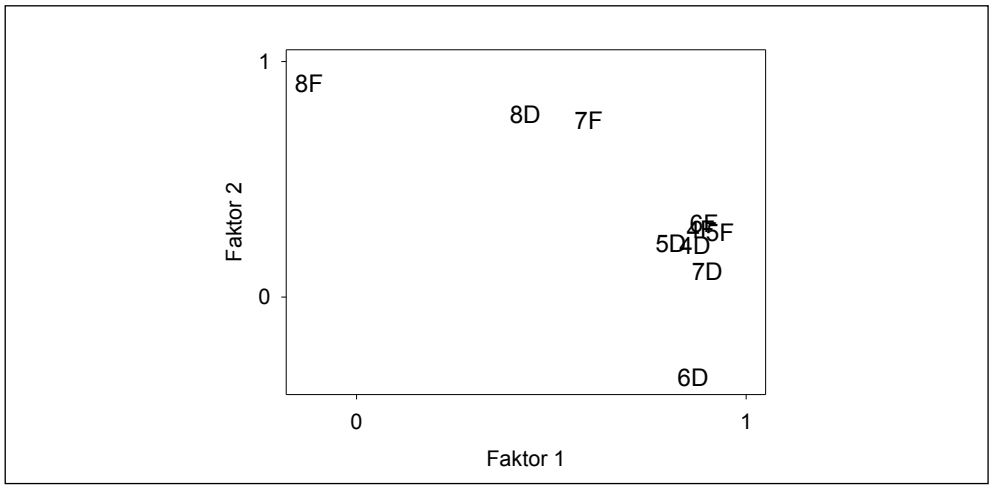


Abbildung 110: Faktorladungen der PCDD/F-Homologen (1½-jährige Nadeln). (4D…TCDD, 8F…OCDF etc.).

Die Verteilung der Faktorwerte im Untersuchungsgebiet lässt bei Faktor 1 für den zweiten Nadeljahrgang wiederum kein ausgeprägtes Muster erkennen. Die höchsten Werte traten in Industrienähe westlich der Sinteranlage der VOEST sowie an einem Standort im Kürnberger Wald auf. An diesen Punkten lagen also besonders hohe Konzentrationen der tetra- bis hexachlorierten Homologen und der HpCDD vor. Das ist insofern bedeutsam, als hierunter auch PeCDF und HxCDF fallen, die im 2. Njg. sehr eng mit den toxischen Äquivalenten des PCDD/F-Gesamtgehaltes korreliert waren (Tabelle 75: S. 315). Deutlicher ist dagegen die Werteverteilung von Faktor 2. Dieser Faktor, und damit die repräsentierten hoch chlorierten Homologen HpCDF und OCDD/F zeigt eine zentrale Häufung hoher Werte, wobei die höchsten Werte ringförmig um das dicht bebaute Stadtgebiet bzw. in Industrienähe erreicht wurden und die niedrigsten Werte (d. h. niedrige Gehalte der hoch chlorierten Homologe) in den Randlagen auftraten (Abbildung 111).

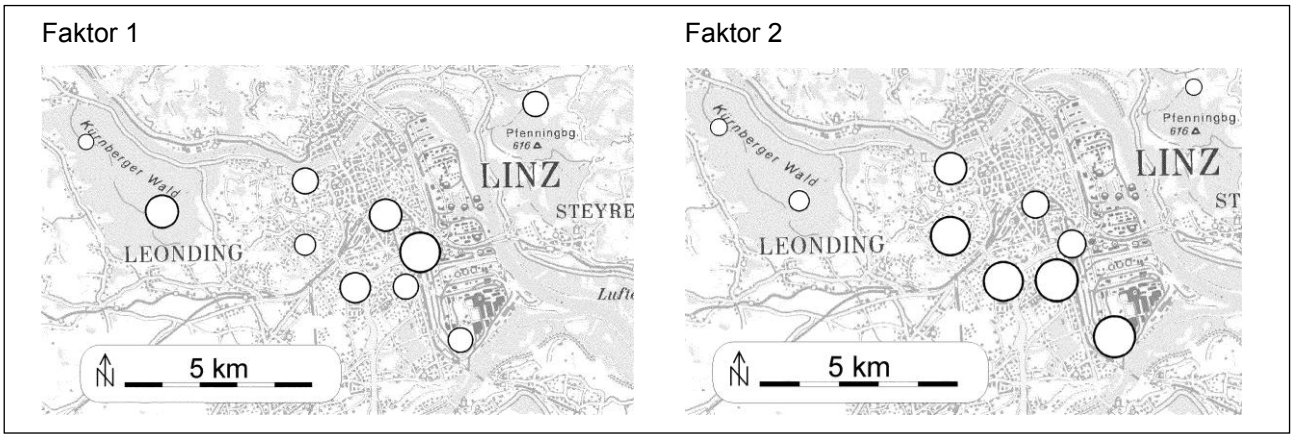


Abbildung 111: Faktorwerte der Probenstandorte (1½-jährige Nadeln). Je größer der Kreis, desto höher der Faktorwert.

Die Faktoranalyse belegte also, dass in beiden Nadeljahrgängen hohe Gehalte der hoch chlorierten (7–8 Chlorsubstituenten) Homologen im zentralen Bereich des Untersuchungsgebietes, d. h. im dicht bebauten Stadtgebiet und in Industrienähe auftraten. Die niedrig chlorierten Dioxine und Furane (4–6 Chloratome) konzentrierten sich in in den Randlagen des Untersuchungsgebietes, mit Ausnahme des industrienahen Standortes 119, der immer auch hohe Werte des für die niedriger

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

chlorierten Homologen repräsentativen Faktors besaß. Diese räumliche Auftrennung nach Chlorierungsgrad wurde – deutlicher ausgeprägt – schon bei den PCB beobachtet (siehe Kapitel 3.3.4). PCDD/F und PCB weisen Gemeinsamkeiten in der Abhängigkeit physikalisch-chemischer Parameter vom Chlorierungsgrad auf: je höher der Chlorierungsgrad, desto geringer die Flüchtigkeit und desto bedeutender die partikelgebundene (ggü. der gasförmigen) Verfrachtung in der Atmosphäre. Bei den niedrig chlorierten (vorwiegend als Gas verbreiteten) Dioxinen/Furanen tritt wieder das Phänomen der temperaturabhängigen Kondensation in Erscheinung, wie schon bei den PCB dargelegt. Es ist daher wahrscheinlich, dass der räumlichen Fraktionierung der PCDD/F die gleichen Mechanismen zugrunde liegen, die auch bei den PCB zu einer Wanderung der niedriger chlorierten Kongenere nach den Randlagen hin führten. Diese Auftrennung nach Chlorierungsgrad zeigte allerdings bei den PCB stärkere Jahrgangsunterschiede (trat bei den älteren Nadeln deutlicher zutage) als im Falle der PCDD/F.

Laut EITZER & HITES (1989) und TYSKLIND et al. (1993) nimmt das PCDD/PDCF-Verhältnis belasteter Luftmassen während des atmosphärischen Transports zu. WEISS (1998) zeigte, dass Fichtennadeln hoch gelegener alpiner Standorte mit besonders langen Antransportstrecken belasteter Luftmassen ein signifikant höheres PCDD/PCDF-Verhältnis aufwiesen, als Nadeln anderer österreichischer Hintergrundstandorte. Der mittlere PCDD/PCDF-Quotient (Median ca. 4) der hoch gelegenen Standorte war ungefähr 2.3-mal so hoch wie der der übrigen Hintergrundstandorte (Median ca. 1.7). Das im Vergleich dazu noch niedrigere PCDD/PCDF-Verhältnis der Nadeln im Raum Linz[58] (siehe Abbildung 113 a) weist daher erwartungsgemäß auf einen geringeren Quellabstand hin. WEISS (1998) fand starke regionale Unterschiede im Verhältnis hoch chlorierte/niedrig chlorierte Homologe an Hintergrundstandorten: Verhältniszahlen größer als zehn fanden sich vorwiegend an den alpinen Standorten, Verhältniszahlen < 10 an den restlichen Hintergrundstandorten. Größere Verhältniszahlen (mehr Hochchlorierte) weisen auf längeren atmosphärischen Transport hin. Der Vergleichbarkeit halber wurde die in WEISS (1998) getroffene Einteilung in Hochchlorierte (6–8 Chlorsubstituenten) und niedrig chlorierte (TCDD, TCDF, PeCDF) in dieser Arbeit übernommen. Das für den Raum Linz typische Verhältnis lag bei 2.0 (Medianverhältnis; siehe Abbildung 112 b) und damit deutlich unter jenem hoch gelegener Hintergrundstandorte (Median ca. 25, WEISS 1998) – wiederum ein Hinweis auf eine größere Nähe zu atmosphärischen PCDD/F-Emissionen.

[58] Medianverhältnis = 1.25

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

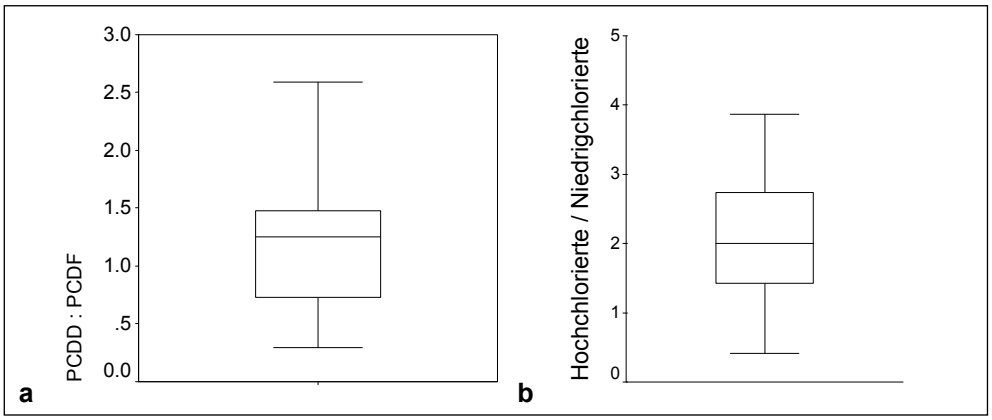


Abbildung 112: (a) Konzentrationsverhältnis von PCDD zu PCDF in Nadelproben des ersten Nadeljahrgangs im Raum Linz (Probenanzahl n = 17). (b) Verhältnis hoch zu niedrig chlorierten PCDD/F im selben Probenmaterial.

Das mittlere Homologenmuster[59] der PCDD/F im Untersuchungsgebiet und an entlegenen Waldstandorten (WEISS 1998, 2001) ist in Abbildung 113 dargestellt. Man erkennt beim zweiten Nadeljahrgang (Abbildung 113 a) eine stetige Zunahme der Anteile der Dioxinhomologen mit deren Chlorierungsgrad, während der Anteil der Furanhomologen in entgegengesetzter Weise abnimmt. Im ersten Nadeljahrgang ist dieses Muster ähnlich, allerdings waren die hexachlorierten Dioxine in Linz und in einer Vergleichsstudie (WEISS 1998) auffällig stark vertreten (siehe Abbildung 113 b).

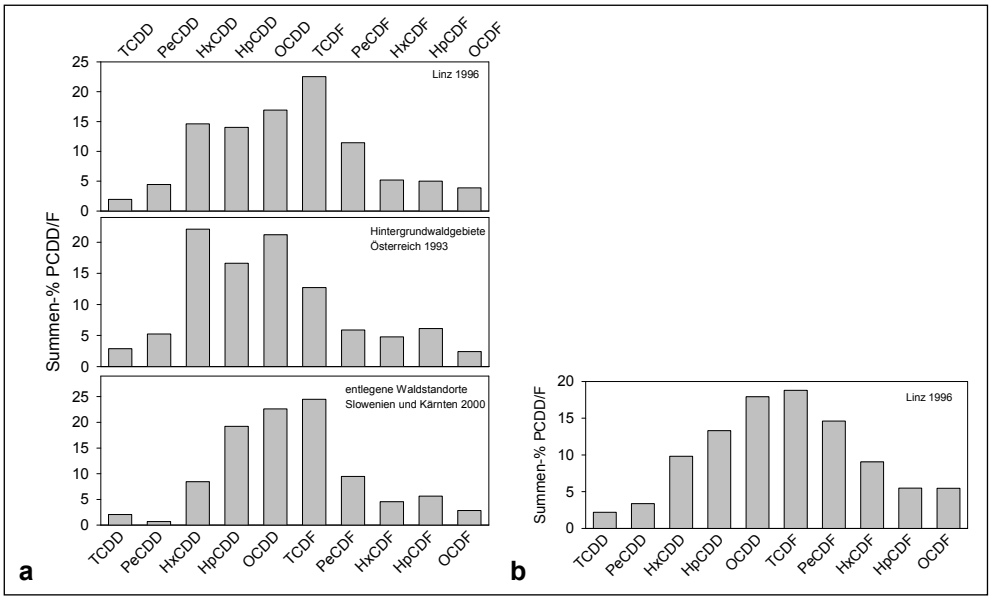


Abbildung 113: Mittleres Homologenmuster polychlorierter Dibenzodioxine und -furane (a) in ½-jährigen Fichtennadeln im Untersuchungsgebiet und an entlegenen Waldstandorten, (b) in 1½-jährigen Fichtennadeln des Untersuchungsgebietes.

[59]Mittelwert der Homologenanteile am PCDD/F-Gesamtgehalt an den einzelnen Standorten

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Anhand des PCDD/F-Homologenmusters wurden die Standorte zu Clustern ähnlicher Muster gruppiert[60]. Bei Clusterbildung mit dem *single linkage*-Verfahren fielen die Standorte 119 (1. Nadeljahrgang) bzw. 28 und 115 (2. Njg.) als Ausreißer mit extrem abweichendem PCDD/F-Muster auf (Abbildung 166 auf S. 333) und wurden bei der nachfolgenden Bildung homogener Cluster mit dem *Ward*-Verfahren nicht berücksichtigt[61].

Bei der Standortgruppierung nach dem *Ward*-Verfahren wurde für den ersten Nadeljahrgang eine 3-Cluster-Lösung gewählt, für den 2. Njg. wurden zwei Cluster beibehalten. Die Zuteilung der Standorte zu den ermittelten Clustern geht aus Abbildung 114 und Abbildung 116) hervor.

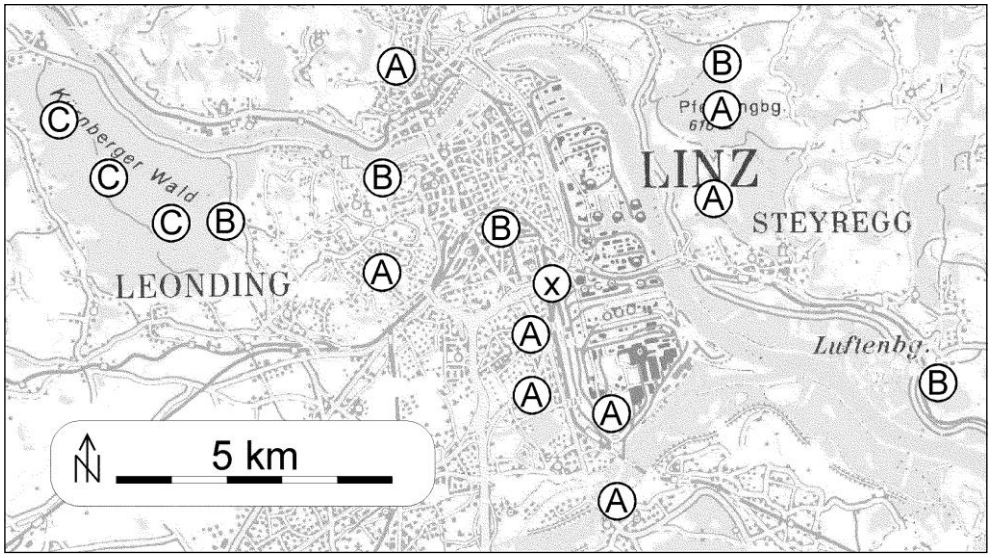


Abbildung 114: Gruppierung der Standorte nach dem PCDD/F-Muster der ½-jährigen Fichtennadeln. x…Ausreißerstandort 119.

Wie die Überprüfung der F-Werte zeigte, waren die für die beiden Jahrgänge ermittelten Cluster größtenteils homogen, nur einzelne Homologenanteile streuten innerhalb eines Clusters stärker als in der Untersuchungsgesamtheit (F-Wert > 1: Tabelle 58, Tabelle 59).

[60] Hierzu wurden die Anteile der Homologen an der Summe von PCDD bzw. PCDF in der Probe berechnet. Diese Anteile wurden anschließend über alle Standorte z-standardisiert und darauf der Clusteranalyse unterworfen.

[61] Vor der Clusterbildung mit dem *Ward*-Verfahren wurde von hoch korrelierten ($r_{Pearson} \geq .9$) Variablenpaaren nur ein Merkmal beibehalten. Solch hohe Korrelationen wurden vor Entfernung einer Variable anhand der zugehörigen Streudiagramme auf ihre Plausibilität überprüft. Die Entfernung betraf nur Merkmale des 2. Njg. und zwar die Anteile von HxCDD und OCDF.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 58: Merkmalsausprägung und Homogenität der PCDD/F-Cluster (½-jährige Fichtennadeln).

	T-Wert				F-Wert		
	A	**B**	**C**	**119**	**A**	**B**	**C**
TCDD	0.42	–0.69	–0.65	2.05	0.9	0.1	0.0
PeCDD	0.28	0.14	–1.27	0.90	0.5	0.9	1.2
HxCDD	0.40	0.44	–1.40	–1.24	0.5	0.5	0.3
HpCDD	0.58	0.09	–1.28	–1.23	0.7	0.2	0.4
OCDD	0.72	–0.23	–1.12	–1.27	0.7	0.1	0.3
TCDF	–0.54	–0.32	1.79	0.56	0.2	0.2	0.5
PeCDF	–0.55	–0.25	0.99	2.66	0.3	0.2	0.4
HxCDF	–0.56	0.94	–0.65	1.76	0.3	0.5	0.4
HpCDF	–0.02	1.00	–1.24	–1.13	0.1	0.9	0.3
OCDF	–0.31	0.57	0.01	–0.37	0.4	**1.8**	**1.9**

Tabelle 59: Merkmalsausprägung und Homogenität der PCDD/F-Cluster (1½-jährige Fichtennadeln).

	T-Wert			F-Wert	
	E	**F**	**28, 115, 119**	**E**	**F**
TCDD	0.11	0.49	–0.68	0.7	1.3
PeCDD	0.37	0.04	–0.65	0.4	2.4
HxCDD	–0.32	1.30	–0.77	0.5	0.2
HpCDD	–0.15	1.19	–0.95	0.2	0.2
OCDD	0.26	–0.22	–0.21	1.5	0.1
TCDF	–0.21	0.10	0.24	0.8	1.3
PeCDF	0.40	–0.24	–0.42	0.9	0.1
HxCDF	0.15	–0.64	0.39	0.6	0.3
HpCDF	–0.07	–0.59	0.70	0.1	0.2
OCDF	–0.18	–0.46	0.77	1.0	0.1

Betrachtet man die clustertypischen Bereiche der PCDD/F-Gesamtgehalte in ½-jährigen Nadeln (Abbildung 115), dann erkennt man, dass die Standorte des Clusters C nicht nur die höchsten PCDD/F-Summen aufwiesen, sondern auch die meisten toxischen Äquivalente für Mensch/Säugetiere (abgesehen vom industrienahen Ausreißerstandort Nr. 119). Dieses Ergebnis überrascht vorerst, weil gerade Cluster C nur industrie- und stadtferne Randlagen einnimmt (Abbildung 114). Eine mögliche Erklärung wird jedoch etwas weiter unten angeführt. Cluster A dagegen, in dem sich die industrienächsten Standorte wiederfinden, zeigte sogar die niedrigsten PCDD/F-Summen. Derselbe Cluster A zeigt eine markante Ausprägung des Homologenmusters (Tabelle 58), nämlich durchgehend überdurchschnittliche Dio-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

xinanteile (T-Werte > 0) und unterdurchschnittliche Furananteile (T-Werte < 0). Dementgegen wird Cluster C (mit den höchsten PCDD/F-Summen) durch die Furanhomologen dominiert, und hier wiederum durch die niedrig chlorierten PCDF. Cluster B wird durch hohe Anteile der hoch chlorierten Furanhomologen charakterisiert.

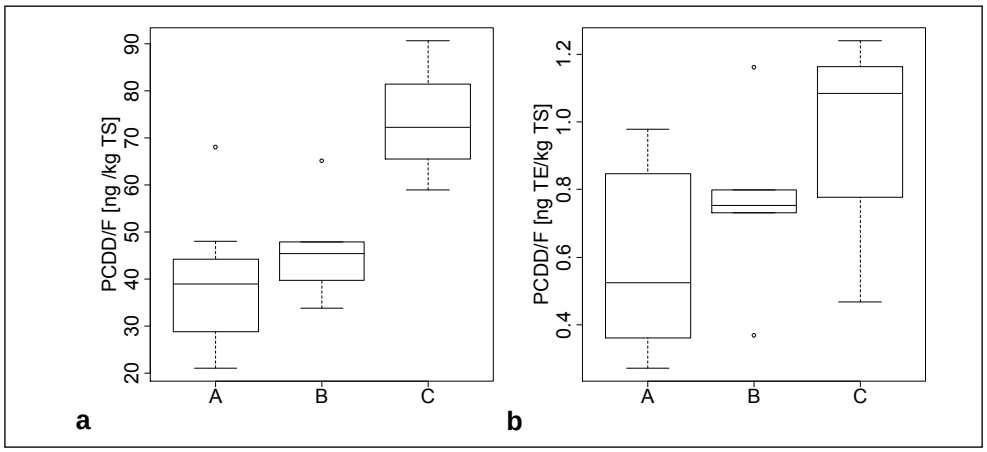


Abbildung 115: Clusterspezifische Bereiche (a) der PCDD/F-Summe und (b) der PCDD/F-Summe in toxischen Äquivalenten in ½-jährigen Fichtennadeln.

Eine weitere Besonderheit der Standortgruppen B und C ist deren räumliche Verbreitung. Sieben der acht zugehörigen Standorte sind entlang eines gedachten von WNW nach OSO verlaufenden Streifens angesiedelt, der mit den vorherrschenden Windrichtungen übereinstimmt, das Areal der Schwerindustrie quert und an jene Zone erinnert, innerhalb derer deutlich erhöhte Quecksilbergehalte in den Nadeln- bzw. Pappel- und Ahornblättern gemessen wurden (siehe Punkt 3.1.2.11 auf S. 107). Cluster B bzw. C zeichneten sich durch überdurchschnittliche Musteranteile der tetra- bis heptachlorierten Furane aus (Tabelle 58). Wie später noch gezeigt werden wird (siehe Punkt 3.10.2) und im Anhang tabelliert (Tabelle 78: S. 318), waren diese Furane (in den jüngeren Nadeln) eng und signifikant mit den Quecksilbergehalten korreliert. Diese Übereinstimmungen und die aus der Literatur bekannte Emissionsproblematik von Sinteranlagen legen den Betrieb der Sinteranlage als gemeinsamen maßgeblichen Verursacher für Quecksilber- und Furanimmissionen im Untersuchungsgebiet nahe. Die Bauhöhe des Schlotes und die resultierende Emissionshöhe könnte gleichzeitig das oben angesprochene Auftreten höherer Konzentrationen in den Randlagen des Untersuchungsgebietes erklären.

Höhere PCDD/F-Summen in den Randlagen fanden sich bei Betrachtung des älteren Nadeljahrgangs nicht wieder. Ebensowenig wurden enge Korrelationen zwischen Furan- und Quecksilbergehalt nachgewiesen. Vielmehr besaßen die zentraleren Standorte (= Cluster E in Abbildung 116) die höheren PCDD/F-Gehalte (auch bei den toxischen Äquivalenten) und wurden vom Gehaltsbereich der drei Ausreißerstandorte 28, 115 und 119 noch deutlich übertroffen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

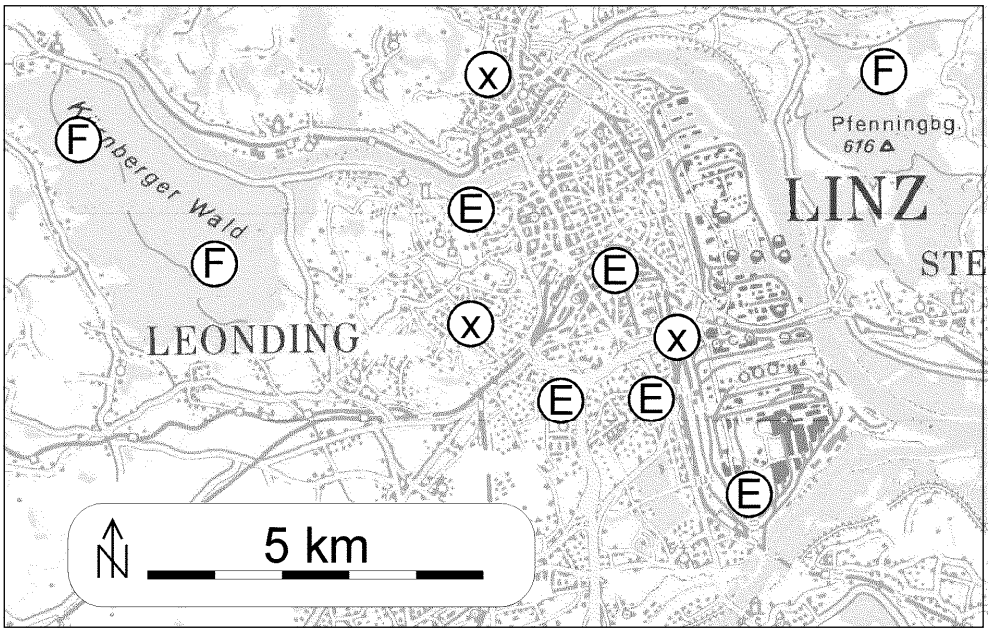


Abbildung 116: Gruppierung der Standorte nach dem PCDD/F-Muster der 1½-jährigen Fichtennadeln.

Möglicherweise sorgen die während der Winterperiode häufigeren Kalmen und Inversionswetterlagen für eine gleichmäßigere und gleichzeitig kleiner räumige Ausbreitung der industrieseitigen Emissionen im Linzer Raum. Eine solche Mischung „sintertypischer" Emissionen mit dem in bodennäheren Schichten herrschenden Schadstoffmix stünde im Einklang mit der beobachteten Schwächung des Zusammenhanges zwischen Quecksilbergehalt und Furanhomologen in den älteren Nadeln und dem Auftreten der höchsten PCDD/F-Summen im zentralen (tief gelegenen) Standortcluster.

Wie aus Abbildung 117 hervorgeht, ließen sich die für die ½-jährigen Nadeln gebildeten Standortcluster gut anhand ihres PCDD/F-Musters trennen. Die Diskriminanzanalyse zeigte, dass die Anteile von HxCDF und OCDF am stärksten zu den Musterunterschieden zwischen den Standortclustern beitragen. HxCDF war auch beim zweiten Nadeljahrgang das Homologe, das am stärksten zur Clustertrennung beitrug (Abbildung 117).

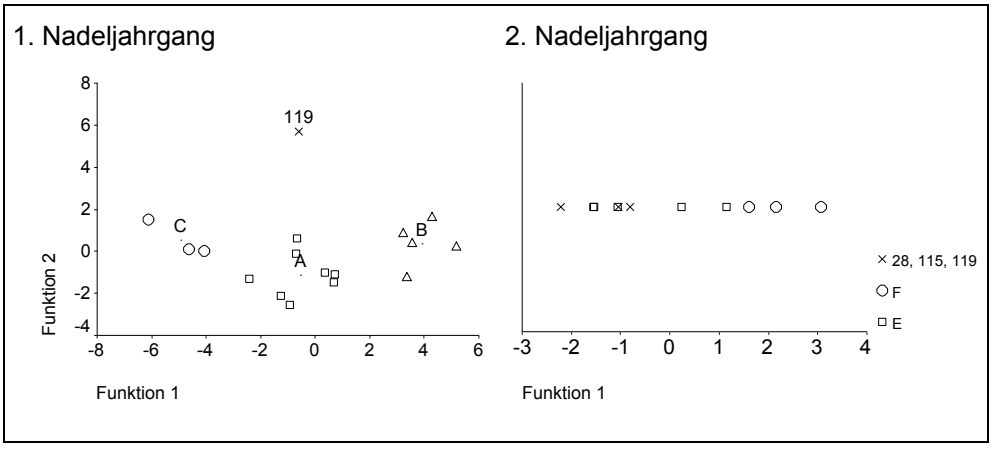


Abbildung 117: Werte der Diskriminanzfunktionen zur Trennung der Standortcluster.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.5 Gesamttoxizitätsgehalte

Die Angabe der Schadstoffkonzentrationen in toxischen Äquivalenten (TE) ermöglicht einen Überblick über die Summenbelastung mit unterschiedlichen Schadstoffklassen. Zu den Schadstoffklassen, für die solche toxische Äquivalente ermittelt wurden, gehören die dioxinähnlichen PCB (PCB-TE) und die polychlorierten Dioxine und Furane (PCDD/F). Die TE beruhen auf der Toxizität des „Seveso-Dioxin" (2,3,4,5-TCDD) (VAN DEN BERG et al. 1998).

Aus der tabellarischen Übersicht der Schadstoffgehalte (Tabelle 42: S. 181) geht hervor, dass der Gesamttoxizitätsgehalt (Median) der ½-jährigen Fichtennadeln das Fünf- bis Sechsfache der Werte entlegener Waldstandorte (Österreich und Slowenien: WEISS 2001) betrug. Bereits die Mindestwerte der Linzer Proben lagen über den höchsten an den entlegenen Waldstandorten gemessenen Gesamttoxizitätsgehalten (Tabelle 60).

Tabelle 60: Gesamttoxizitätsgehalt ½-jähriger Fichtennadeln im Raum Linz und an entlegenen Waldstandorten.

		m	Median	Min	Max	n
$TE_{Säuger}$	Linz	2.51	1.84	1.16	9.35	17
	entlegen (a)		0.32	0.21	0.44	9
$TE_{Vögel}$	Linz	11.82	10.00	4.87	31.96	17
	entlegen (a)		1.81	1.24	2.50	9

Angaben in ng TE kg^{-1} TS; $TE_{Säuger}$…toxische Äquivalente für Mensch/Säugetier, $TE_{Vögel}$…toxische Äquivalente für Vögel, m…Mittelwert, n…Stichprobenumfang, (a)…aus: WEISS 2001

In Abbildung 119 und Abbildung 120 ist die Verteilung der Gesamttoxizitätsgehalte für Mensch/Säugetiere im Untersuchungsgebiet dargestellt. Es fällt auf, dass die älteren Nadeln an Standort Nr. 190 einen bedeutend niedrigeren Gesamttoxizitätsgehalt aufweisen. Beim Vergleich aller Standorte mit Werten aus beiden Nadeljahrgängen trat aber nur ein geringer Jahrgangsunterschied der Gesamttoxizitätsgehalte zutage (Abbildung 118).

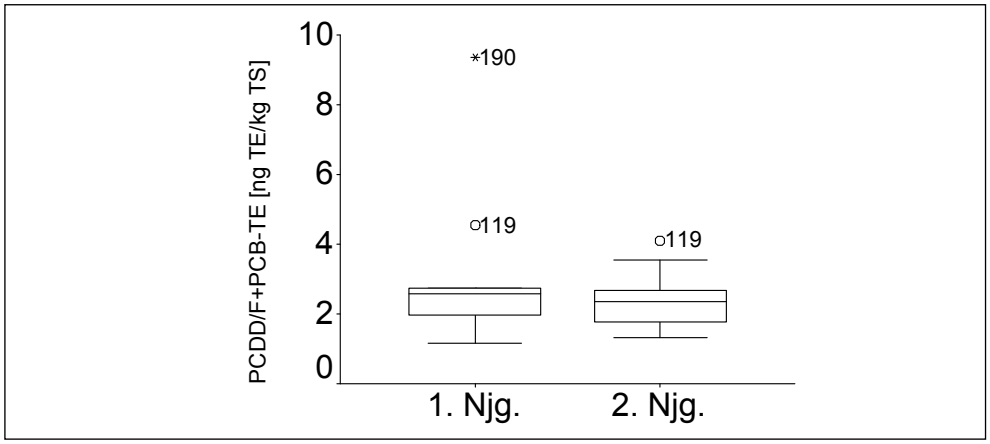


Abbildung 118: Vergleich der Gesamttoxizitätsgehalte von 1. und 2. Nadeljahrgang.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

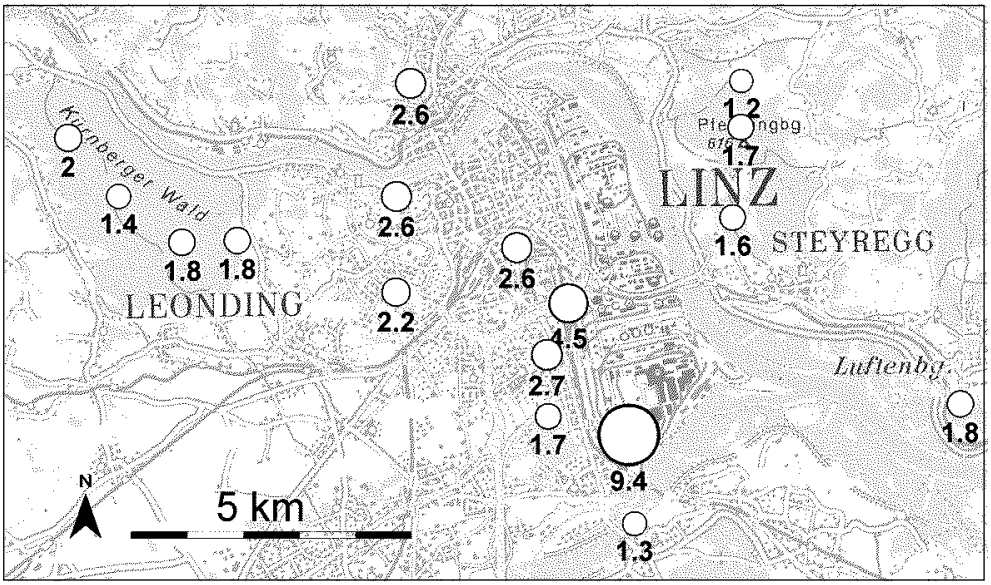


Abbildung 119: Verteilung der Gesamttoxizitätsgehalte [ng TE kg^{-1} TS] ½-jähriger Nadeln im Untersuchungsgebiet.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

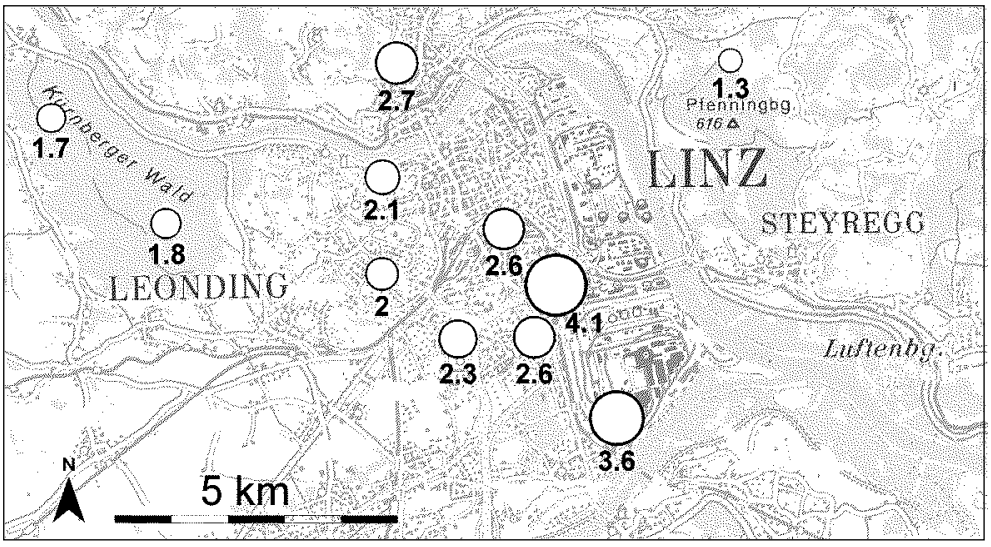


Abbildung 120: Verteilung der Gesamttoxizitätsgehalte [ng TE kg^{-1} TS] 1½-jähriger Nadeln im Untersuchungsgebiet.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Zur räumlichen Verteilung der Gesamttoxizitätsgehalte für Mensch/Säugetiere ist festzuhalten, dass die beiden höchsten Werte in der Nähe des Industriegebietes auftraten (Abbildung 119, Abbildung 120). Höhere Werte wurden außerdem im dicht bebauten Gebiet festgestellt, während die Belastung zur Peripherie (Kürnberger Wald, aber auch Prallhang des Pfenningbergs) hin abnahm.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.6 Pentachlorphenol

In beinahe allen untersuchten Nadelproben war Pentachlorphenol zumindest nachweisbar, an knapp der Hälfte der Standorte wurde auch die Bestimmungsgrenze von 1 µg kg^{-1} Trockensubstanz überschritten. Dagegen war PCP nur an einem von sieben Hintergrundstandorten Kärntens oder Sloweniens überhaupt nachweisbar, lag aber unter der Bestimmungsgrenze von 1.1 µg kg^{-1} TS (WEISS 2001). Hierzu muss einschränkend ergänzt werden, dass die Probennahme an den Hintergrundstandorten vier Jahre später (2000) als jene im Untersuchungsraum stattfand; Herstellung, Vertrieb und Anwendung von PCP wurden 1991 in Österreich verboten. Man sieht aber, dass PCP trotz dieses Verbotes noch in den 1996 gebildeten Nadeln nachzuweisen war, und überdies die höchsten Konzentrationen im dicht bebauten Gebiet und in Industrienähe zu messen waren (Abbildung 121).

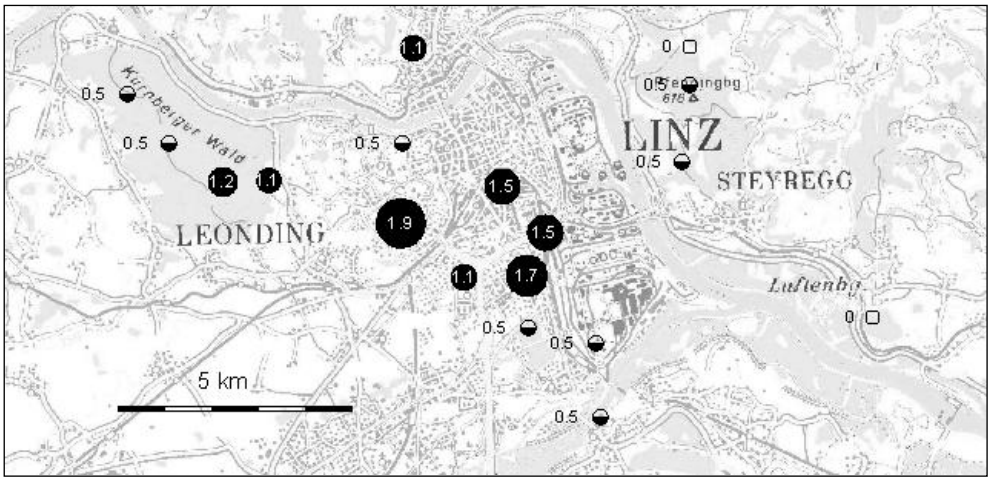


Abbildung 121: Pentachlorphenol (PCP) in ½-jährigen Fichtennadeln (Angaben in µg kg^{-1} TM; leere Symbole: PCP nicht nachweisbar, halbe Symbole: Wert mit der halben Bestimmungsgrenze angenommen).
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Eine umwelttoxikologisch bemerkenswerte Eigenschaft von PCP ist dessen möglicher Beitrag zur atmosphärischen Bildung von Dioxin: BAKER & HITES (2000, zit. in BREIVIK et al. 2004) nehmen die photochemische Synthese von OCDD aus PCP in atmosphärischem Wasserkondensat sogar als Hauptursache für die Diskrepanz zwischen PCDD/F-Emission und Deposition an.

Neben dem einstigen Einsatz der Chemikalie in der Landwirtschaft (als Herbizid) fand sie besonders in Holzschutzmitteln, aber auch in Farben und Desinfektionsmitteln sowie im Einrichtungsbereich (Möbel, Textilien) Verwendung – letztere Verwendungszwecke dürften im urbanen/industriellen Bereich zur Bildung von Altlasten geführt haben. Neben einer Wiederverlagerung aus solchen Vorräten[62] kann allerdings auch eine Belastung durch versehentliches oder gewolltes Aufbrauchen alter Bestände nicht ausgeschlossen werden. Bei den besonders betroffenen Standorten (nach abnehmendem PCP-Gehalt: 115, 142, 119, 90) dürfte es sich um

[62] Bspw. beträgt die Halbwertszeit der Verweildauer in Holz sechs Jahre (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ 2001)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

räumlich eng begrenzte sekundäre Quellen handeln, die sich möglicherweise durch einen Lokalaugenschein identifizieren ließen. Wegen der Nähe dreier dieser Messpunkte zur Industrie wäre allenfalls auch die Möglichkeit einer Emission als unerwünschtes Reaktionsprodukt in Betracht zu ziehen (die Standorte Nr. 90, 115 und 119 wiesen daneben auch vergleichsweise höhere Nitrophenolsummen auf (siehe Abschnitt 3.7).

3.7 Nitrophenole

Anm.: Die Abkürzungen für die verschiedenen Schadstoffklassen sind im Abkürzungsverzeichnis zusammengefasst.

Die Nitrophenolgehalte in den Fichtennadeln der sechs untersuchten Linzer Standorte wurden im Rahmen eines weiteren Projektes erhoben und bereits – zusammen mit den Ergebnissen aus weiteren Untersuchungsgebieten – publiziert (WEISS et al. 2001). Da es sich dabei hier um die identen Probennahmebäume und Probennahmen wie in der vorliegenden Untersuchung handelt, werden die wichtigsten Ergebnisse der Übersichtlichkeit halber hier nochmals dargestellt.

Insgesamt wiesen die Linzer Standorte – wie die anderen emittentennahen Standorte – gegenüber emittentenfernen Standorte etwa doppelt so hohe Nitrophenolgehalte auf. Innerhalb aller untersuchten österreichischen emittentennahen Standorte gehörten vier der sechs untersuchten Linzer Standorte (und zwar 85, 90, 115, 119) zu den vergleichsweise höher belasteten. Dies betraf die Summe der Nitrophenole und teilweise die Einzelsubstanzen 4-NP, 4-M-2-NP, 3-M-4-NP, 4-M-2,6-DNP und 2,4-DNP (Tabelle 61).

Tabelle 61: Gehalte von Nitrophenolen in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der Untersuchungsstandorte (µg/kg FS[63], WEISS et al. 2001).

Standort	2-NP	3-M-2-NP	4-NP	4-M-2-NP	3-M-4-NP	4-M-2,6-DNP	6-M-2,4-DNP	2,4-DNP	∑ NP
82	14.6	n.n.	12.7	13.0	5.3	n.n.	1.4	3.7	51
85	57.9	4.2	167.8	8.3	9.7	n.n.	2.2	11.6	262
90	20.9	n.n.	112.2	9.1	15.2	1.4	2.2	5.2	166
115	33.5	n.n.	117.4	8.2	9.9	< 1.0	1.7	5.1	176
119	42.0	2.8	96.7	31.6	28.6	2.5	3.0	5.1	212
190	35.5	2.7	54.2	5.6	13.1	n.n.	1.3	3.3	116

(Folgende Nitrophenole waren in keiner der Linzer Proben nachweisbar und sind deshalb in obiger Tabelle nicht enthalten: 3-NP, 2-M-3-NP, 5-M-2-NP, 2,6-DM-4-NP, 2,5-DNP, 2,6-DNP, 3,4-DNP, DSEB).

Der maximale Gesamtnitrophenolgehalt aller österreichischen Proben wurde bei der genannten Studie (WEISS et al. 2001) im Raum Linz und zwar an Standort 85 im Kürnbergerwald gemessen (Abbildung 122 rechts). Mit über 250 µg kg^{-1} bezogen auf Frischsubstanz bzw. um die 600 µg kg^{-1} bezogen auf Trockensubstanz als Summe der analysierten Nitrophenole werden für organische Schadstoffe sehr hohe Nadelgehalte erreicht. Dies gilt umso mehr, als diese Schadstoffe aufgrund ih-

[63] Es ist in der Literatur üblich, die Konzentration dieser Substanzen auf die Frischsubstanz zu beziehen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

res Anwendungsverbots weniger durch primäre anthropogene Quellen emittiert werden, sondern als Hauptursache für ihren Nachweis in der Umwelt in erster Linie luftchemische Umwandlungsprozesse von Vorläufersubstanzen in Betracht zu ziehen sind.

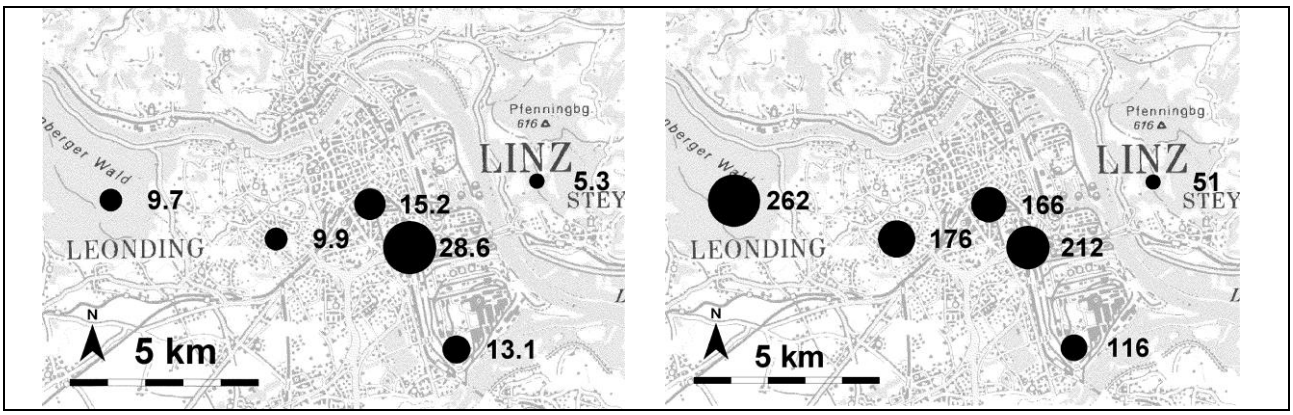


Abbildung 122: Nitrophenole in ½-jährigen Fichtennadeln: 3-M-4-NP (links), Summe Nitrophenole (rechts). Die Zahlen neben den Symbolen geben die Gehalte [µg kg^{-1} FS] an.

Standort 119 nahe der Großindustrie fiel bei 4-M-2-NP, 3-M-4-NP (Abbildung 122 links) und 4-M-2,6-DNP durch deutlich höhere Konzentrationen auf. Dieser Standort war auch bei einigen Schwermetallen und anderen organischen Schadstoffen auffällig. Es wird daher (und aufgrund weiterer Befunde in WEISS et al. 2001) vermutet, dass hier industrielle Einflüsse für die erhöhten Gehalte dieser Nitrophenole eine maßgebliche Rolle spielen.

Bei 2,4-Dinitrophenol (wie auch bei der Nitrophenolsumme, s. o.) gehörte Standort 85 zu den vergleichsweise höher belasteten. Wie später zu sehen sein wird (siehe Abschnitt 3.8) fiel dieser Standort auch durch den hohen TCA-Gehalt der Nadeln und sein stark abweichendes PAK-Muster auf (Abbildung 162 auf S. 331).

Anhand von Musteranalysen aller untersuchten emittentennahen Standorte wurden drei der untersuchten sechs Linzer Standorte (85, 90, 115) jener Gruppe von Standorten zugeordnet, deren Nitrophenolmuster und Lage auf Verkehrseinfluss schließen lässt. Dieser Gruppe gehörten nahezu alle Standorten an, die höhere Nitrophenolsummengehalte aufwiesen. Weiters waren die Standorte 119 und 190 nahe der VOEST in einem Cluster vereint.

3.8 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) und Trichloressigsäure (TCA)

Anm.: Die Abkürzungen für die verschiedenen Schadstoffklassen sind im Abkürzungsverzeichnis zusammengefasst.

Die CKW-Gehalte in den Fichtennadeln der sechs untersuchten Linzer Standorte wurden ebenso wie die oben behandelten Nitrophenole (siehe Kapitel 3.7) im Rahmen eines weiteren Projektes untersucht und bereits – zusammen mit den Ergebnissen aus weiteren Untersuchungsgebieten – publiziert (WEISS et al. 2001). Wie bereits bei den Nitrophenolen begründet, seien die wichtigsten Ergebnisse hier nochmals dargestellt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Von den sechs Punkten trat Standort Nr. 85 durch extrem hohe Gehalte an Trichloressigsäure (TCA) hervor. Die derzeit feststellbare Umweltbelastung mit TCA wird häufig mit sekundären luftchemischen Bildungsmechanismen dieses Schadstoffes aus flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen in Zusammenhang gebracht (JUUTI et al. 1995, FRANK & FRANK 1990, FRANK 1991, FRANK et al. 1990, 1994, PEARSON 1982). Im Vergleich zu anderen österreichischen emittentennahen Standorten fielen die Linzer Standorte außerdem durch die hohen TCM-Gehalte (Chloroform) der Nadeln auf, zudem die TETRA-Werte (Tetrachlormethan) der Standorte Nr. 115 und 119 (Abbildung 123).

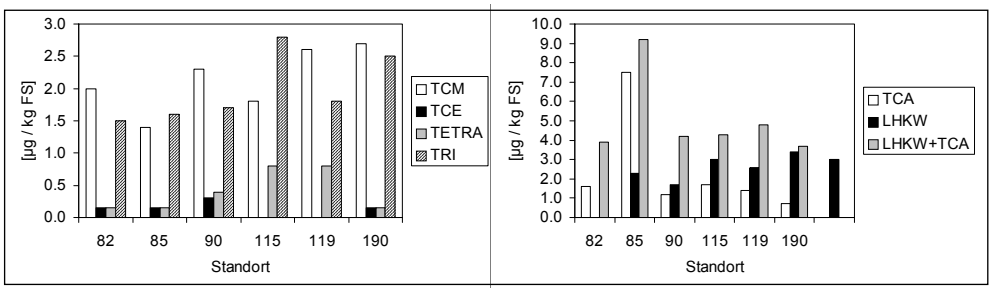


Abbildung 123: CKW-Gehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

Tabelle 62: Gehalte von chlorierten Kohlenwasserstoffen in den Fichtennadeln (1. Nadeljahrgang) der Untersuchungsstandorte (µg kg^{-1} FS[64], WEISS et al. 2001).

Standort	TCM	TCE	TETRA	TRI	TCA	LHKW + TCA[1]	LHKW[1]
82	2.0	< 0.3	< 0.3	1.5	1.6	3.9	2.3
85	1.4	< 0.3	< 0.3	1.6	7.5	9.2	1.7
90	2.3	0.3	0.4	1.7	1.2	4.2	3.0
115	1.8	n.n.	0.8	2.8	1.7	4.3	2.6
119	2.6	n.n.	0.8	1.8	1.4	4.8	3.4
190	2.7	< 0.3	< 0.3	2.5	0.7	3.7	3.0

[1]… *ohne TRI; Werte über der Nachweisgrenze, aber unter der Bestimmungsgrenze (< 0.3 µg kg^{-1} FS) sind in Abbildung 124 mit der halben Bestimmungsgrenze eingetragen. Folgende Verbindungen waren an keinem Standort nachweisbar und sind deswegen in der Tabelle nicht enthalten: PER, DBCM, TBM*

[64] Die in der Literatur für diese Substanzen übliche Konzentrationsangabe pro Frischsubstanz wurde hier beibehalten.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

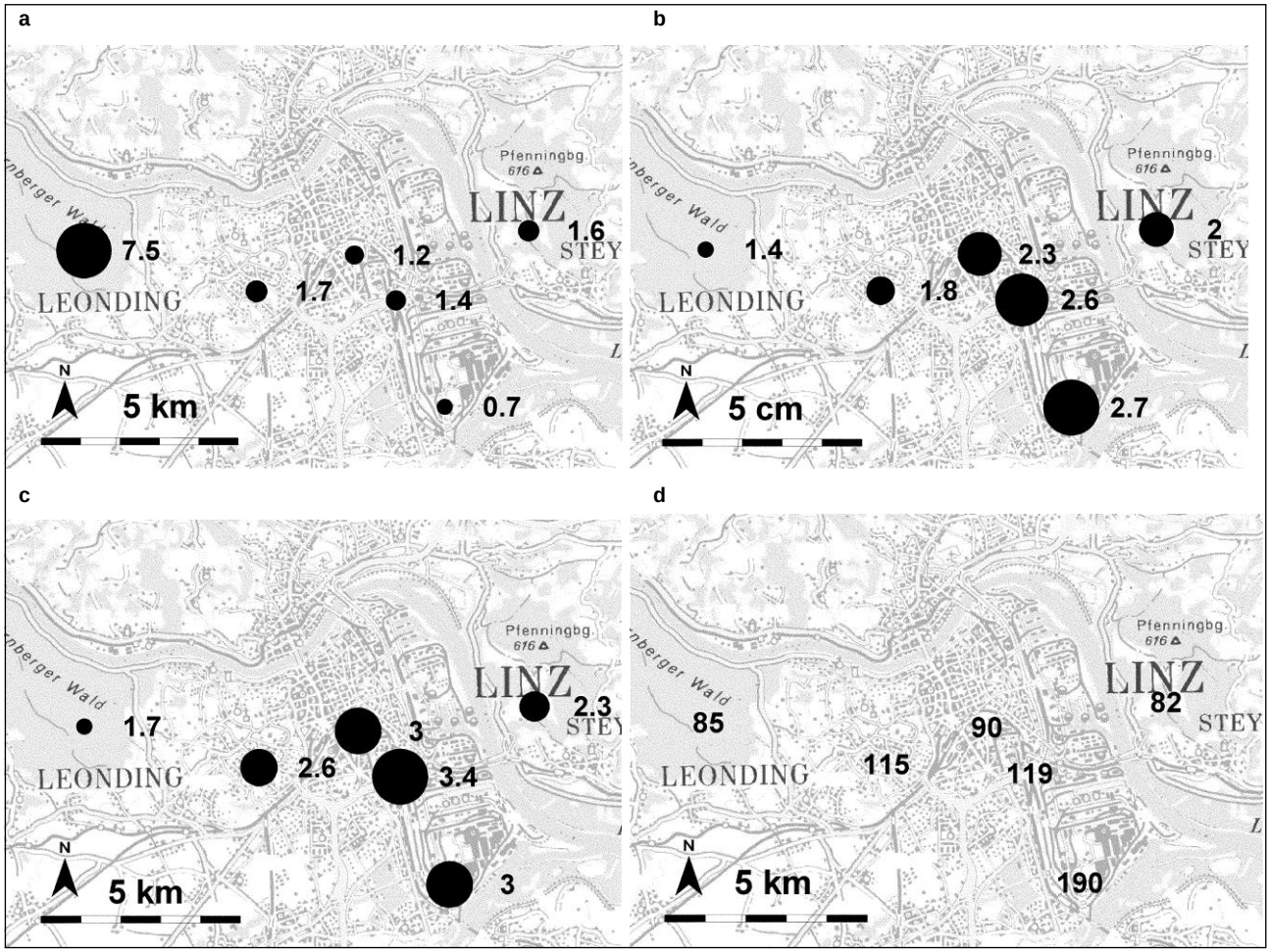


Abbildung 124: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in ½-jährigen Fichtennadeln: (a) TCA, (b) TCM und (c) Summe LHKW (ohne TRI). (d) Standortnummern. Die Zahlen neben den Symbolen entsprechen den Gehalten in µg kg^{-1} FS.

Gleich den Hintergrundstandorten (WEISS 2000b) waren TCM und TCA in Linz negativ korreliert. Die mit der Distanz zu Quellen zunehmenden TCA-Gehalte (Abbildung 124) fügen sich gut in jene Literatur, die als wesentliche Ursache für die derzeit feststellbare TCA-Belastung eine sekundäre luftchemische Bildung angibt.

Im Rahmen von CKW-Musteranalysen aller emittentennahen Standorte in WEISS et al. (2001) wurde ein Cluster von Standorten identifiziert, dem fast ausschließlich die und nahezu alle Linzer Standorte angehörten. Kennzeichnend für dieses „Linzer Muster“ waren die vergleichsweise hohen Anteile und Konzentrationen an TCM, TETRA und TRI und die niedrigen TCA-Anteile/Konzentrationen. TCM, die Leitsubstanz des „Linzer Musters“, wurde an den Standorten 119 und 190 im unmittelbaren Nahbereich der Linzer Eisen- und Stahlindustrie in vergleichsweise höheren Konzentrationen nachgewiesen (Abbildung 124). Lediglich Standort 85 in größerer Distanz zum Linzer Stadtgebiet, der vergleichsweise hohe TCA-Konzentrationen aber geringere TCM-Konzentrationen aufwies, war in diesem Cluster nicht enthalten. Aufgrund dieser Befunde und der negativen Korrelation zwischen TCM und TCA vermuteten WEISS et al. (2001), dass spezifische industrielle Emissionen direkt oder indirekt für das Zustandekommen des „Linzer Musters“ und die spezifische Belastungsverteilung verantwortlich sind. Dabei bleibt offen, ob primäre Emissionen von TCM oder sekundäre Bildungsmechanismen verantwortlich sind.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Für einen Industrieeinfluss spricht beispielsweise auch die im Folgenden dargestellte deutliche Assoziation der LHKW-Summe mit dem PCB 6-Gesamtgehalt (siehe Kapitel 3.9).

3.9 Zusammenhänge zwischen den organischen Schadstoffen

Im Zuge der bisher beschriebenen Auswertungen ließen sich für verschiedene organische Schadstoffklassen räumliche Belastungsschwerpunkte feststellen. Häufig stimmten diese in plausibler Weise mit der Nähe potenzieller Quellen (dichtes Straßennetz, stark besiedeltes Gebiet, Industrienähe) überein. Es kam jedoch auch vor, dass die Vertreter einer bestimmten Schadstoffklasse trotz vermutlich gleicher Quelle unterschiedliche Ausbreitungstendenzen aufwiesen, die sehr wahrscheinlich von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Einzelsubstanzen abhingen. Solche Variationen führten zu Standortunterschieden im Schadstoffmuster, beispielsweise zu einer Dominanz leichterflüchtiger Verbindungen im Schadstoffspektrum der peripheren Standorte. Wegen des gemeinsamen oder benachbarten Vorkommens verschiedener Emittenten, aber auch aufgrund von Übereinstimmungen in der Schadstoffausbreitung im Untersuchungsgebiet war zumindest für die zentraleren Lagen eine Mehrfachbelastung wahrscheinlich. Eine solche Überlagerung verschiedener Immissionen sollte sich in entsprechenden Korrelationen zwischen den verschiedenen Schadstoffgehalten äußern. Solche Zusammenhänge wurden auch beobachtet, manche von ihnen waren sehr markant und statistisch absicherbar (die Korrelationen sind auf S. 316 tabelliert).

Abbildung 125 zeigt einige ausgeprägte Zusammenhänge zwischen den Summengehalten oder den Gehalten einzelner Vertreter verschiedener Schadstoffklassen. Auffällig war beispielsweise die enge Koppelung zwischen den PAK- und PCB 6-Gehalten (Abbildung 125 a). Auch die dioxinähnlichen PCB-TE waren eng mit dem PAK-Gehalt korreliert, wenngleich hier vier Standorte mit unverhältnismäßig hohen PCB-TE-Summen abwichen (Abbildung 125 b). Bezeichnenderweise handelt es sich um ebenjene vier Standorte, die aufgrund ihres extrem abweichenden PCB-Musters bei einer Clusteranalyse als Ausreißerstandorte ausgewiesen wurden (siehe Kapitel 3.3.4, Abbildung 98 auf S. 214).

Diese Ergebnisse belegen eindrucksvoll, dass im Untersuchungsraum selten eine ausschließliche Belastung mit einem einzelnen Schadstoff bzw. einer einzelnen Schadstoffklasse vorlag. Vielmehr war bei erhöhten Werten eines Schadstoffes damit zu rechnen, dass auch andere umweltrelevante Substanzen in höheren Konzentrationen vorlagen. Dazu kamen in mehreren Fällen auch erhöhte Immissionen von Schwermetallen, wie in Kapitel 3.10 dargestellt.

Die Mehrfachbelastung schließt jedoch nicht aus, das außerdem spezifische kleinräumige Belastungssituationen aufgetreten waren: Abbildung 125 (a, b, c, f) zeigt z. B., dass Standort 190 zwar ohnehin schon erhöhte PAK-, LHKW und PCB-Konzentrationen aufwies. Im Vergleich zu den meisten anderen Standorten lag aber noch ein deutlich höheres Verhältnis von PCB zu PAK bzw. LHKW vor, wie ja auch aus der Verteilung der PCB-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet (Abbildung 91 und Abbildung 92 auf S. 208) zu erwarten war. An diesem Probenpunkt wäre also verstärkt nach Ursachen für die auffällige PCB-Belastung zu suchen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

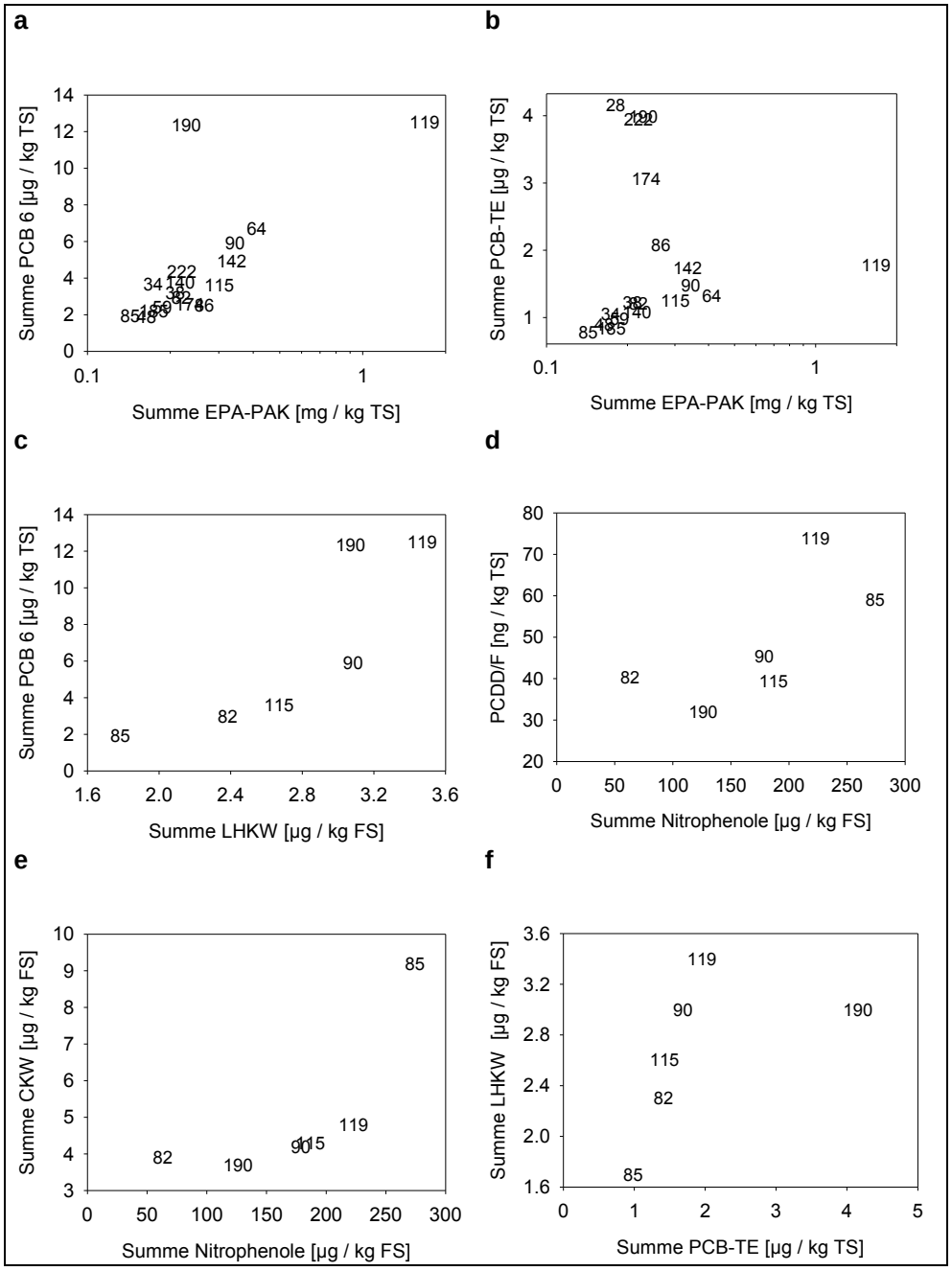


Abbildung 125: Zusammenhänge zwischen den Nadelkonzentrationen verschiedener Schadstoffklassen. Eingetragen sind die Nummern der Probenstandorte. (Die EPA-PAK-Summe (a, b) wurde logarithmisch skaliert).

3.10 Zusammenhang anorganischer und organischer (Schad-) stoffgehalte

3.10.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Korrelationsanalyse zeigte, dass die PAK-Gehalte der Nadeln vielfach und z. T. sehr eng mit den Metallgehalten verbunden waren (Tabelle 77 und Tabelle 78: S. 317f). Signifikante positive Zusammenhänge mit dem PAK-Gehalt (entspre-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

chend einer gemeinsamen Akkumulation der jeweiligen Substanzen) bestanden – bei den jüngeren Nadeln – vor allem für Eisen, Blei, Quecksilber, Chrom, Antimon und Vanadium. Auffällig war auch die Vergesellschaftung hoher Phosphor mit mehreren (und zwar den leichterflüchtigen) PAK. In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass die Eisen- und Bleigehalte überwiegend mit den vielringigen, hauptsächlich partikulär gebundenen PAK auftraten. Quecksilber und Antimon deckten dagegen das ganze PAK-Spektrum mit hohen Korrelationen ab, während Vanadium und v. a. Phosphor mit den leichterflüchtigen, teils vorwiegend gasförmig verbreiteten PAK korrelierten. Für das gemeinsame Auftreten von PAK und Schwermetallen sind sowohl gemeinsame Quellherkunft als auch Ähnlichkeiten im Ausbreitungsverhalten verantwortlich zu machen. So ist es z. B. plausibel, dass Eisen, Blei und die schweren PAK sowohl Ursprung (Industriegelände) als auch vergleichbare Ausbreitungsdistanzen (als Partikel, bzw. an Partikeln haftend) teilen und dementsprechend hohe Korrelationen in den Nadeln aufwiesen. In Teil A wurde schon gezeigt, dass das gemeinsame Auftreten bestimmter Schwermetalle in den Fichtennadeln Rückschlüsse auf das Vorliegen spezifischer Immissionsfaktoren, wie z. B. Industrie oder Verkehr erlaubt (siehe Kapitel 3.7.1 in Teil A). Die PAK als Produkte unvollständiger Verbrennung organischer Substanzen können ebenfalls mehreren verschiedenen Quellen (Industrie, Verkehr, Hausbrand) entstammen. Die für die PAK-Gehalte identifizierten Einflussfaktoren (siehe Faktoranalyse in Kapitel 3.2.4) waren aber vorerst eher in Richtung unterschiedlichen Ausbreitungsverhaltens denn als Hinweis auf eine bestimmte Quelle interpretierbar. Dabei spielte vor allem die mangelnde Quellspezifität der meisten PAK-Spezies eine Rolle. Stellt man die Korrelationen zwischen PAK und Schwermetallen (Tabelle 77, Tabelle 78: S. 317f) den in Kapitel 3.2.4 (Abbildung 79: S. 194) für die Schwermetallgehalte gezeigten Einflussfaktoren gegenüber, dann entdeckt man Übereinstimmungen, die eine genauere Quellzuordnung der PAK unterstützen sollten. So würde z. B. eine signifikante Verbindung eines PAK mit einem oder mehreren dem „Verkehrsfaktor“ (Faktor 5 der Abbildung 56 auf S. 148) zugeschriebenen Elementen Antimon, Kupfer und Chlor die Zuordnung des betroffenen PAK zum Verkehr nahelegen.

Um dies zu überprüfen, wurde die Faktoranalyse der Metalle (inkl. Chlor) wiederholt, allerdings unter Einbeziehung von Extremwerten und ohne Transformation der Daten[65]. Jene Elemente mit starker Abhängigkeit vom geologischen Untergrund (Co, Cd, Mn, Ni) wurden nicht berücksichtigt. Die vier hierauf extrahierten Faktoren erklärten gemeinsam 69 % der Varianz in den Ausgangsdaten. Man erkennt, dass die Verwendung der untransformierten Daten inkl. Ausreißern zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen gegenüber der in Teil A durchgeführten Auswertung führt, wobei der wesentliche Unterschied beim „Industriefaktor“ (Faktor 1 in Abbildung 127) liegt, der nunmehr weniger durch Quecksilber dominiert wird, als durch die Kombination Fe/Pb/Cr/V.

[65] Das eröffnet die Möglichkeit, dass eine/wenige extrem abweichende Beobachtung(en) zu einer sehr hohen Korrelation zweier Variablen führt, was in der auf die Korrelationstabelle aufbauenden Faktoranalyse die Identifizierung eines eigenen Faktors nach sich ziehen kann. Im Unterschied zur in Teil A durchgeführten Faktoranalyse war dieser Effekt hier erwünscht: das Auftreten gepaarter Extremwerte an Einzelstandorten – in seiner Ausprägung als hohe Korrelation – sollte entsprechend berücksichtigt werden, weil weniger eine flächendeckende Aussage als die kleinräumige Situation z. B. an industrienahen Probenpunkten mit den PAK-Gehalten in Beziehung gesetzt werden sollte.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

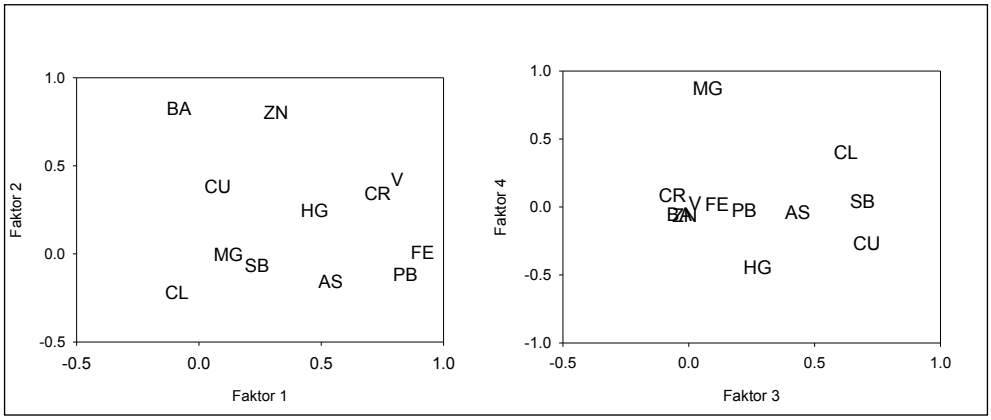


Abbildung 126: Faktorladungen der Schwermetalle (½-jährige Nadeln).

Die Faktoren 2 (geprägt durch Ba, Zn) und 3 (Cu, Sb, Cl) wurden ebenfalls schon in Teil A identifiziert. Die Interpretation des Cu-Sb-Cl-Faktors als Verkehrsfaktor erscheint gerechtfertigt, wie bereits in Teil A begründet wurde und auch durch die Häufung hoher Faktorwerte im dicht bebauten Gebiet und an einzelnen Punkten an Hauptverkehrsadern (Abbildung 127) bestätigt wird. Ein derart augenfälliger räumlicher Bezug zum Verkehr fehlt bei Faktor 2, obgleich, wie in Teil A diskutiert, die Kombination Ba/Zn/Cu im Schwebstaub in der Literatur als Verkehrsindikator gewertet wurde. Wie in Teil A erläutert wurde und sich in ähnlicher Form in Abbildung 127 wiederfindet, traten hohe Faktorladungen (mit Ausnahme eines industrienahen Punktes) eher an der Peripherie auf. Möglicherweise handelt es sich um die Folge erhöhter kontaminierter Staubniederschläge an unbefestigten Straßen, dennoch bleibt die Auslegung von Faktor 2 als Verkehrseinflussfaktor unsicher.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

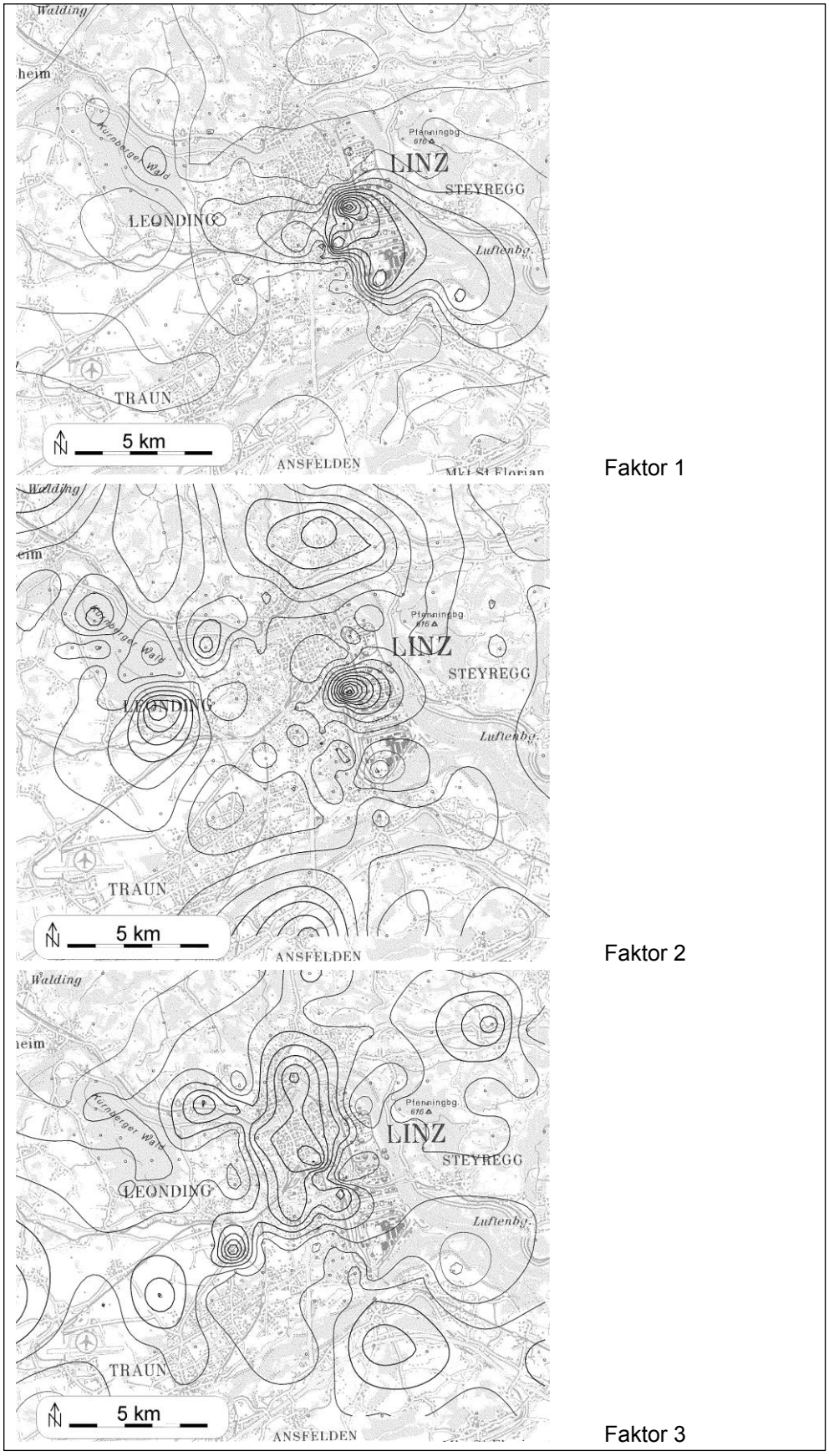


Abbildung 127: Faktorwerte der Faktoren aus Abbildung 126. Isolinien interpoliert, je dunkler die Linien, desto höher die Faktorwerte.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Nach dieser Faktoranalyse wurde die Konzentration einzelner PAK mit den örtlichen Werten der oben beschriebenen Einflussfaktoren in Beziehung gesetzt. Das erfolgte durch Korrelation der PAK-Gehalte mit den Faktorwerten: je höher der in Tabelle 63 angeführte Korrelationskoeffizient, desto enger sind hohe Werte der für den Einflussfaktor charakteristischen Schwermetalle mit gleichfalls hohen Werten des betrachteten PAK gekoppelt. So korreliert z. B. CHRYS signifikant mit dem „Industriefaktor" (Faktor 1 in Tabelle 63). Das heißt, dass hohe CHRYS-Konzentrationen in den ½-jährigen Nadeln gemeinsam mit hohen Fe-, Pb-, Cr-, und Vanadiumspiegeln beobachtet wurden und hohe CHRYS-Gehalte wahrscheinlich vom gleichen Verursacher – der Eisen- und Stahlindustrie – herrühren. Hierin werden die bereits erwähnten (S. 201 in Abschnitt 3.2.4) Luftmessungen von JAKLIN et al. (1988) bestätigt, die erhöhte CHRYS-Konzentrationen im Abwindbereich der VOEST-Anlagen anzeigten. In ähnlicher Weise liegt ein Zusammenhang zwischen BKF bzw. COR und der Industrie nahe. Nimmt man Faktor 3 als „Verkehrsfaktor" an, dann sprächen die Korrelationen in Tabelle 63 für einen Zusammenhang hoher Nadelgehalte an ANY, ANT, PYR und BEP mit dem Verkehr.

Tabelle 63: Signifikante Korrelationen zwischen PAK-Gehalten und den auf Seite 148 dargestellten Einflussfaktoren für die Schwermetall- und Chlorkonzentrationen.

	Faktor 1 „Industrie"	**Faktor 2 „Verkehr I"**	**Faktor 3 „Verkehr II"**
ANY	.283	.316	**.515***
FLU	.005	**.511***	.348
ANT	.304	.416	**.482***
PYR	.397	.350	**.544***
CHRYS	**.531***	–.084	.432
BEP	.314	–.007	**.504***
BKF	**.525***	–.162	.428
COR	**.538***	–.256	.126

*Korrelationskoeffizient nach Spearman; *…Die Korrelation ist auf dem 0.05-Niveau signifikant (zweiseitig).*

Bemerkenswert ist auch der Zusammenhang zwischen dem Verkehrsfaktor II (Faktor 3) und dem Quotienten aus BGHIP und IND: LAHMANN et al. (1984) zufolge liegt diese Verhältniszahl bei der Verbrennung von Benzin und Diesel höher als beim Einsatz von Öl und Kohle (wie auch BGHIP überhaupt wiederholt als Indikator-PAK für den Verkehr geführt wird). Die (nicht signifikante) positive Korrelation dieses Quotienten mit dem „Cu-Sb-Cl"-Verkehrsfaktor steht hiermit im Einklang[66].

[66] BGHIP selbst war in dieser Auswertung mit $r_{Spearman}$ = .36 nur schwach und nicht signifikant mit dem Verkehrsfaktor korreliert.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

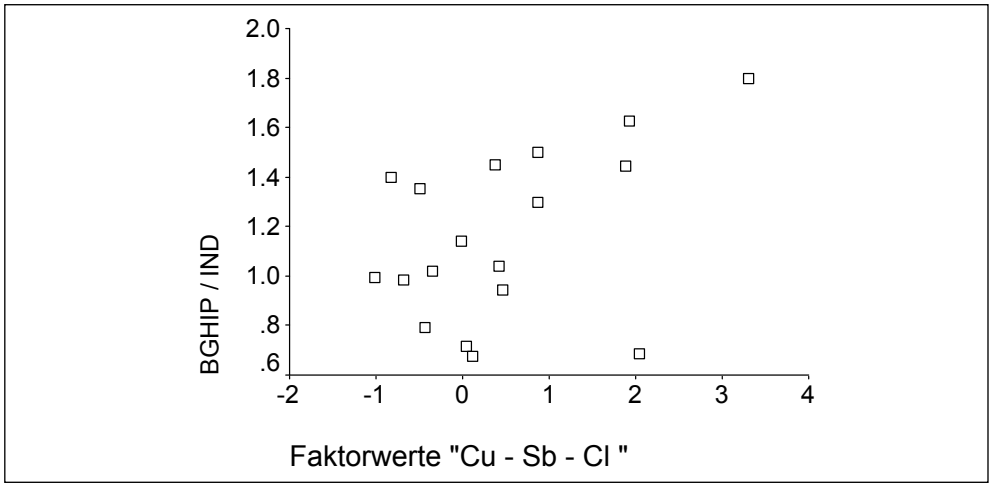


Abbildung 128: Korrelation des „Cu-Sb-Cl"-Verkehrsfaktorsmit dem BGHIP/IND-Quotienten (als Verkehrsindikator).

3.10.2 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

Zwischen den Konzentrationen von PCDD/F in den ½-jährigen Nadeln einerseits und Schwermetallen (und Nährelementen) andererseits bestanden nur schwache statistische Zusammenhänge, wie die Ergebnisse der Korrelationsanalyse (Tabelle 79: S. 319) zeigen. Eine bemerkenswerte Ausnahme hiervon bilden aber die Quecksilbergehalte, die positiv und hoch signifikant mit den Furanhomologen (außer OCDF) und der PCDD/F-Summe (absolut und in toxischen Äquivalenten), nicht aber den Dioxinhomologen (außer HxCDD) korrelierten. Die hohen Quecksilbergehalte in Nadeln des furanreichen PCDD/F-Standortclusters wurden bereits erwähnt.

Im Unterschied zu den jüngeren Nadeln traten beim zweiten Nadeljahrgang zahlreiche signifikante Korrelationen zwischen PCDD/F-Homologen und Schwermetallen zutage. Dahingegen war Quecksilber bei den älteren Nadeln mit keinem einzigen Homologen enger korreliert. Die PCDD/F-Summe war mit keinem Nährelement oder Schwermetall signifikant korreliert (Tabelle 80), beachtenswert sind aber die hohen und signifikanten Zusammenhänge der aus den PCDD/F hervorgehenden toxischen Äquivalente mit Antimon und Vanadium. Die Ursache für diese deutlichen qualitativen Jahrgangsunterschiede in der Beziehung zwischen PCDD/F- und Elementgehalten ist nicht mit Sicherheit feststellbar. Ein Grund dafür wird jedoch in den während des Winters (und damit nur für den älteren Nadeljahrgang) geänderten atmosphärischen Ausbreitungsbedingungen vermutet (siehe Kapitel 3.3.4).

Analog den vorstehend für die PAK durchgeführten Untersuchungen (siehe Kapitel 3.10.1) wurde auf einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt verschiedener PCDD/F-Homologen und der Stärke verschiedener für die Metallgehalte Einfluss gebender Faktoren geprüft. Dabei zeigte sich, dass die höchst chlorierten Furanhomologen signifikant positiv mit den Faktorwerten für den Verkehrseinflussfaktor (Faktor 3 in Abbildung 126 und Abbildung 127) korreliert waren. Das bedeutet, dass an Standorten, deren Schwermetallgehalte auf einen vorrangigen Verkehrseinfluss hindeuten, auch vergleichsweise hohe Konzentrationen der hepta- und oktochlorierten Furanhomologen gemessen wurden.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 64: Signifikante Korrelationen zwischen PCDD/F-Gehalten und den Einflussfaktoren für die Schwermetall- und Chlorkonzentrationen.

	Faktor 1 „Industrie“	**Faktor 2**	**Faktor 3 „Verkehr“**
TCDD	–.083	**.575***	.281
HpCDF	–.010	.063	**.545***
OCDF	–.017	.243	**.490***

*Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 17; *…Die Korrelation ist auf dem 0,05 Niveau signifikant (zweiseitig).*

Zum Zusammenhang zwischen Verkehr und PCDD/F-Emissionen, wie ihn Tabelle 64 nahelegt, existieren zahlreiche Untersuchungen, die sich vornehmlich mit der PCDD/F-Freisetzung durch Dieselmotoren beschäftigen. Vor allem bei schweren Dieselaggregaten ist mit entsprechenden Emissionen zu rechnen. In einer in der Lombardei durchgeführten Emissionsinventur (CASERINI & MONGUZZI 2002) stellten Dieselmotoren die bedeutendste nichtindustrielle PCDD/F-Quelle dar. Der überwiegende Anteil der Furane (ggü. Dioxinen) und der 7–8-chlorierten PCDD/F (ggü. den niedriger chlorierten Homologen) im Abgas von Dieselmaschinen (KIM et al. 2003) stünde ebenfalls im Einklang mit dem angenommenen Verkehrsbezug[67].

3.10.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Bei Betrachtung der PCB 6 („VDLUFA“-Kongenere) wurde die häufige Vergesellschaftung hoher PCB-Konzentrationen mit gesteigerten Schwermetallgehalten offenkundig, wie die zahlreichen hohen und signifikanten Korrelationen belegen (Tabelle 81 und Tabelle 82: S. 322f). Bei der Korrelationsanalyse wurde Standort 190 nicht berücksichtigt, der zwar im Vergleich zu den übrigen Proben extrem hohe PCB-Werte, aber bei weitem nicht entsprechend überhöhte Schwermetallgehalte aufwies. (Standort 190 war, wie bereits in Kapitel 3.3.4 beschrieben, auch durch sein stark abweichendes Kongenermuster als „Ausreißerstandort“ zu werten (Abbildung 164: S. 332). Besonders ausgeprägt war die Verbindung zwischen den Schwermetallen Sb, As, Ba, Fe, V und einer Anzahl der PCB 6-Kongenere. (Davon zeichneten sich besonders Antimon und Vanadium schon durch ihr gemeinsames Auftreten mit erhöhten Gehalten zahlreicher PAK aus (siehe Kapitel 3.10.1). Bemerkenswert war überdies das signifikante Korrelieren der Kupfergehalte mit beinahe allen Kongeneren (PCB 6 und PCB-TE). Kupfer ist auch als Mikronährstoff für den pflanzlichen Stoffwechsel von Bedeutung. Es wäre deswegen interessant zu untersuchen, ob die beobachteten Korrelationen durch beidesfalls erhöhte Emissionen (etwa durch thermische Verwertung von Shredderfraktionen) zustande kamen, oder beispielsweise der erhöhte Kupfergehalt eine Stoffwechselreaktion auf erhöhte PCB-Gehalte ist. Weiters fielen die Nährelemente P und Ca durch ihre Korrelation mit zahlreichen Kongeneren auf, wobei die Phosphorgehalte v. a. auch mit den toxischen PCB gekoppelt waren (Tabelle 81). Bereits bei der Untersuchung der PAK trat eine Verknüpfung hoher Phosphorwerte mit erhöhten Gehalten eini-

[67] Das hieße gleichzeitig, dass etwaige Abbauprozesse während der Verfrachtung Abgas → Nadel nur unwesentlichen Einfluss auf die Nadelgehalte dieser Homologen hatten.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ger PAK zutage (Tabelle 77: S. 317). Wie auch Ca findet Phosphor in der Metallindustrie Verwendung, z. B. als Legierungsbestandteil und zur Oberflächenvergütung (siehe Kapitel 3.1.1.3 in Teil A). Wahrscheinlicher als ein Zusammenhang mit Emissionen aus der Metallindustrie ist allerdings ein Einfluss der neben der Großindustrie befindlichen Düngemittelproduktion, bei der u. a. phosphathältiges Gestein zur Herstellung von Mehrnährstoffdüngern vermahlen wird (siehe Kapitel 3.1.1.3 in Teil A). Die vorgefundenen Korrelationen dürften somit auf die enge räumliche Nähe unterschiedlicher Emittenten zurückzuführen sein.

Schließlich war auch Quecksilber mit einigen PCB signifikant positiv korreliert, darunter gerade mit jenem Kongener (PCB 126), das die höchste Toxizität für Mensch und Säugetiere besitzt. Dies bildet einen eindrucksvollen Beleg für das gemeinsame und räumlich übereinstimmende Auftreten erhöhter Werte von verschiedenartigen gesundheitlich und umwelttoxikologisch höchst relevanten Schadstoffen im Untersuchungsgebiet (Abbildung 129).

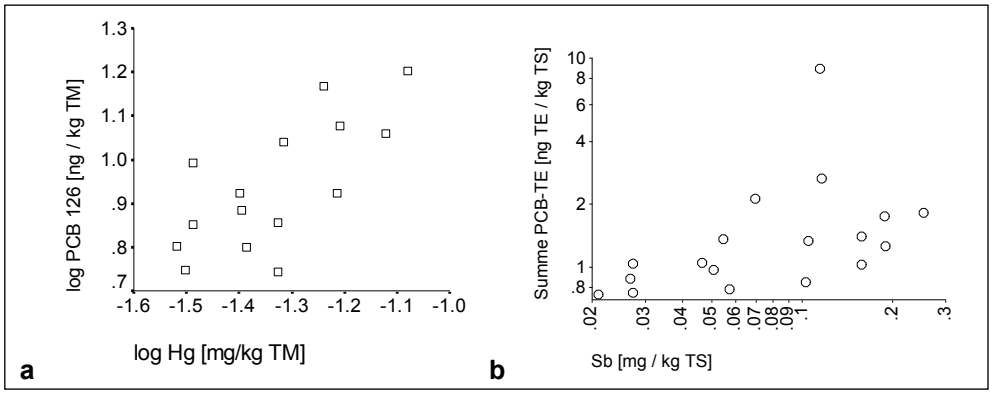


Abbildung 129: Zusammenhang zwischen den Konzentrationen ausgesuchter Schadstoffe im Untersuchungsgebiet: (a) Quecksilbergehalt und Konzentration von PCB-Kongener 126, bzw. (b) Antimongehalt und toxische Äquivalente der Summe PCB-TE (½-jährige Fichtennadeln).

Negative Korrelationen (hohe PCB-Werte bei niedrigen Schwermetallgehalten) traten bei solchen Elementen auf, die einen starken Zusammenhang mit dem geologischen Untergrund aufwiesen (Cd, Mn, Co, Ni). Dieser Befund ist durch die pH-abhängige Pflanzenverfügbarkeit der Elemente plausibel zu erklären und wird in Teil A (siehe Kapitel 3.5) näher behandelt: solche schwach pufferfähigen Böden sind im Untersuchungsgebiet v. a. im Bereich der Böhmischen Masse und damit eher in randlichen Lagen zu finden, während die zentraler, in Stadt- und Industrienähe gelegenen Probenpunkte hauptsächlich mittlere und hohe Bodenpufferfähigkeiten aufwiesen. An zentrums- bzw. industrienahen Standorten waren die betroffenen Elemente (ungeachtet etwaiger erhöhter Immissionen) vergleichsweise schlechter pflanzenverfügbar, was die Aufnahme aus dem Boden betrifft. Die Nadelgehalte solcher v. a. aus dem Boden aufgenommen Verbindungen waren dementsprechend trotz der größeren Nähe zu potenziellen Emittenten niedriger. Gegenüber anderen Immissionen, deren Gehalt in den Nadeln wenig oder gar nicht über den Boden-pH bestimmt wird, kann sich somit ein gegenläufiger räumlicher Gradient ergeben.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Bei der Korrelationsanalyse des zweiten Jahrganges ergab sich ein von den Verhältnissen in den jüngeren Nadeln deutlich abweichendes Bild (Tabelle 82: S. 322), und zwar eine Reihe signifikanter stark *negativer* Korrelationen. In diesen Fällen gingen also hohe Metallgehalte mit niedrigen PCB-Gehalten einher. Hierfür dürften unterschiedliche regionale Immissionsschwerpunkte verantwortlich sein: die besagten negativen Korrelationen wurden insbesondere bei den leichterflüchtigen Kongeneren beobachtet, die im zweiten Nadeljahrgang verstärkt in den peripheren Lagen gemessen wurden (Abbildung 102: S. 219).

Anm.: Diese niedrig chlorierten Kongenere liegen in der Luft hauptsächlich als Gas (im Ggs. zu den höher chlorierten partikelgebundenen PCB) vor, wodurch nicht nur eine weitere Verfrachtung weg von den Quellen zu erwarten ist, sondern auch eine größere Bedeutung des Kondensationseffektes. Angesichts der Temperatursummen der Winterperiode (Abbildung 100: S. 218), tritt an den randlichen Standorten wegen der dort tieferen Lufttemperaturen wahrscheinlich eine stärkere Kondensation und damit eine höhere Deposition der gasförmigen Kongenere auf. Es ist zu vermuten, dass dieser Effekt besonders bei tiefen Temperaturen an Bedeutung für die Nadelgehalte gewinnt, und somit erst bei den älteren, bereits winterexponierten Nadeln deutlich wurde.

Die gegenläufigen Konzentrationsgradienten traten dementsprechend bei solchen Elementen auf, die – anders als die betroffenen PCB – in der Nähe der Industrie höhere Konzentrationen erreichten (Fe, Cr, V, Pb). Folgerichtig zeigten die leichterflüchtigen PCB signifikant *positive* Korrelationen mit den weiter oben als bodenabhängig beschriebenen Elementen (Cd, Co, Mn, Ni), die im (vorwiegend industriefern gelegenen) Bereich der Böhmischen Masse hohe Nadelgehalte erreichten.

Zusätzlich zu den vorgenannten Analysen wurden die PCB-Konzentrationen auch zu jenen Faktoren in Beziehung gesetzt, die lt. Faktoranalyse das Auftreten bestimmter Schwermetallkombinationen anzeigen. Das erfolgte in gleicher Weise, wie schon bei den PAK und PCDD/F (siehe Kapitel 3.10.1 und 3.10.2).

Tabelle 65: Signifikante Korrelationen zwischen PCB-Gehalten und den Einflussfaktoren für die Schwermetall- und Chlorkonzentrationen (½-jährige Nadeln).

	Faktor 2	**Faktor 3 „Verkehr“**		**Faktor 2**	**Faktor 3 „Verkehr“**
PCB28	.569*	.678**	PCB126	.066	.630**
PCB52	.302	.615*	PCB156	.414	.419
PCB101	.435	.552*	PCB157	.583*	.370
PCB138	.435	.818**	PCB167	.353	.630**
PCB153	.468	.768**	$TE_{Säuger}$	.216	.662**
PCB180	.204	.780**	$TE_{Vögel}$	.488*	.397
∑ PCB 6	.453	.809**			

*Korrelationskoeffizient nach Spearman; * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

Wie Tabelle 65 verdeutlicht, traten signifikante positive Korrelationen vor allem bei Faktor 3 auf (siehe Abbildung 131). Der Zusammenhang ist zumindest rechnerisch leicht nachvollziehbar, berücksichtigt man, dass Kupfer eines der drei bestimmenden Elemente für diesen Faktor ist (siehe Abbildung 127 auf Seite 245) und die weiter oben besprochene auffällige Korrelation von Kupfer mit den meisten PCB-Kongeneren. Allerdings ist Faktor 3 wegen der bestimmenden Elemente Cu, Sb und Cl und der räumlichen Verteilung der Faktorwerte (Abbildung 127) begründet als „Verkehrseinfluss“ zu interpretieren. Die Übereinstimmung hoher PCB-Gehalte

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

mit, laut Elementgehalten, vermutlich starkem Verkehrseinfluss ist unerwartet, da der Verkehr keine nennenswerte PCB-Quelle darstellt. Viel eher scheint der räumliche Schwerpunkt dieses Faktors im dicht bebauten Stadtgebiet ausschlaggebend zu sein, da die Freisetzung von PCB (z. B. aus Baumaterialien oder bei der Beschädigung veralteter elektronischer Anwendungen) einen maßgeblichen Beitrag zur atmosphärischen PCB-Belastung leisten kann, wie eingangs schon dargestellt wurde. Hervorzuheben ist außerdem, dass keine signifikanten Korrelationen zwischen PCB-Gehalten und den Werten des als „Industrieeinfluss“ auf die Metallgehaltte interpretierten Faktors 1 (Abbildung 126, Abbildung 127) beobachtet wurden.

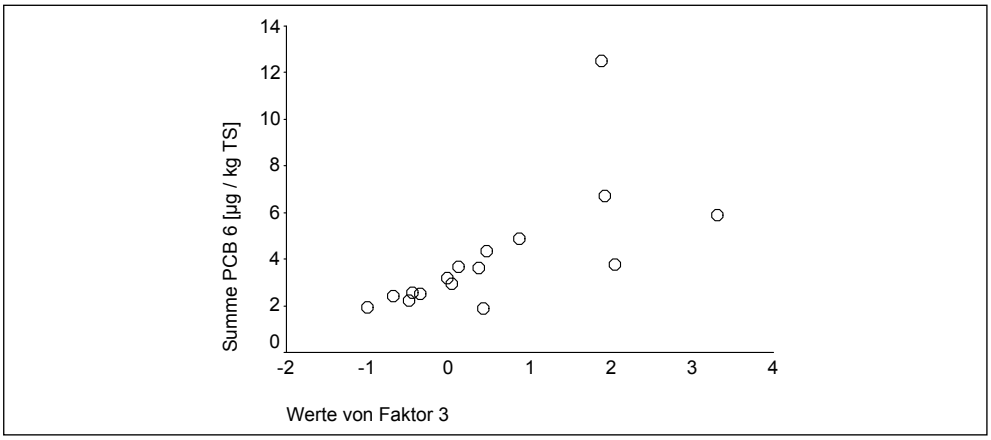


Abbildung 130: Zusammenhang von PCB 6-Gesamtgehalt und „Cl-Sb-Cu“-Verkehrseinflussfaktor (Faktor 3 in Abbildung 127). ½-jährige Nadeln.

3.10.4 Pentachlorphenol

Statistisch signifikante Zusammenhänge zwischen den PCP-Gehalten und den Konzentrationen von Schwermetallen/Nährelementen wurden für Quecksilber, Blei, und Phosphor nachgewiesen ($r_{Spearman}$ = .515 / .473 / .479 für Hg / Pb / P). In jedem dieser Fälle gingen höhere PCP-Konzentrationen mit ebenfalls höheren Metall- bzw. Phosphorwerten einher, allerdings nur in den jüngeren Nadeln. Im zweiten Nadeljahrgang traten hingegen keine signifikanten Korrelationen zwischen PCP einerseits und einem Metall oder Nährelement andererseits auf.

3.10.5 Nitrophenole

Für die beiden mengenmäßig bedeutendsten Nitrophenole 2-NP und 4-NP konnte kein nennenswerter Zusammenhang zwischen gesteigerten Phenolgehalten und höheren Schwermetall oder Nährelementkonzentrationen nachgewiesen werden. Das verdeutlichen die in Tabelle 83 (S. 323) angeführten Korrelationskoeffizienten. Deren methylierte Vertreter 4-M-2-NP und 3-M-4-NP hingegen zeigten hohe und z. T. signifikante Korrelationen mit einzelnen Metallen, Schwefel und Stickstoff. Auffällig war auch, dass höhere Quecksilbergehalte mit erhöhten Konzentrationen gleich dreier methylierter NP (außer den beiden angesprochenen auch noch 6-M-2,4-DNP) sowie einer insgesamt erhöhten Nitrophenolsumme einhergingen (Abbildung 131 und Tabelle 83). Diese Befunde unterstreichen die in WEISS (2000b) beim Vergleich zahlreicher emittentennaher österreichischer Standorte begründete

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Vermutung, dass erhöhte Gehalte der methylierten Vertreter der untersuchten Nitrophenole auf einen industriellen (im Gegensatz zum verkehrsbedingten) Einfluss hinweisen.

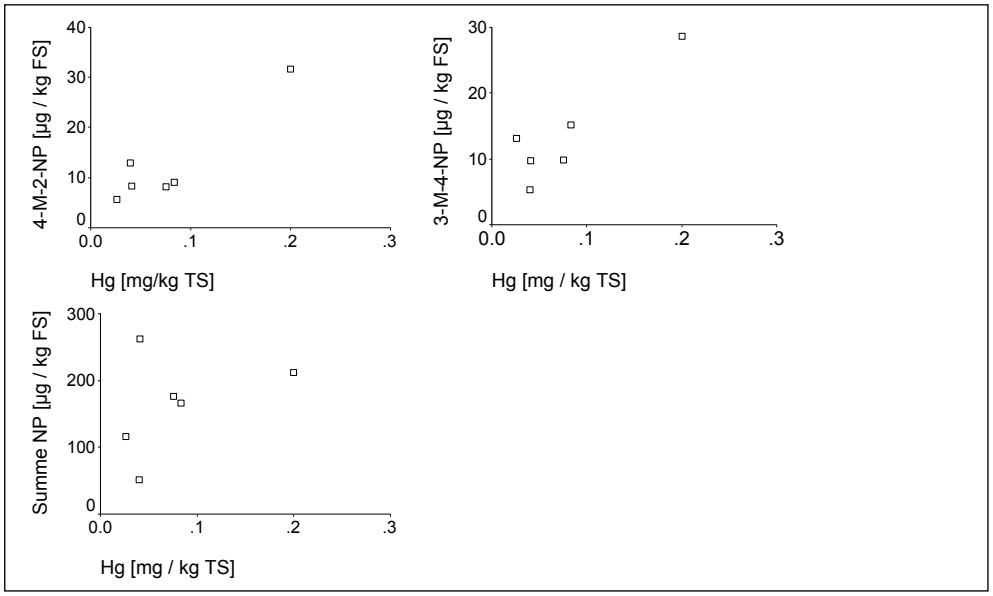


Abbildung 131: Zusammenhang von Quecksilber- und Nitrophenolgehalten (½-jährige Nadeln).

Die auch für die Nitrophenole durchgeführte Korrelation von NP-Gehalten und den Werten verschiedener, die Variation der Schwermetallgehalte erklärender Faktoren ergab, dass die Gehalte von 3-M-4-NP gleichermaßen mit Faktor 1 („Industrieeinfluss“)[68] und Faktor 3 („Verkehrseinfluss“) korrelierten (r = .657, nicht signifikant). Der Zusammenhang mit den aus der Faktoranalyse gewonnenen Faktoren allein lieferte also keinen zusätzlichen Hinweis auf eine vorrangige Herkunft aus Industrie oder Verkehr. Die bereits erwähnte enge Vergesellschaftung von 3-M-4-NP mit insbesondere Eisen, Blei, Quecksilber, Chrom, Vanadium und Barium (Tabelle 82: S. 322) sowie die Höchstwerte am industrienahen Standort 119 legen aber nahe, dass es sich bei diesem Nitrophenol um einen Vertreter mit starkem Bezug zur Linzer Großindustrie handelt. Dem entgegen stünde allenfalls die ebenfalls starke Korrelation mit Antimon, das in einigen Studien und auch im Laufe der hiesigen Untersuchungen als verkehrstypisches Metall festgestellt wurde (vgl. Teil A und den Anfang dieses Kapitels 3.10).

3.10.6 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) und Trichloressigsäure (TCA)

Aus Tabelle 84 (S. 324) geht hervor, dass TRI und TETRA mit mehreren Metallen eng und signifikant korreliert waren. Hohe Konzentrationen von TETRA traten insbesonders in Verbindung mit hohen Nadelgehalten an Quecksilber, Barium und Vanadium auf. TRI war v. a. mit Blei, Chrom, Magnesium und wiederum Ba und V assoziiert, darüber hinaus auch mit Eisen. Es zeigt sich also, dass hohe Gehalte

[68] Zur Herleitung und Interpretation dieser Faktoren siehe Anfang Kapitel 3.10 sowie Abbildung 126 und Abbildung 127.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

von TRI und TETRA gemeinsam mit hohen Konzentrationen solcher Metalle auftraten, deren Immission zu einem großen Teil der Metallindustrie zuzurechnen ist (d. s. besonders Fe, Pb, Cr, V, Hg, As: Abbildung 126, Abbildung 127). Das legt nahe, dass es im Bereich der Metallindustrie auch zu einer nennenswerten Freisetzung der genannten CKW kam (z. B. im Zuge der Weiterverarbeitung der Metallrohprodukte). Dieselbe Überlegung gilt auch für das gemeinsame Ansteigen von TCM-Konzentrationen und Eisen- bzw. Bleigehalten (Abbildung 132).

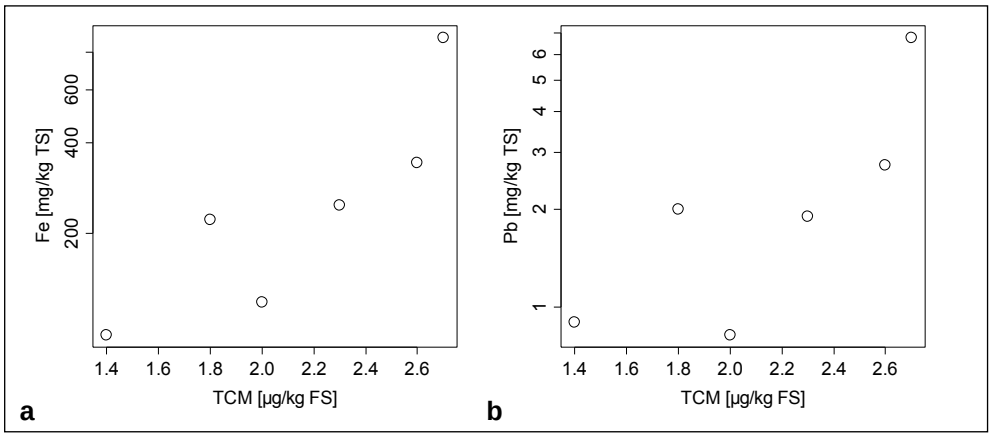


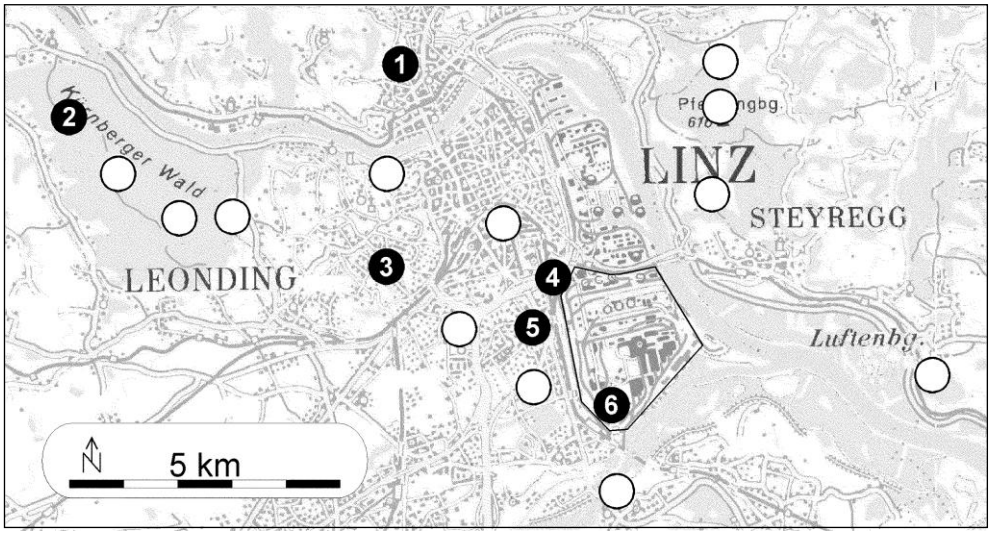
Abbildung 132: Zusammenhang zwischen TCM-Konzentration und (a) Eisengehalt, (b) Bleigehalt ½-jähriger Fichtennadeln.

Interessant in dieser Hinsicht ist, dass TETRA im Vergleich zu den übrigen CKW nur in vergleichsweise niedriger Konzentration in den Nadeln vorhanden war (Abbildung 123: S. 240). Die Summe der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe (LHKW) ist ebenfalls mit fünf der Industrie zuzurechnenden Schwermetallen (Cr, Pb, V, Fe) sehr hoch korreliert. Barium, das auch sehr stark mit der LHKW-Summe korreliert war, gehört zwar nicht zu den „industrietypischen" Elementen, wird aber gleichwohl in der Hüttenindustrie bei der Stahlveredelung eingesetzt. Somit traten an industrienahen Standorten sowohl hohe Gehalte der genannten Schwermetalle als auch hohe Konzentrationen von TETRA bzw. hohe LHKW-Summen in den Nadeln auf. TETRA wurde früher wie auch Trichlorethylen (TRI) und TCM (Chloroform) in der Metallindustrie als flüssiges Reinigungsmittel zur Entfettung von Metallfabrikaten, z. B. für die nachfolgende Oberflächenbeschichtung von Blechen, eingesetzt. Dieser Verwendungszweck stünde im Einklang mit einem erhöhten Nadelgehalten der betreffenden CKW in der Nähe der Eisen- und Stahlindustrie. Allerdings trat bereits im Jänner 1995 für Österreich ein Einsatzverbot für TETRA und eine Beschränkung der TRI-Verwendung in Kraft (BMUJF 1992). Möglicherweise sind die gemessenen Nadelwerte also auf die Verwendung von „Restbeständen" oder auf eine Verlagerung aus belasteten Umweltkompartimenten zurückzuführen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

4 KURZZUSAMMENFASSUNG

Die 1996 in Linz geworbenen Nadelproben zeigten durchwegs meist drastisch höhere Gehalte organischer Schadstoffe als vergleichbare Proben aus österreichischen Hintergrundgebieten. Innerhalb des Untersuchungsgebietes wurde bei der Mehrzahl der Schadstoffklassen eine Häufung teils stark erhöhter Gehalte auf dicht bebautem Stadtgebiet und/oder in Industrienähe festgestellt. Die Standorte mit den im Untersuchungsgebiet gemessenen Maximalgehalten eines oder mehrerer Schadstoffklassen sind in Abbildung 133 verzeichnet, drei davon befinden sich in Industrienähe.



❶	Σ PCB 6 (2. Njg.), Σ PCB-TE (1. Njg.)	❷	Σ PCDD/F (1. Njg.)
❸	PCP (1. Njg.)	❹	Σ PCDD/F (2. Njg.), Σ PCB 6 (1. Njg.), Σ PCDD/F als $TE_{Säuger}$ (beide Nadeljahrgänge), Σ EPA-PAK (beide Nadeljahrgänge)
❺	PCP (2. Njg.)	❻	Σ PCB-TE als $TE_{Säuger}$ (beide Nadeljahrgänge), Σ PCB-TE (2. Njg.)

Abbildung 133: Standorte mit dem Höchstwert einer oder mehrerer organischer Schadstoffklassen im Untersuchungsgebiet.

4.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Rolle von Verkehr und Industrie (insb. Kokerei) als maßgebliche PAK-Quellen für den Linzer Raum wird durch die räumliche Verteilung der Nadelgehalte quantitativ bestätigt. Auch die Zusammensetzung des PAK-Gesamtgehaltes aus einzelnen PAK-Spezies (= PAK-Muster) legt eine Beteiligung dieser Quelltypen auf qualitative Weise nahe, wenngleich Überschneidungen im Quellspektrum und die räumliche Überlagerung der Emissionen v. a. im Stadt-/Industrieballungsgebiet nur eine bedingte Zuordnung erlauben. Je geringer die Molekülgröße des jeweiligen PAK und je größer damit sein Anteil an der gasförmigen gegenüber der partikelgebundenen Schadstofffracht, desto dominanter war sein Beitrag zum PAK-Muster in den Rand-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

lagen. Schwere partikelförmige Vertreter zeichneten dahingegen das PAK-Muster der zentralen Standorte aus. Im Vergleich zu Hintergrundstandorten besaß das Linzer PAK-Muster hohe Anteile der leichterflüchtigen Vertreter (Abbildung 78: S. 192). Die jüngeren Nadeln besaßen deutlich *höhere* PAK-Gesamtgehalte als die älteren Nadeln, obwohl sie nicht wie letztere den PAK-Emissionen der Heizperiode ausgesetzt waren – die Ursache hierfür ist unklar.

Im Untersuchungsgebiet traten hohe PAK-Konzentrationen in den Nadeln nicht als alleiniger Hinweis auf erhöhte Schadstoffimmissionen auf, sondern gingen mit gesteigerten Gehalten anderer organischer und anorganischer Verbindungen einher. Im Falle gesteigerter PAK-Gehalte war also in der Regel mit einer kombinierten Belastung durch mehrere Schadstoffe zu rechnen. Auffällig war beispielsweise die enge und statistisch abgesicherte Korrelation mit der Konzentration polychlorierter Biphenyle, dem Tetrachlorkohlenstoffgehalt und der Konzentration leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe. Außerdem wurde die gemeinsame Anreicherung bestimmter Metalle und PAK in den Nadeln beobachtet. Insbesondere waren Metalle, deren Herkunft aus der Schwerindustrie (Blei, Eisen, Quecksilber, Chrom, Vanadium) wahrscheinlich ist, mit partikelgebundenen PAK-Spezies assoziiert, von denen einzelne bereits in einer früheren Immissionsstudie (JAKLIN 1988) als industriebürtig bewertet worden waren. Es gab jedoch auch solche PAK, die vom räumlichen Verbreitungsschwerpunkt her und wegen ihrer Kopplung an ebenfalls hohe Nadelgehalte von Antimon, Kupfer und Chlor eher auf eine Belastung durch Verkehrsabgase hinwiesen.

4.2 Polychlorierte Biphenyle

Auch die PCB gehörten zu jenen Schadstoffen, an denen Fichtennadeln im Untersuchungsraum deutlich höhere Konzentrationen erreichten als Nadeln an Hintergrundstandorten. Das verdeutlicht eindrucksvoll die Aus- bzw. Nachwirkung der urban-industriellen Emissionen auf die regionale PCB-Belastung der Luft, Jahre nach dem Verbot der gezielten Anwendung dieser Verbindungen. Zumindest bei den mengenmäßig wesentlich bedeutenderen PCB 6 äußerte sich die Schadstoffakkumulation in deutlich höheren PCB-Gehalten im zweiten Nadeljahrgang. Im Unterschied dazu waren die toxikologisch viel bedenklicheren dioxinähnlichen PCB-TE in den jüngeren Nadeln signifikant höher konzentriert. Dieses für eine bioakkumulierende Substanz überraschende Ergebnis wurde bereits bei den PAK festgestellt und trat auch bei den polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/F) auf. Die Gründe hierfür konnten nicht definitiv festgestellt werden.

Verglichen mit den in den Nadeln enthaltenen PCDD/F lieferten die PCB-TE das rd. 1.5-fache an toxischen Äquivalenten.

Ähnlich den PAK waren auch die einzelnen Vertreter der PCB im Untersuchungsgebiet unterschiedlich stark verbreitet. Dabei handelte es sich vermutlich um eine Auftrennung des Kongenergemisches während des atmosphärischen Transportes, bei der niedrig chlorierte, vorwiegend gasförmig auftretende Verbindungen weiter in die Randlagen des Untersuchungsgebietes verfrachtet wurden. Mögliche Ursachen für diese besonders bei den älteren Nadeln beobachtete Verschiebung des Kongenerspektrums sind die raschere Sedimentation der partikelgebundenen höher chlorierten PCB und die verstärkte Kondensation der leichteren gasförmigen Vertreter in den durchschnittlich kühleren Randlagen des Untersuchungsgebietes.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Wie schon erwähnt, waren erhöhte PCB-Konzentrationen mit hohen PAK-Gehalten vergesellschaftet. Die sich hierdurch abzeichnende Mehrfachbelastung mit verschiedenen organischen Verbindungsklassen wird durch positive Korrelationen mit einer Reihe an Metallen noch erweitert. Beispielhaft hierfür ist der enge Zusammenhang zwischen dem für Säugetiere giftigsten Kongener Nr. 126 und dem Quecksilbergehalt der ½-jährigen Nadeln. Neben Quecksilber belegen auch einige begleitende Metalle (Cr, V, Ba, As) einen zumindest räumlichen Zusammenhang der betroffenen Kongenere mit der Schwerindustrie. Darüber hinaus aber bestand eine bemerkenswert enge Koppelung zwischen einer Reihe von Kongeneren, insbesondere auch des PCB 6-Gesamtgehaltes, mit jenem multivariaten Belastungsfaktor, der wegen seiner prägenden Elemente (Sb, Cu, Cl) auf Verkehrseinfluss hinweist. Diese Übereinstimmung sollte jedoch nicht als ursächlicher Zusammenhang zwischen Verkehr und PCB-Emissionen interpretiert werden, sondern ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Dominanz des Verkehrsfaktors im dicht bebauten Stadtgebiet mit seinen bekannten PCB-Quellen (Baumaterialien, alte elektrische Anlagen) zuzurechnen. Von den untersuchten Metallen ist Kupfer gesondert zu erwähnen, da dessen Konzentration vor allem in den jüngeren Nadeln mit beinahe allen der untersuchten PCB-Kongenere signifikant positiv korreliert war.

4.3 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane

Auch die PCDD/F-Konzentrationen der Fichtennadeln waren im Untersuchungsgebiet deutlich höher als an vergleichbaren Hintergrundstandorten, beispielsweise betrug die PCDD/F-Summe das rund Fünffache[69] der an entlegenen Standorten Kärntens und Sloweniens gemessenen Werte. Abermals trat das schon bei anderen Verbindungsklassen (PAK, PCB) beobachtete Phänomen höherer Schadstoffgehalte in den jüngeren Nadeln auf, trotz längerer Expositionsdauer des älteren Nadeljahrgangs.

Während – im Unterschied zu den zuvor behandelten Schadstoffklassen – großteils nur schwache Korrelationen zu den Gehalten verschiedener Schwermetalle bestanden, nahm Quecksilber unter diesen eine Sonderstellung ein. Erhöhte Quecksilbergehalte waren mit gleichfalls gesteigerten Konzentrationen vor allem der Furanhomologen hoch und statistisch signifikant assoziiert. Dabei ist hervorzuheben, dass Hg-Gehalte und die durch die PCDD/F-Summe dargestellten toxischen Äquivalente (sowohl für Säugetiere als auch für Vögel) eng miteinander gekoppelt waren. Damit übereinstimmend fanden sich Standorte mit überdurchschnittlichen Furananteilen im PCDD/F-Muster der ½-jährigen Nadeln innerhalb einer Zone, die entlang der vorherrschenden Windrichtungen verlief und das Industrieareal (einschließlich der Erzsinteranlage) querte. Diese Zone entsprach dem in Teil A beschriebenen Gebiet erhöhter Pflanzenquecksilbergehalte. Die räumliche Übereinstimmung und die aus der Literatur bekannte Emissionsproblematik von Sinteranlagen deuten auf ebendiese als gemeinsame maßgebliche Quelle der Quecksilber- und Furanbelastung im Untersuchungsgebiet hin (gegenwärtig dürfte die Erzsinterung europaweit die wichtigste Quelle von atmosphärischen Dioxinemissionen darstellen; QUASS et al. 2004). An dieser Stelle sei auch an die enge Korrelation zwischen dem PCB-Kongener 126 (mit der für Säuger höchsten toxischen Äquivalenz)

[69] beim Vergleich der Mediane.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

und den Quecksilbergehalten der Nadeln erinnert. Abseits der Industrie erscheint aufgrund des räumlichen Schwerpunktes, der beteiligten Homologen (7–8-chlorierte Furane) und der assoziierten Elementkombination Kupfer/Antimon/Chlor ein Beitrag des Straßenverkehrs (Dieselkraftfahrzeuge) zu den PCDD/F-Immissionen plausibel.

4.4 Pentachlorphenol

Trotz bestehenden Anwendungsverbotes war dieses Biozid zum Untersuchungszeitraum noch an einigen Standorten in den Fichtennadeln messbar. Im Hinblick auf eine Mehrfachbelastung ist die statistisch signifikante, wenngleich nicht sehr hohe Korrelation der PCP-Gehalte mit den Quecksilber- und Bleikonzentrationen zu erwähnen. Es ist anzunehmen, dass das Vorkommen von PCP in den Nadeln auf eine Wiederverflüchtigung aus behandelten Materialien, allenfalls auf die mglw. unwissentliche Ausbringung von Restmengen zurückzuführen ist. Zwar war eine Häufung höherer Werte im dicht besiedelten Gebiet bzw. in Industrienähe zu beobachten, es handelt sich aber wahrscheinlich um lokal begrenzte Quellen, die u. U. vor Ort identifiziert und ggf. saniert werden könnten.

4.5 Nitrophenole

Verschiedene Vertreter dieser Verbindungsklasse waren in den meisten Nadeln des Untersuchungsgebietes nachweisbar. Für eine ausführliche Charakterisierung der Linzer Belastungssituation im Vergleich zu anderen emittentennahen Standorten Österreichs sei auf WEISS et al. (2001) verwiesen, zur Belastungssituation an emittenten*fernen* Waldstandorten (WEISS 2000b). Selbst innerhalb der emittentennahen Standorte gehörte Linz zu den höher belasteten. Zum Linzer Raum selber sei auf die Assoziation von 3-Methyl-4-Nitrophenol) mit erhöhten Metallgehalten (Fe, Cr, V, Pb, Ba) hingewiesen, die (WEISS et al. 2001[70]) ein Hinweis auf die Emission entsprechender Vorläufersubstanzen durch die metallverarbeitende Industrie sein könnte. In die gleiche Richtung deutet die positive Korrelation von Quecksilbergehalt und der Konzentration verschiedener methylierter Nitrophenole wie auch der NP-Summe. Neben diesen Indizien für einen Industrieeinfluss auf die Immissionssituation in Linz zeigte der Vergleich des NP-Musters emittentennaher österreichischer Standorte aber auch, dass an drei der sechs untersuchten Linzer Probennahmepunkte (im Einklang mit deren Lage) der Kfz-Verkehr vorrangigen Einfluss auf die Nitrophenolbelastung der Nadeln ausüben dürfte.

[70] Beim Vergleich zahlreicher Standorte mit Beeinflussung durch unterschiedliche Emittenten (v. a. Verkehr vs. Industrie) stellten sich die methylierten Nitrophenole als Zeiger für spezifische industrielle Emissionen heraus.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

4.6 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und Trichloressigsäure

Wie in WEISS et al. (2001) ausführlich dargestellt, fielen die Linzer Standorte im Vergleich zu anderen emittentennahen Standorten Österreichs besonders durch hohe Anteile von Chloroform (TCM) und Tetrachlorkohlenstoff (TETRA) am LHKW-Muster auf. Die bemerkenswerte Paarung hoher TCM- und Eisengehalte und die Korrelationen zwischen TETRA und verschiedenen Metallen (Hg, Ba, V, Cr, As) oder TRI (eng korreliert mit Cr, Pb, Ba, V, Mg, Fe) deuten auf einen Bezug dieser leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe zur Metallindustrie hin. Zudem bestand eine auffällige Assoziation gesteigerter LHKW-Summen mit erhöhten PCB 6-Gehalten, die wiederum gehäuft in Industrienähe auftraten.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

TEIL C: PHYTOCHELATINE UND ENZYMATISCHE REAKTIONEN IN DEN NADELN AUSGESUCHTER STANDORTE

1 EINLEITUNG

Manche Schwermetalle und bestimmte organische Verbindungen können in entsprechenden Konzentrationen den pflanzlichen Stoffwechsel beeinträchtigen. Pflanzen verfügen über Schutzmechanismen, die die Resistenz gegenüber diesen Schadstoffen verbessern. Diese Entgiftungskapazität wird allerdings durch zusätzlichen Energieaufwand erkauft. Die verstärkte Aktivität eines Schutzmechanismus kann auf schadstoffbedingten Stress bedeuten.

Schwermetallionen können von der Pflanze durch so genannte Phytochelatine neutralisiert werden. Das sind unterschiedlich lange Ketten aus stickstoffhältigen Molekülbausteinen, deren Struktur die Schwermetallionen umklammert und so gewissermaßen abkapselt. Die einzelnen Bausteine sind über den Stickstoffwechsel eng mit einer anderen wichtigen Schutzsubstanz, dem Glutathion, verbunden. In dieser Studie wurde der Gehalt eines bestimmten Phytochelatins gemessen und auf etwaige Zusammenhänge mit dem Schwermetallgehalt geprüft.

Das oben genannte Glutathion ist Teil eines enzymatischen Mechanismus, der naturfremde organische Substanzen für den nachfolgenden Abbau vorbereitet. Dabei wird das Glutathion an die Fremdstoffe gebunden, die Fremdstoffe werden „konjugiert“. Zuständig ist eine Gruppe von wirkungsgleichen Enzymen (Isozymen) die als Glutathion-S-Transferasen (GST) zusammengefasst werden. Die Isozyme unterscheiden sich voneinander in Hinsicht auf die Effizienz bei der Umsetzung verschiedener Fremdstoffe. Die Aktivität der GST-Gruppe kann abgeschätzt werden, indem man im Laborversuch die Umsetzung eines bekannten Schadstoffes (Modellsubstrat) durch den Pflanzenextrakt misst. Nachfolgend werden die GST- und die unten erwähnten Glucosyltransferasen (GT) ihrer Rolle entsprechend auch als „Entgiftungsenzyme“ bezeichnet. Eine detailliertere Beschreibung der physiologischen Zusammenhänge geben SCHRÖDER et al. (2000).

Ein anderer Stoffwechselmechanismus, der ebenfalls Schadstoffe für den anschließenden Umbau aktiviert, ist die Verknüpfung des Schadstoffes mit einem Glukoserest. Wie oben beschrieben, liegen auch für diese Aufgabe verschiedene Isozyme vor. Sie werden als Glucosyltransferasen bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Aktivität von GST und GT in Fichtennadelextrakten von ausgewählten Standorten aus dem Raum Linz bei der Umsetzung verschiedener Modellsubstrate geprüft. Diese Werte wurden mit den zugehörigen Nadelgehalten an organischen Schadstoffen verglichen und auf Unterschiede zwischen den Probennahmestandorten untersucht, um Hinweise auf belastungsbedingte Reaktionen der Bäume zu erhalten.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2 METHODIK

2.1 Glutathion S-Transferasen (GST), o-Glucosyltransferasen (GT) und Gesamtprotein

Diese Parameter wurden im Zuge eines anderen Projektes gemessen. Die beworbenen Probenbäume sind jedoch mit jenen der vorliegenden Studie identisch. Die Beschreibung der Methoden ist WEISS et al. (2001) zu entnehmen.

2.2 Phytochelatin-2

Phytochelatine bestehen aus zwei- bis elf aneinandergereihten ache Aneinanderkettung von γ-Glutamylcysteinyl-Bipeptiden (Abbildung 1, Abbildung 134), deren Thiolgruppen (-SH) die chelatische Bindung von Metallionen ermöglichen. Die hier dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf den Nadelgehalt an Phytochelatin-2 (mit zwei der genannten Bipeptide) gewählt.

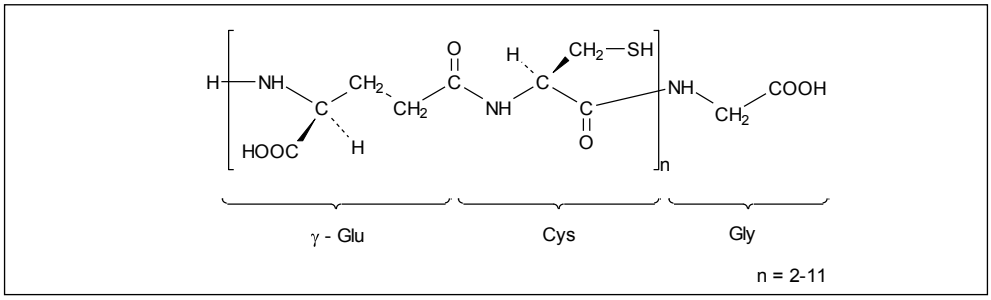


Abbildung 134: Strukturformel eines Phytochelatins.

Extraktion

Die Fichtennadeln wurden in einem Porzellanmörser im flüssigen Stickstoff zu feinem Pulver zerrieben. Ein Gramm Nadeln wurde hierauf mit 2.4 ml 10.13 mM Methansulfonsäure (ca. 4 °C) in einem Probenvorbereitungsbehälter (20 ml Volumen) versetzt. Die Extraktion erfolgte im Ultraschallbad für 15 Minuten, wobei mit Eis gekühlt wurde. Der Extrakt wurde filtriert und 80 µl wurden für die Derivatisierung verwendet.

Derivatisierung

Zu 80 µl Nadelextrakt wurde 0.71 ml 10 mM Methansulfonsäure gegeben. Weiters wurden 84 µl des Borax-DPTA Puffers, 10 µl 0.5 M NaOH und 30 µl DTT hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde kräftig geschüttelt und 15 Minuten gewartet. Nach Zugabe von 60 µl mBrB wurde wieder kräftig geschüttelt und eine Viertelstunde gewartet. 15 µl Cysteinlösung wurden zugegeben und nach kräftigem Schütteln 7–8 Minuten gewartet. Am Schluss der Derivatisierung wurde die Reaktion mittels 60 µl 2 M Essigsäure gestoppt.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Trennung und Detektion

Die Analyten wurden mittels HPLC getrennt und über den Fluoreszenzdetektor bestimmt. Für jede Probe wurde mindestens eine Doppelbestimmung und eine Standardaddition zur Bestimmung der mittleren Wiederfindung durchgeführt. Bei der Auswertung der Phytochelatingehalte wurde für Werte über der Nachweis- aber unter der Bestimmungsgrenze ein Phytochelatingehalt von 1.5 nmol g^{-1} Nadelfrischmasse (= Hälfte der Bestimmungsgrenze) angenommen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Phytochelatine

Abbildung 135 zeigt die Konzentration von Phytochelatin 2 in ½-jährigen Fichtennadeln. Die Karte zeigt keinen lokalen Emittenteneinfluss in Form regional abgrenzbarer Konzentrationsunterschiede. An benachbarten Standorten finden sich sowohl vergleichsweise hohe Gehalte als auch Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (Standorte Nr. 38 und 58). Ähnlich starke Unterschiede traten bei zwei Standorten unweit des Industrieareals (Nr. 142, 190) auf. Die Ursache für den auffällig hohen Gehalt am Standort Nr. 54 ist nicht bekannt.

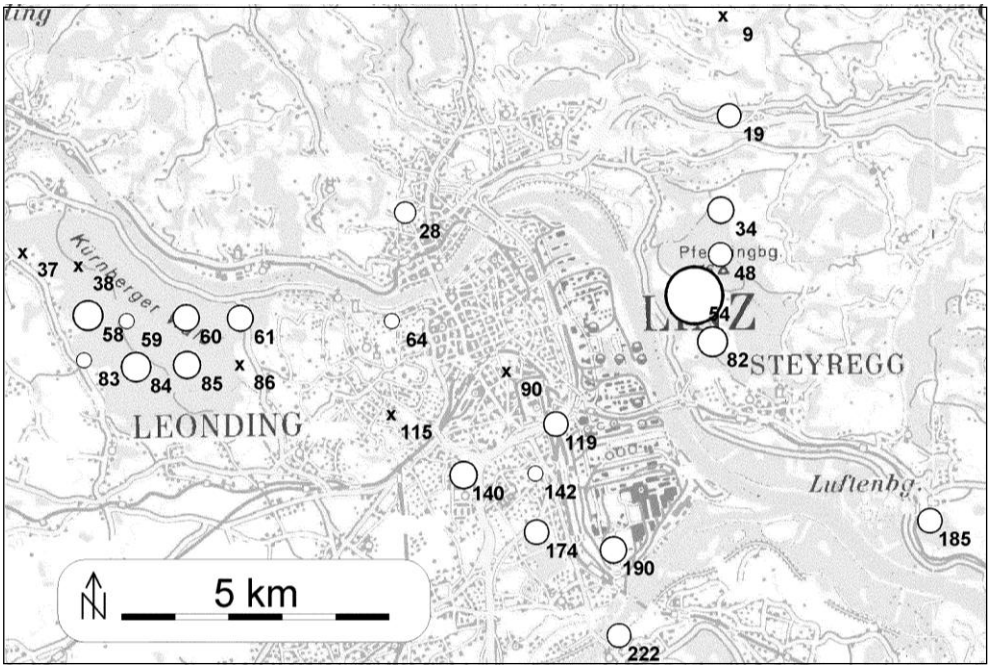


Abbildung 135: Phytochelatingehalte von ½-jährigen Fichtennadeln. Einheit: nmol g^{-1}Frischsubstanz. Symbolfläche proportional zum Gehalt (x…nicht nachweisbar).(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Der Phytochelatingehalt hing weder mit dem Nährstoff- noch mit dem Schwermetallgehalt der Nadeln statistisch zusammen. Die entsprechenden Korrelationen hatten durchwegs kleine Koeffizienten ($|r_{Spearman}| < .4$) und waren nicht signifikant.

Ebenso schwach ausgeprägt waren die Zusammenhänge zwischen Phytochelatingehalt und den Konzentrationen folgender organischer Schadstoff(klassen): Σ PCDD, Σ PCDF, Σ PCDD/F, Σ PCB-TE, Σ PAK, PCP, LHKW und TCA. Es zeigte sich zwar eine tendenzielle Abnahme der Phytochelatingehalte mit einigen organischen Schadstoffen (insbesondere mit TRI und TETRA), ohne dass diese Korrelationen jedoch statistisch absicherbar waren.

Wegen der engen Verknüpfung der Phytochelatine mit dem Stickstoff- bzw. Glutathionhaushalt wurden die Phytochelatingehalte in einem weiteren Schritt auf den Nadelproteingehalt bezogen (entsprechend der bei den nachfolgend beschriebenen Entgiftungsenzymen gewählten Vorgangsweise). Die relativen Gehalte zeigten jedoch auch keine engeren Zusammenhänge mit den Schadstoffgehalten als die Absolutgehalte.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.2 Enzyme

Abbildung 136 zeigt die Standorte, an denen Nadelproben des ersten Jahrgangs zur Bestimmung von Proteingehalt und Enzymaktivität geworben wurden. Für einige dieser Standorte (82, 85, 90, 115, 119, 190) liegen auch entsprechende Messwerte des zweiten Nadeljahrgangs vor.

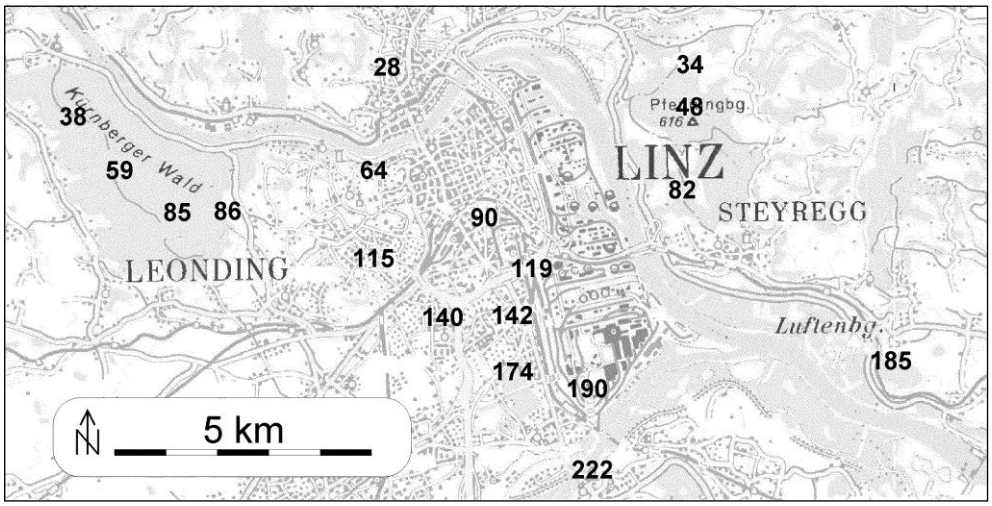


Abbildung 136: Standorte für die Bestimmung von Proteingehalt und Enzymaktivität.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV - Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Die im Labor gemessenen Enzymaktivitäten wurden als absolute Aktivitäten und als relative Aktivitäten, bezogen auf den Nadelproteingehalt, ausgewertet. Abbildung 137 zeigt deutliche Standortunterschiede im Gesamtproteingehalt ½-jähriger Fichtennadeln. Die Proteingehalte nehmen mit der Entfernung von Stadt und Industrie zu, von dieser Tendenz ausgenommen sind die Standorte 48 und 82 am industrieseitigen Prallhang des Pfenningberges mit dem niedrigsten bzw. drittniedrigsten Eiweißgehalt aller Proben. An Standort 48 weisen andere Beobachtungen auf eine eingeschränkte Vitalität des betreffenden Baumes hin: die Nadeloberflächen dieses Exemplares zeigten die schlechteste Wachsqualität aller untersuchten Fichten (siehe Teil D „Oberflächenparameter“) und Nadeln des zweiten Jahrganges waren laut Probennahmeprotokoll kaum vorhanden.

Die Proteingehalte wiesen keine signifikanten Jahrgangsunterschiede auf[71].

[71] Wilcoxon-Test (n = 6, p = .05).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

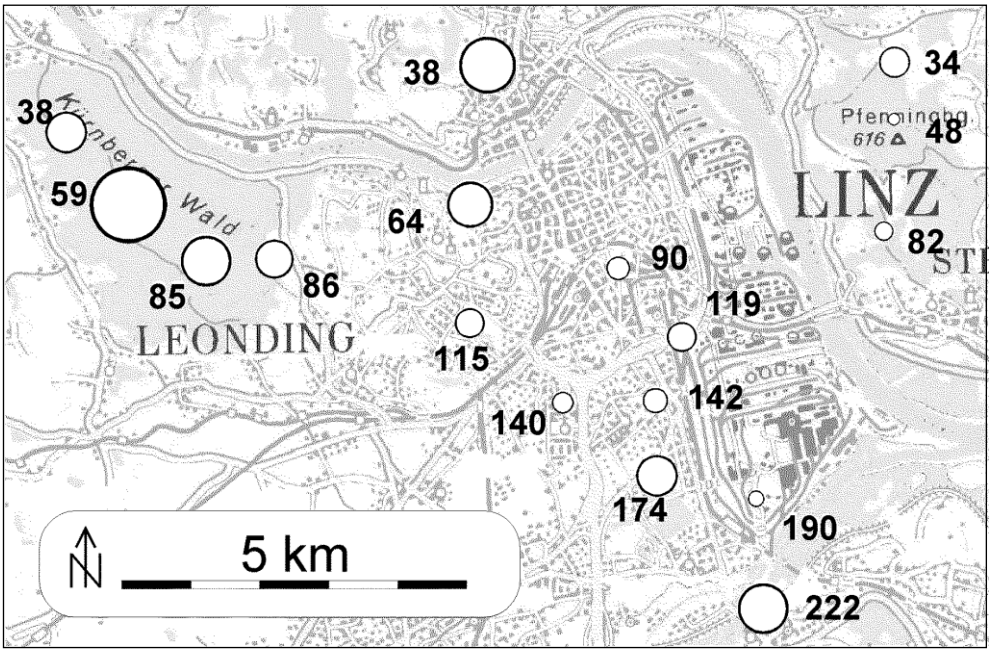


Abbildung 137: Gesamtproteingehalt im Extrakt von ½-jährigen Fichtennadeln des Untersuchungsgebietes. Symboldurchmesser proportional zum Gehalt.

3.2.1 Verteilung und Wertebereiche

Nachstehend sind Aktivität und spezifische Aktivität der Glutathion-S-Transferase an den verschiedenen Standorten dargestellt. Aus Abbildung 138 geht hervor, wie stark die GST-Aktivität im Untersuchungsgebiet schwankte. Man erkennt außerdem die Unterschiede, die sich durch die Verwendung der verschiedenen Modellsubstrate Chlordinitrobenzol (CDNB), Dichlornitrobenzol (DCNB) und Dichlormethan (DCM) ergaben. Die stärkste Enzymaktivität wurde durch CDNB-Gaben hervorgerufen, gefolgt von DCM. Diese substratspezifischen Unterschiede waren aber wieder standortweise unterschiedlich stark ausgeprägt. Standort 82 am industriewärts gerichteten Hang des Pfenningberges zeigte markant erhöhte Umsetzungsraten von CDNB. Standort 48 fiel durch die vergleichsweise hohe Aktivität bei der Umsetzung von DCNB auf.

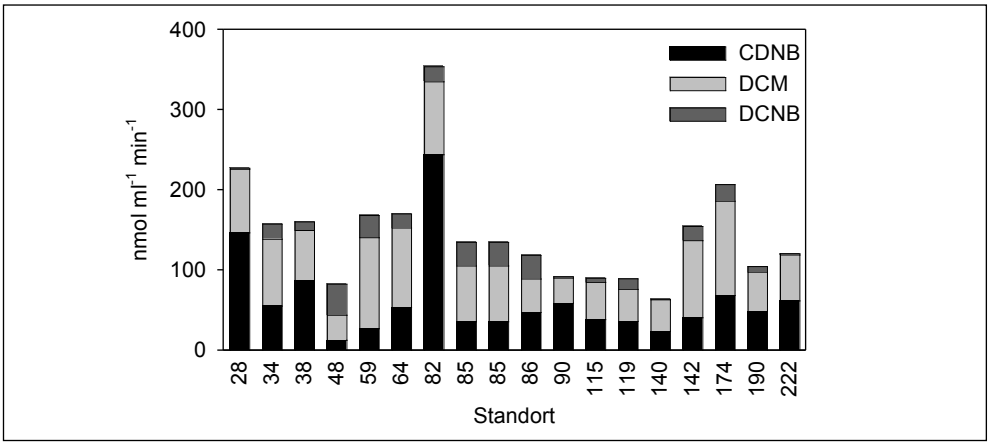


Abbildung 138: GST-Aktivität an den einzelnen Standorten (½-jährige Fichtennadeln).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Bei Betrachtung der spezifischen Aktivitäten zeigte Standort 48 die weitaus höchsten Werte (Abbildung 139). Das ist rein rechnerisch durch den sehr geringen Proteingehalt am Standort erklärbar (Abbildung 137). Gleichfalls sehr niedrige Proteingehalte zeigten die Standorte 82 und 190 mit hohen spezifischen GST-Aktivitäten, wobei der hohe Werte an Standort 82 aber nicht nur durch den geringen Wert der Bezugsgröße sondern auch durch seine insgesamt hohe GST-Aktivität (Abbildung 138) zustande kommt.

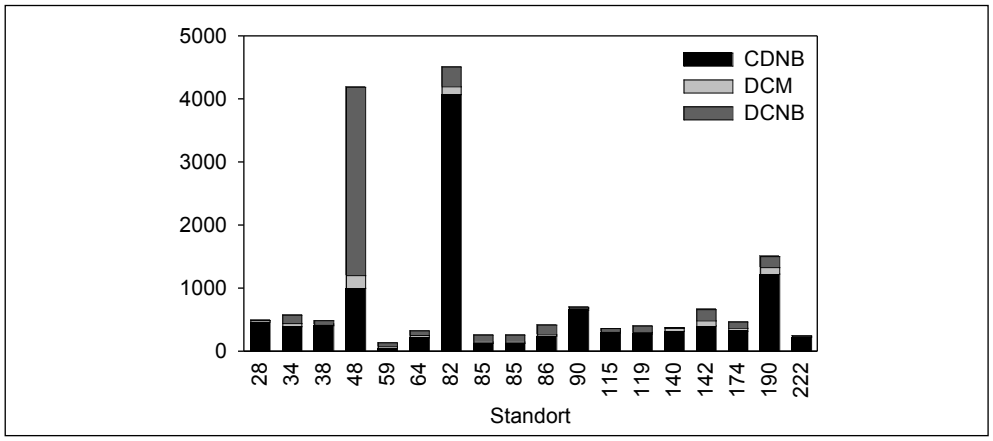


Abbildung 139: Spezifische GST-Aktivität [nmol mg^{-1} Protein min^{-1}] an den einzelnen Standorten (½-jährige Fichtennadeln; für Standort 185 lag kein Proteingehalt vor).

Die spezifische Enzymaktivität beim Umsatz von CDNB war deutlich höher als durch Zugabe der dichlorierten Verbindungen DCNB und DCM, wie Abbildung 139 und der Vergleich der Aktivitätswerte[72] zeigen. Dieser Befund steht im Einklang mit der häufig gemachten Beobachtung, dass die biologische Abbaubarkeit vieler Xenobiotika mit deren Chlorierungsgrad sinkt.

Die aus den jüngeren Nadeln gewonnenen Extrakte waren aktiver bei der Umsetzung der aromatischen Modellsubstrate (CDNB, DCNB). Das entspricht den Beobachtungen von WOLF (1993), der eine tendenzielle Abnahme der GST-Aktivität von erstem zu drittem Nadeljahrgang hin berichtet. Diese Jahrgangsunterschiede waren jedoch statistisch nicht signifikant[73]. Dichlormethan als drittes der Modellsubstrate zeigte dagegen im zweiten Nadeljahrgang höhere Umsetzungsraten (Abbildung 140).

[72] CDNB: 329, DCNB: 97, DCM: 30 nmol min^{-1} mg^{-1} ml^{-1} (Median).

[73] Wilcoxon-Test; n = 6; p = .05.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

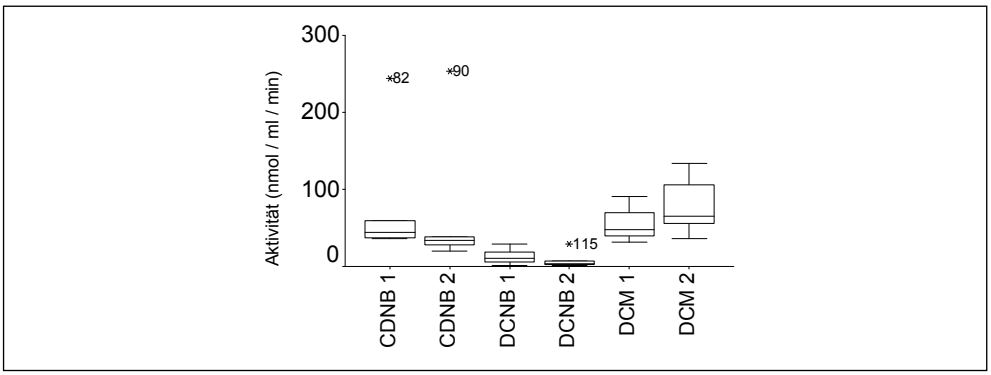


Abbildung 140: Jahrgangsunterschiede in der GST-Aktivität. (Die dem Modellsubstrat nachgestellte Zahl kennzeichnet den Nadeljahrgang). Die Zahlen bei den Extremwerten geben die Herkunft (Standortnummern) an.

3.2.2 Glucosyltransferase (GT)

Wie die GST war auch die Glucosyltransferase bei der Umsetzung verschiedener Modellsubstrate aktiv: als Substrate wurden unterschiedlich substituierte Phenole verwendet, und zwar 2-Nitrophenol (2-NP), 4-Nitrophenol (4-NP) und, als chlorierter Vertreter, Trichlorphenol (TCP).

Die GT-Aktivität erzeugte wegen der geringen Probenmenge nur sehr schwache Messsignale, die kaum über dem Hintergrundrauschen lagen. Die Signale wurden deswegen nicht in Absolutwerte umgerechnet und dargestellt. Die relative Signalstärke (ausgedrückt in „Arbitrary Units“) wurde jedoch für die statistischen Analysen herangezogen. Die Ergebnisse dieser Analysen lassen vermuten, dass den Relativwerten teilweise doch eine plausible Aussagekraft zukommt, so dass die Ergebnisse dieser statistischen Analysen nachfolgend dargestellt werden. Die Resultate sind jedoch mit entsprechendem Vorbehalt zu beurteilen.

Die Standortunterschiede waren nur gering, ebenso wie die Unterschiede in der Umsetzung verschiedener Modellsubstrate (Abbildung 141 a). Ebensowenig wurden signifikante Aktivitätsunterschiede zwischen den Nadeljahrgängen festgestellt (Abbildung 141 b).

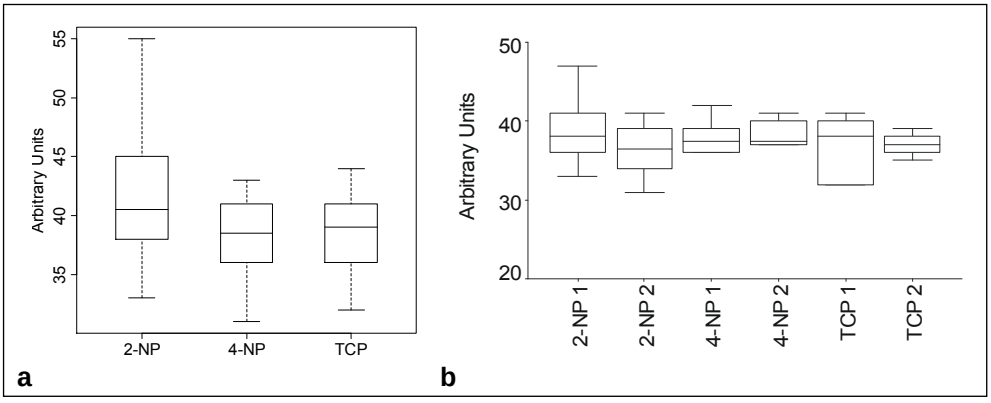


Abbildung 141: (a) Bereich der GT-Aktivitäten bei der Umsetzung verschiedener Modellsubstrate im Extrakt ½-jähriger Nadeln, (b) jahrgangs- und substratspezifische Unterschiede der GT-Aktivität (die dem Modellsubstrat nachgestellte Zahl kennzeichnet den Nadeljahrgang).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.2.2 Enzymaktivitäten und organische Schadstoffe

3.2.2.1 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

Korrelationsanalysen und Sichtung der Streudiagramme ergaben, dass die Enzymaktivitäten einerseits und die PCDD/F-Konzentrationen andererseits weitestgehend[74] unabhängig voneinander variierten.

3.2.2.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Zwischen Enzymaktivität und PAK-Gehalt bestand häufig ein statistisch signifikanter negativer Zusammenhang (Tabelle 86: S. 326). Solche Nadeln, in deren Extrakt eine hohe Aktivität der Entgiftungsenzyme induzierbar war, besaßen somit meist niedrigere PAK-Konzentrationen. Abbildung 142 zeigt dies für Fluoren und die Aktivität eines GT-Isozyms.

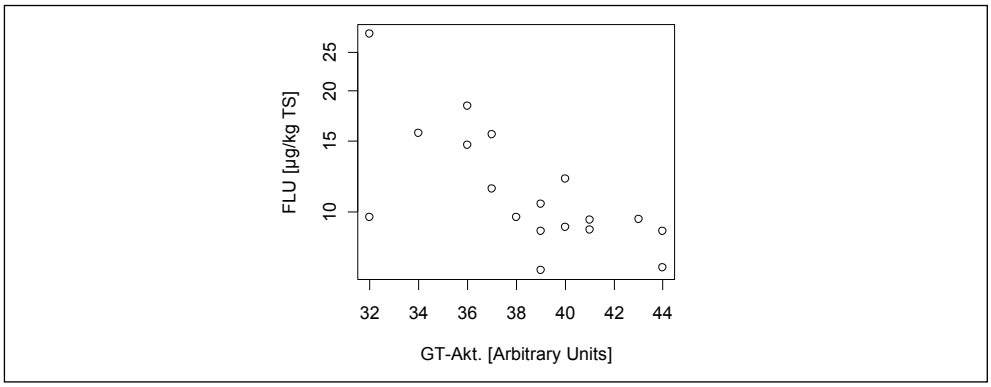


Abbildung 142: Zusammenhang zwischen GT-Aktivität und Fluorengehalt (½-jährige Nadeln).

Dieser Befund stünde grundsätzlich im Einklang mit einer Reduktion der PAK-Gehalte durch die entsprechenden Enzyme. Allerdings könnte ein solcher Mechanismus nur für den Abbau solcher PAK bestimmend sein, die zu einem maßgeblichen Anteil mit dem Zellinneren in Kontakt kommen – also nicht für die lipophileren, schwererflüchtigen PAK, die hauptsächlich in den Cuticulawachsen enthalten sind. Tatsächlich trat die Mehrzahl der signifikanten negativen Korrelationen bei den leichterflüchtigen PAK auf, welche leichter über den Spaltöffnungsapparat ins Nadelinnere diffundieren und sich dort verteilen können (Tabelle 86).

Ein etwas abweichendes Bild ergab sich bei dem in mehreren Kombinationen beobachteten Zusammentreffen hoher *spezifischer* Enzymaktivitäten und hoher Konzentrationen der schwereren PAK. Berücksichtigt man die tendenziell höheren spezifischen Enzymaktivitäten in den zentraleren Lagen (Stadt, Industrienähe) des Untersuchungsgebietes und das in Teil B (Organische Schadstoffe) erörterte bevorzugte Auftreten der schwereren, partikelgebundenen PAK-Spezies ebenfalls im dicht bebauten Gebiet und in Industrienähe, leuchtet die positive Korrelation zwischen spezifischer Enzymaktivität und schweren PAK ein.

---

[74] Signifikante ($p \leq .05$; $n = 17$) Korrelationen wurden nur zwischen zwischen der Summe heptachlorierter CDD und der spezifischen DCNB-induzierten GST-Aktivität bzw. zwischen den PeCDD und der 2-NP-induzierten GT-Aktivität berechnet ($r_{Spearman} = .533$ bzw. $-.493$).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Bei Untersuchung des zweiten Nadeljahrganges wurden nur schwache Korrelationen zwischen PAK-Gehalt und Enzymaktivität festgestellt (bei allerdings eingeschränktem Stichprobenumfang: n = 6).

3.2.2.3 Pentachlorphenol

Die Pentachlorphenolgehalte zeigten keinen gerichteten Zusammenhang oder gar statistisch signifikante Korrelationen mit den Aktivitäten bzw. spezifischen Aktivitäten der GST- oder GT-Isozyme.

3.2.2.4 Polychlorierte Biphenyle

Die Aktivität der Glutathion-S-Transferase war (mit der unten dargestellten Ausnahme) negativ mit den PCB-Gehalten korreliert. Wie bereits bei den PAK beobachtet (siehe Kapitel 3.2.2.2) waren demzufolge hohe Enzymaktivitäten im Nadelextrakt mit geringen Schadstoffgehalten gekoppelt (Abbildung 143). Hohe und statistisch abgesicherte Korrelationen wurden vor allem bei jenem GST-Isozym festgestellt, das DCNB als Substrat hat (Tabelle 87: S. 327). Es handelt sich dabei um jenes Isozym mit der durchschnittlich höchsten Aktivität der drei untersuchten GST (Abbildung 138).

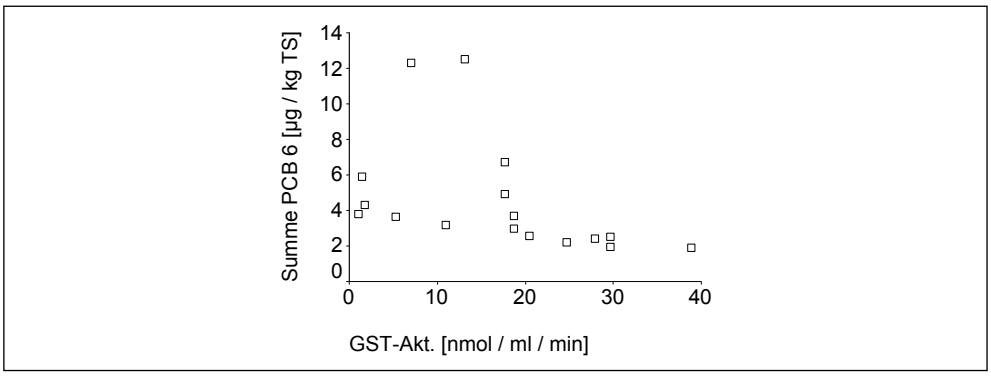


Abbildung 143: Zusammenhang von DCNB-induzierter GST-Aktivität und der PCB 6-Summe (½-jährige Nadeln).

Einzig bei der CDNB-abhängigen Isoform wurde, entgegen den beiden anderen untersuchten GST-Isozymen, ein gleichgerichteter Zusammenhang von Enzymaktivität und PCB-Konzentration festgestellt (Tabelle 87). Die Aktivität der CDNB-GST war auch negativ mit den beiden anderen Isozymen korreliert. Möglicherweise handelt es sich, unter der Annahme eines insgesamt begrenzten GST-Pools, um eine Verschiebung zulasten der CDNB-abhängigen Isoform.

Nicht nur die GST-Aktivität, sondern auch die Umsetzungsraten der Glucosyltransferase verhielten sich gegenläufig zum PCB-Gehalt (siehe Tabelle 88 im Anhang). Am stärksten war dieser Zusammenhang bei der durch TCP induzierten Isoform. Interessanterweise kommt TCP als einziges chloriertes Modellsubstrat den PCB auch chemisch am nächsten.

Bei Betrachtung der auf den Proteingehalt bezogenen spezifischen Aktivitäten wurde bei keiner der beiden Enzymfamilien ein systematischer Zusammenhang mit dem PCB-Gehalt beobachtet. Die Proteingehalte selbst nahmen mit steigender PCB-Konzentration tendenziell ab, die Korrelationskoeffizienten waren aber schwach ($|r| < .4$) und nicht signifikant.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen PCB-Gehalt und Enzymaktivität war beim zweiten Nadeljahrgang wegen der geringen Stichprobengröße (n = 5) heikel. An einzelnen dieser fünf Standorte traten überdies noch fallweise extrem hohe Enzymaktivitäten auf, oder die Probenpunkte waren aus anderen Gründen bereits auffällig (z. B. besonders abweichendes Dioxin/Furanmuster an den Standorten 85 und 90 oder ungewöhnlich hohe Trichloressigsäuregehalte der ½-jährigen Nadeln an Standort 85; siehe Teil B „Organische Schadstoffe“). Diese Vorbehalte sind zu berücksichtigen, wenn man angesichts der Korrelationen feststellt, dass im zweiten Nadeljahrgang keine so deutliche Verbindung hoher Enzymaktivitäten mit niedrigen PCB-Gehalten mehr auftritt (Tabelle 88: S. 328). Vielmehr war z. B. die PCB 6-Summe signifikant *positiv* mit zwei der drei GST-Isozymaktivitäten im zweiten Nadeljahrgang korreliert (Abbildung 144). Im Gegensatz zum ersten Nadeljahrgang zeigten nunmehr die *spezifischen* (auf den Proteingehalt bezogenen) Enzymaktivitäten und die PCB-Gehalte in der Regel eine gegenläufige Tendenz. Eine mögliche Erklärung hierfür, aber auch grundsätzlich bemerkenswert ist die Tatsache, dass (innerhalb der beschränkten Standortauswahl) die stärker PCB-belasteten älteren Nadeln tendenziell höhere Proteingehalte besaßen (im Falle der höher chlorierten PCB 6 ab Kongener 101 waren die entsprechenden Korrelationen signifikant).

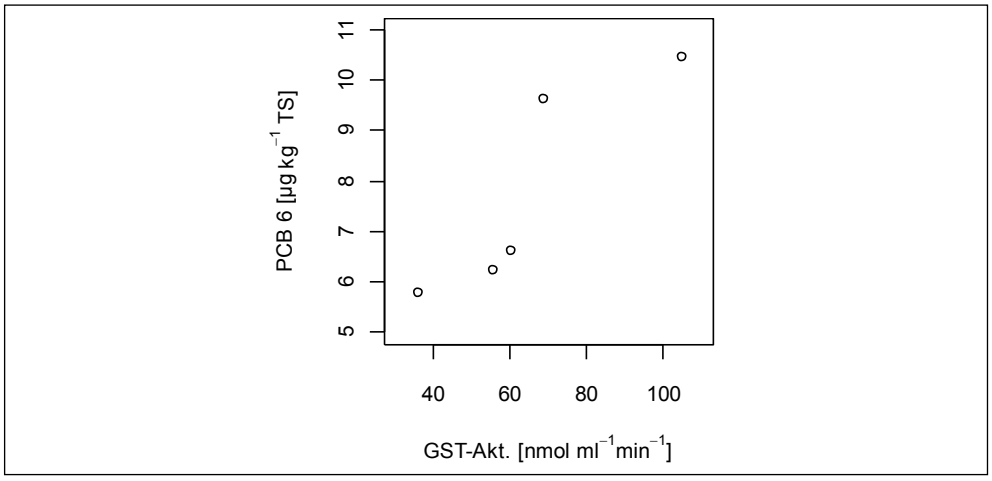


Abbildung 144: Zusammenhang zwischen PCB 6-Summe und GST-Aktivität (1½-jährige Nadeln).

3.2.2.5 Nitrophenole

Die nachfolgenden Ergebnisse sind Teil eines anderen Projektes und wurden teilweise bereits in WEISS et al. (2001) behandelt. Da es sich um die gleichen Standorte und Proben handelt, werden sie hier der Vollständigkeit halber nochmals dargestellt. Zu beachten ist die kleine Stichprobenanzahl aufgrund der geringen Anzahl an Standorten, die auf Nitrophenole hin analysiert wurden.

Wie die Korrelationsanalyse zeigte, bestand ein Zusammenhang zwischen hohen Enzymaktivitäten (sowohl von GST als auch GT) und niedrigen Nitrophenolgehalten. Dieser Zusammenhang wurde durch die zugehörigen negativen Korrelationskoeffizienten deutlich (Tabelle 89: S. 329). Vereinzelte positive Korrelationen waren meist schwach und in keinem Fall signifikant. Es zeigte sich, dass bei jedem Isozym die Korrelation mit dem Schadstoffgehalt zwischen den unterschiedlich substi-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

tuierten Phenolen schwankte. Von zwei der zur Bestimmung der GT-Aktivität als Modellsubstrat verwendeten Nitrophenole (2-NP und 4-NP) war auch deren umweltbedingte Konzentration in den Nadelproben bekannt. Bei der möglichen Rolle von GT für den Abbau nadelinterner Nitrophenole wäre eine negative Korrelation zwischen der Isozymaktivität und den Nadelgehalten der jeweils induzierenden Nitrophenole zu erwarten. Nadeln mit einer hohen Umsetzungsrate von nachträglich (im Laborversuch als Modellsubstrat) zugefügtem 2-NP sollten also von vornherein entsprechend niedrigere 2-NP-Gehalte besitzen[75]. Das traf jedoch nur für die 2-NP-induzierte Isoform zu (Abbildung 145 b).

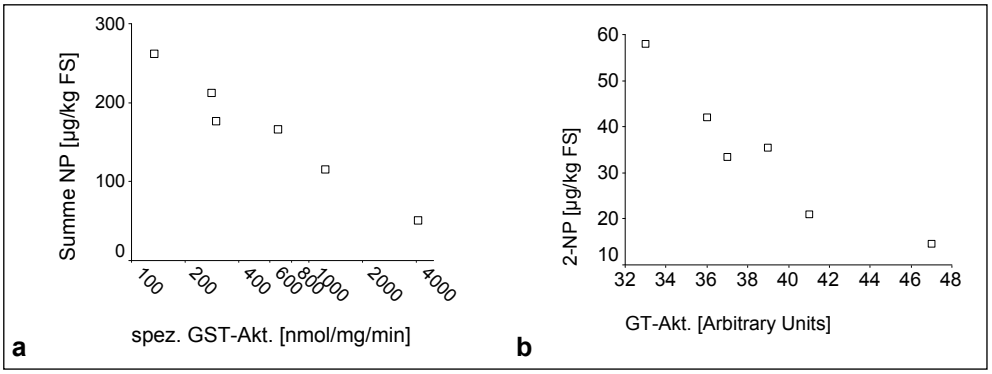


Abbildung 145: Zusammenhang zwischen (a) spezifischer CDNB-induzierter GST-Aktivität und Nitrophenolgesamtgehalt (x-Achse logarithmisch skaliert) und (b) 2-NP-induzierter GT-Aktivität und dem 2-NP-Nadelgehalt.

Nicht nur die Enzymaktivität, sondern auch die auf den Proteingehalt bezogene spezifische Aktivität war in mehreren Fällen signifikant negativ mit dem Nitrophenolgehalt korreliert. Das bedeutet, dass ein höherer Anteil aktiven Entgiftungsenzyms an der Gesamtproteinausstattung mit niedrigerem Schadstoffgehalt einherging. Die durchwegs negativen Korrelationen zwischen *spezifischer* Enzymaktivität und Nitrophenolgehalt dürfen dennoch nicht ohne weiteres für die angenommene Entgiftungswirksamkeit ins Treffen geführt werden: Wie nämlich Abbildung 146 illustriert, bestand ein bemerkenswerter Zusammenhang zwischen Nitrophenol- und Proteingehalt in den Nadelextrakten. Proteingehalt und Nitrophenolsumme sowie 2,4-DNP-Konzentration stiegen gleichläufig an (Abbildung 146). Da die spezifischen Enzymaktivitäten auf den Proteingehalt bezogen sind, ergibt sich rein rechnerisch selbst bei gleich bleibender Enzymaktivität eine (wegen des steigenden Eiweißgehaltes) sinkende spezifische Aktivität bei Zunahme der Nitrophenolsumme.

[75] Sofern die GT-Entgiftungskapazität im Freiland mit der Nitrophenolaufnahme ins Nadelinnere Schritt hält.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

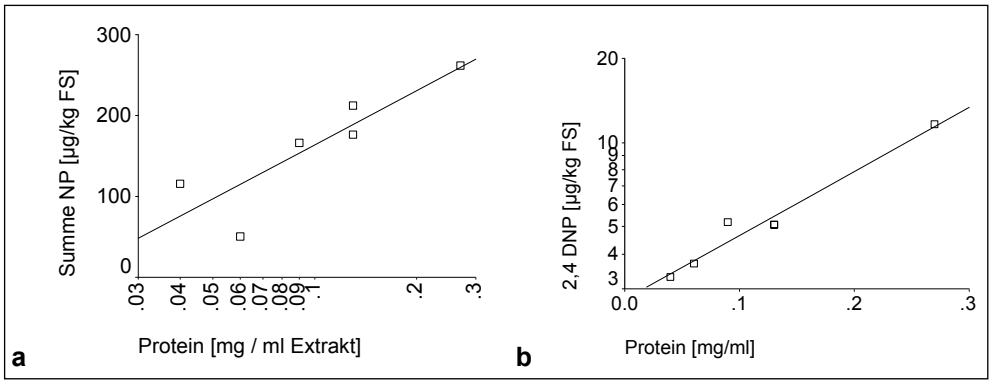


Abbildung 146: Zusammenhang zwischen Proteingehalt im Extrakt und (a) Nitrophenolsumme (Regressionsgerade: r^2 = .759) bzw. (b) 2,4-Dinitrophenol (r^2 = .962).

Der Umfang des Datenmaterials erlaubt leider keine verlässliche Trennung von Proteingehalt und etwaigen anderen (insb. schadstoffbezogenen) Einflüssen auf die spezifische Aktivität. Gleichwohl wurde in anderen Studien bereits eine Steigerung der GST-Aktivität von Fichtennadelextrakten nach experimenteller Begasung mit halogenierten Xenobiotika beobachtet (SCHRÖDER & DEBUS 1991, SCHRÖDER et al. 1993).

3.2.2.6 Flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und Trichloressigsäure

Die nachfolgenden Ergebnisse sind, wie jene zu den Nitrophenolen, Teil einer anderen Untersuchung und wurden teilweise bereits in WEISS et al. (2001) behandelt. Da es sich um die gleichen Standorte und Proben handelt, werden sie der Vollständigkeit halber hier nochmals dargestellt. Zu berücksichtigen ist die kleine Stichprobenanzahl, da nur an sechs Standorten flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe sowie Trichloressigsäure analysiert wurden.

Zwischen den Gehalten der flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe und den Enzymaktivitäten bestanden fallweise hohe und signifikante Rangkorrelationen. Das betraf vor allem die CKW[76]-Summe (Tabelle 90 auf S. 329, Abbildung 147 a). Einzelne Merkmalspaare, die zwar zu signifikanten Rangkorrelationen geführt hatten, erwiesen sich jedoch nach Sichtung der Streudiagramme und Korrelation der ggf. transformierten Daten nach Pearson als nicht mehr stichhaltig[77] bzw. signifikant.

[76] Die Bedeutung der Abkürzungen ist dem Verzeichnis im Anfangsteil (S. 27) dieser Publikation zu entnehmen.

[77] Betroffen waren die Kombinationen der CKW-Summe mit CDNB-induzierter GST-Aktivität bzw. 2-NP-induzierter GT-Aktivität.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

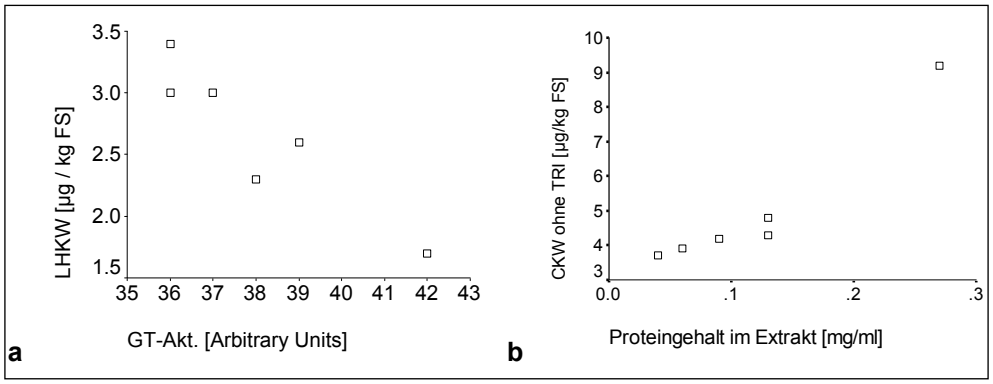


Abbildung 147: Zusammenhang zwischen (a) 4-NP-induzierter GT-Aktivität und der LHKW-Summe (ohne TRI) (b) Proteingehalt und der CKW-Summe (ohne TRI).

Für folgende Parameter, für die bereits der Rangkorrelationskoeffizient und die zugehörigen Streudiagramme einen signifikanten Zusammenhang nahelegten, blieb die Korrelation überdies auch bei Berechnung des Korrelationskoeffizienten nach Pearson[78] statistisch signifikant: GT-Aktivität (4-NP) vs. TCM-Gehalt, GT-Aktivität (4-NP) vs. LHKW-Summe.

Bezüglich der markanten negativen Korrelationen zwischen einzelnen *spezifischen* Enzymaktivitäten und CKW-Gehalten (Tabelle 90) gilt wieder die schon zuvor bei den Nitrophenolen (siehe Kapitel 3.2.2.5) beschriebene Problematik der engen Verbindung von Protein- und Schadstoffgehalt. Die enge Koppelung von Eiweißgehalt und CKW-Summe (Abbildung 147 b) führt dazu, dass die auf den Proteingehalt bezogene spezifische Aktivität mit steigender CKW-Summe abnimmt. Inwieweit darüber hinaus ein etwaiger enzymgebundener CKW-Abbau zu den beobachteten negativen Korrelationen beitrug, ist bei dem geringen Stichprobenumfang nicht verlässlich abzuschätzen.

3.2.2.7 Schwermetalle

Um Zusammenhänge zwischen Schwermetallgehalten und den Enzymaktivitäten zu entdecken, wurden wiederum Korrelationsanalysen durchgeführt (auch die Nährstoffgehalte wurden einbezogen). Vorauszuschicken ist, dass die Metalle weder für Glutathion-S-Transferase noch Glucosyltransferase ein Substrat darstellen – diese Enzyme dienen vielmehr dem Ab- bzw. Umbau lipophiler organischer Schadstoffe. Zur Interpretation beobachteter statistischer Zusammenhänge sollte deswegen eher eine räumliche Übereinstimmung mit den Immissionsgradienten anderer Schadstoffklassen überlegt werden. Ebenso sind indirekte Zusammenhänge, z. B. über enzymhemmende bzw. -fördernde Wirkungen bestimmter Schwermetalle/Nährelemente oder, noch unspezifischer, deren Einfluss auf den Nadelproteingehalt zu erwägen. Beispielsweise bestand ein signifikanter negativer Zusammenhang zwischen dem Gesamtprotein im Enzymextrakt und den Eisen- bzw. Bleikonzentrationen in den Nadeln (Abbildung 148).

[78] Nach allfälliger Transformation in Normalverteilung.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

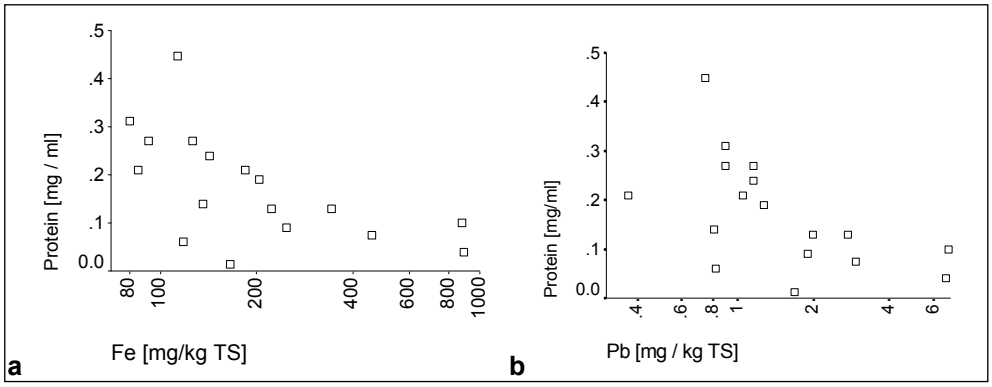


Abbildung 148: Zusammenhang zwischen Gesamtproteingehalt im Extrakt und Eisen- bzw. Bleikonzentration in den ½-jährigen Nadeln.

Es fällt außerdem auf, dass die TCP-induzierte GT-Aktivität mit solchen Elementen (Mn, Ni, Cd, Co) signifikant positiv korreliert war, deren Gehalt in den Nadeln eng mit der Pufferfähigkeit des geologischen Untergrundes zusammenhing (siehe Abschnitt 3.5 ab S. 135). Ein ursächlicher Zusammenhang ist weniger wahrscheinlich als eine räumliche Übereinstimmung[79] mit der Einwirkung anderer Faktoren, einschließlich Schadstoffeinträgen. Beispielsweise wurde bereits das gemeinsame Auftreten hoher GT-Aktivitäten und niedriger PCB 6-Gehalte für das TCP-Isozym beschrieben (siehe Kapitel 3.2.2.4). Die gegenläufige Entwicklung von PCB 6-Gesamtkonzentration und GT-Aktivität über die verschiedenen Bodenpufferfähigkeitsklassen (Abbildung 149) unterstützt die Vermutung, dass die Korrelation von Pufferfähigkeit und GT-Aktivität auf regionale Unterschiede der Belastungsstärke (etwa mit PCB 6, aber auch anderen assoziierten Immissionen) zurückgeht.

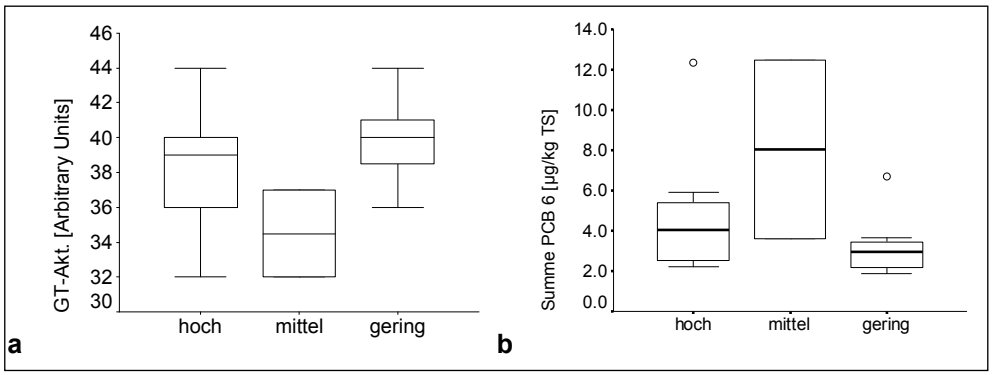


Abbildung 149: Wertebereiche von (a) TCP-induzierter GT-Aktivität und (b) Summe PCB 6 auf Böden unterschiedlicher Pufferfähigkeit.

[79] Die relativ klare Abgrenzung der unterschiedlichen Bodenpufferfähigkeiten im Untersuchungsgebiet bewirkt z. B., dass sich wenig pufferfähige Böden hauptsächlich in den randlichen Lagen im Norden (Böhmische Masse) finden.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Dort, wo signifikante und hohe Rangkorrelationen festgestellt wurden (Tabelle 85: S. 325), wurde, nach Sichtung der Streudiagramme und ggf. Transformation der Daten zur Normalverteilung, auch der Korrelationskoeffizient nach Pearson berechnet. Bei Anlegung dieser strengeren Kriterien verblieben folgende abgesicherte Zusammenhänge:

Parameterkombination		$r_{Pearson\ (n = 18)}$
^{10}log Sb	GST-Aktivität (DCNB)	–.492*
^{10}log Ba	GST-Aktivität (DCNB)	–.546*
^{10}log Pb	Proteingehalt	–.567*
^{10}log Fe	Proteingehalt	–.593*

Bei Betrachtung der *spezifischen* Enzymaktivitäten wurden wiederholt signifikante Rangkorrelationen mit Schwermetallgehalten festgestellt (Tabelle 85). Es zeigte sich jedoch, dass in solchen Fällen der Proteingehalt signifikant mit der Konzentration der betreffenden Metalle variierte, und zwar so, dass sich schon rein rechnerisch eine entsprechende Korrelation zwischen der auf den Proteingehalt bezogenen spezifischen Aktivität und der Metallkonzentration ergab. Auf diese Schwierigkeit wurde bereits bei der gemeinsamen Betrachtung der Enzymaktivitäten und der Nitrophenole bzw. auch der chlorierten Kohlenwasserstoffe eingegangen.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

4 KURZZUSAMMENFASSUNG

4.1 Phytochelatine

Angesichts der fehlenden Korrelationen zwischen Schwermetall-, organischen Schadstoff- und Phytochelatingehalten wird deutlich, dass der Phytochelatingehalt in der vorliegenden Untersuchung keinen verlässlichen Parameter für die Schadstoffbelastung darstellte. Das ist in Bezug auf die organischen Schadstoffe auch nicht überraschend, da höher molekulare ungeladene Substanzen kein geeignetes Substrat für die „Umklammerung" durch das Chelatin darstellen.

Im Zusammenhang mit den Schwermetallen wäre allerdings eine engere Verbindung von Chelatingehalt und Schadstoffkonzentration zu erwarten gewesen. Zur Wirksamkeit der Phytochelatine bei der Neutralisierung von Schwermetallen hingegen gibt es allerdings auch in der Literatur kontrastierende Befunde. Es treten nicht nur Konzentrationsunterschiede zwischen den Pflanzenarten, sondern auch zwischen verschiedenen Organen derselben Pflanze auf. Bei Spitzahorn auf einem Zn- und Pb-belasteten Standort beispielsweise waren Phytochelatine in den Wurzeln, nicht aber in den Blättern nachweisbar (GRILL et al. 1988; zit. in DE FIGUEIREDO 2002). Ebenso ist eine unspezifische Stimulation der Phytochelatinsynthese durch andere Stimulatoren (z. B. Wurzelverletzungen) denkbar. Zudem sind die Phytochelatine wegen ihres Aufbaus aus Glutathioneinheiten eng mit anderen zellulären Schutzmechanismen, insbesondere mit der nachstehend diskutierten Glutathion-S-Transferase (GST) verwoben. Zuletzt ist aber auch zu beachten, dass der analysierte Schwermetallgehalt den Gehalt der Elemente in, aber auch auf den Nadeln – und somit physiologisch unwirksamen Kompartimenten – umfasst. Besonders mit der Nähe zu Emittenten kann der oberflächlich an der Nadel anhaftende Anteil des Schwermetallgehaltes beträchtlich zunehmen bzw. variieren (siehe Teil D „Nadeloberflächenparameter"). Die Einwirkung solch verschiedener Faktoren kann Ursache für den nur losen Zusammenhang von Phytochelatin- und Schwermetallgehalten in der vorliegenden Untersuchung sein.

4.2 Entgiftungsenzyme

Die durch Glutathion-S-Transferase (GST) im Labor erzielten Umsatzraten hingen deutlich vom eingesetzten Modellsubstrat ab. Die vergleichsweise höchste Aktivität wurde durch Chlordinitrobenzol (CDNB) hervorgerufen. Auch SCHRÖDER et al. (1993) beobachteten bei CDNB als Modellsubstrat die höchste Aktivität (verglichen mit Dichlornitrobenzol und zwei weiteren organischen Verbindungen).

Es wurden keine signifikanten Jahrgangsunterschiede der Enzymaktivitäten festgestellt.

Verglichen mit dem Phytochelatingehalt waren die Aktivitäten der Entgiftungsenzyme Glutathion-S-Transferase (GST) und Glucosyltransferase (GT) deutlich bessere Effektparameter zur Indikation verschiedener organischer Schadstoffklassen. Hervorzuheben sind folgende Befunde:

- Bei mehreren Schadstoffklassen wurden signifikante negative Korrelationen zwischen Enzymaktivität und Schadstoffgehalt festgestellt. Das bedeutet einen statistisch abgesicherten Zusammenhang zwischen einer hohen Umsetzungsra-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

te von Modellschadstoffen im Nadelextrakt und niedrigen Schadstoffkonzentrationen in der Nadel. Derartige Befunde stehen im Einklang mit einer angenommenen Funktion der GST und GT bei der Entgiftung der betreffenden Verbindungen in Fichtennadeln. Die tatsächliche Beteiligung dieser Enzyme am Abbau der hier angeführten, strukturell doch recht unterschiedlichen Substanzklassen, wäre allerdings erst experimentell nachzuweisen.

- Zu den erwähnten organischen Schadstoffen, bei denen niedrige Gehalte mit hohen Enzymaktivitäten assoziiert waren, gehörten die PAK. Signifikante negative Korrelationen traten bei der DCNB-induzierten GST-Aktivität und bei der GT-Aktivität vor allem beim TCP-aktivierten Isozym auf. Solche Zusammenhänge wurden überwiegend bei den drei- bis vierringigen PAK beobachtet, die in der Luft vorwiegend gasförmig (im Ggs. zu partikelgebunden) auftreten und solcherart leichter über die Spaltöffnungen ins Nadelinnere diffundieren können.
- In entsprechender Weise wurden auch signifikante negative Korrelationen zwischen PCB-Gehalten und Enzymaktivitäten gefunden. Im Fall der Glutathion-S-Transferase fiel speziell die DCNB-aktivierte Isoform durch statistisch abgesicherte negative Korrelationen mit zahlreichen PCB-Kongeneren auf; bei der Glucosyltransferase war es wiederum die TCP-induzierte Isoform, die markante Zusammenhänge, hauptsächlich mit den PCB 6-Kongeneren aufwies.
- Zwischen den Nitrophenolgehalten und den Enzymaktivitäten bestanden fallweise starke und signifikante Zusammenhänge, und zwar sowohl bei der GST als auch bei der GT. Hierbei traten wieder isozymspezifische Unterschiede auf, d. h. bestimmte Isoformen eines Enzyms (GT bzw. GST) korrelierten mit einzelnen Nitrophenolen besonders stark, mit anderen hingegen nur schwach. Es ist bemerkenswert, dass die durch 2-NP-induzierte GT-Aktivität signifikant negativ mit dem Nadelgehalt an 2-NP (und auch 4-NP) korrelierte, die 4-NP-aktivierte Isoform dahingegen *positiv* (wenngleich vglw. schwach) mit der 4-NP-Konzentration assoziiert war. Wie aus den vorgenannten Korrelationen zu erwarten, stellte die durch 2-NP hervorgerufene GT-Aktivität auch einen sehr guten Indikator für die Nitrophenol*summe* der Nadeln dar (2-NP und 4-NP gemeinsam machten den größten Anteil an der Nitrophenolsumme aus).
- GST- und GT-Aktivität waren auch mit der CKW-Summe signifikant negativ korreliert. Bei der durch 4-NP induzierbaren GT-Isoform traf das auch für die Summe leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, TCM und TCA zu.
- Im Unterschied zu den vorangegangenen Substanzklassen konnten keine nennenswerten statistischen Zusammenhänge mit der Enzymaktivität für die PCDD/F-Summe oder einzelne PCDD/F-Homologen nachgewiesen werden.
- Zwischen der Aktivität der DCNB-induzierten GST und den Barium- bzw. Antimongehalten bestanden signifikante negative Korrelationen. Zu überprüfen wäre, ob es eine direkte hemmende Wirkung dieser Metalle auf die Enzymaktivität gibt oder ob der statistische Zusammenhang über einen vermittelnden gemeinsamen Einflussfaktor zustandekommt[80].

[80] Beispielsweise stellte sich Antimon im Rahmen der multivariaten Analysen als Leitelement für den „Verkehrseinflussfaktor“ heraus (siehe Teil A), der besonders im dicht bebauten Stadtgebiet mit hohen Sb-Gehalten ausgeprägt ist. In diesem Bereich sind wiederum Proteingehalt und GST-Aktivität vergleichsweise niedrig (Abbildung 137, Abbildung 138)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

- Neben den obengenannten statistisch abgesicherten Zusammenhängen zwischen Enzymaktivitäten und Schadstoffgehalten wurde wiederholt das gemeinsame Auftreten negativer Korrelationen von Schadstoffgehalt und Enzymaktivität bei gleichzeitig positiven Korrelationen von Schadstoffgehalt und *spezifischer* Enzymaktivität beobachtet. Im Regelfall lag dann auch ein signifikanter Zusammenhang von Schadstoffgehalten und Gesamtproteingehalten vor. Das war insbesondere bei einzelnen Schwermetallen (Fe, Pb), verschiedenen Nitrophenolen und der CKW-Summe der Fall, jedoch kaum bei den PCB oder PAK. Nadeln von Standorten im dicht besiedelten Stadtgebiet und in Industrienähe besaßen weniger Gesamtprotein als solche von Randlagen des Untersuchungsgebietes.

Die vorgenannten Beobachtungen empfehlen die weitere Verwendung von Glutathion-S-Transferase und Glucosyltransferase als „Effektparameter“ für die Bioindikation von organischer Schadstoffeinwirkung.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

TEIL D: OBERFLÄCHENPARAMETER VON NADELN AUSGESUCHTER STANDORTE

1 EINLEITUNG

Anthropogene Luftschadstoffe können die Mikrostruktur der aus Wachsen bestehenden Nadelaußenschicht (Epikutikularwachse) beeinträchtigen (SCHMITT et al. 1997, WEISS & TRIMBACHER 1998, TRIMBACHER & WEISS 1999). Zahlreiche Untersuchungen zeigen übereinstimmend, dass jede Beeinflussung durch Immissionen den natürlichen Verwitterungsprozess der Nadelwachse im Freiland beschleunigt (Zusammenstellung in WEISS & TRIMBACHER 1998). Neben gasförmigen Luftschadstoffen können ebenso luftgetragene Stäube in der Nähe von Emissionsquellen die Wachsstrukturen schädigen (z. B.: alkalischer Magnesitstaub: BERMADINGER et al. 1987) oder die Spaltöffnungen vollständig bedecken, wodurch deren Funktion erheblich beeinträchtigt werden kann (TRIMBACHER & DITRICH 1989).

Für diese Untersuchung wurden einige ausgewählte Nadeloberflächenparameter verwendet:

- Als Kennwert für die Staubbelastung wurde die Häufigkeit von Spaltöffnungen bestimmt, auf denen **Staubpartikel** entdeckt wurden.
- Auf der Nadeloberfläche gewachsene **Gipskristalle** können als Indikator für erhöhte Nährstoffauswaschung aus den Nadeln aufgrund von Schwefelemissionen gewertet werden (TRIMBACHER & WEISS 1997)
- Globulare **Flugaschepartikel**, die überwiegend eisen- oder aluminium/silizium-hältig waren. Form und Elementzusammensetzung lassen auf industrielle Verbrennungsprozesse als Quellen schließen. Die Eisenoxidpartikel bzw. Partikel aus Eisenmischoxiden (Spuren von Mn, Cr oder Zn) entstehen vermutlich bei Hochtemperaturprozessen in der Edelstahlproduktion (ähnliche Beobachtungen wurden bei der mineralogischen Untersuchung von LD-Stäuben aus Leoben/Donawitz gemacht (Neinavaie, pers. Mitt. 1998).
- Als weitere Flugaschepartikel wurden **Rußteilchen** beobachtet.
- **Amorphe Staubaggregate** mit unterschiedlichen Metallkomponenten (vorwiegend Fe, Cr, Mn, Zn).
- Die Oberfläche über den Spaltöffnungen wird von feinen röhrenförmigen Wachsauflagerungen (Epikutikularwachse) gebildet. Diese „**Wachsqualität**“ wurde als Indikator für die Unversehrtheit der Nadeloberfläche beurteilt.

Während eine detaillierte Darstellung der im Großraum Linz untersuchten Nadeloberflächenparameter in WEISS & TRIMBACHER (1998) zu finden ist, sollen im Folgenden vor allem Zusammenhänge zwischen der Beschaffenheit der Epikutikularwachse bzw. deren Teilchenbelegung und den im Rahmen des Biomonitorings (ebenfalls 1996) erhobenen Parametern beleuchtet werden.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2 METHODIK

Nachfolgend findet sich ein kurzer Abriss der verwendeten Untersuchungsmethoden. Für eine detaillierte Methodenbeschreibung sei auf WEISS & TRIMBACHER (1998), für die Methodik bei der Beurteilung der Wachsqualität auf TRIMBACHER et al. (1995) verwiesen.

Wachsqualität

Die Identifizierung und semiquantitative Bewertung von Wachsqualität und Ablagerungen auf der Nadeloberfläche erfolgte durch Begutachtung von insgesamt 24 zufällig entnommenen Nadeln pro Standortprobe. Dabei wurden insgesamt 72 Spaltöffnungen (drei Spaltöffnungen je Nadel) untersucht. Zur Beurteilung der Wachsqualität wurde ausschließlich das über den Spaltöffnungen befindliche Wachs herangezogen. Berücksichtigt wurden der Grad (in Prozent der Stomatagesamtfläche) und die Art der Wachsverschmelzung (Tabelle 66).

Tabelle 66: Beschreibung der Qualitätsklasse (Q).

Q	Beschreibung
1	Intakt ausgebildetes Stomatawachs mit deutlich sichtbaren Einzelfilamenten. Beginnende apikale Fusionen einzelner Filamente an maximal 10 % der Gesamtstomatafläche.
2	Mehrere solcher an ihren Enden miteinander verschmolzener Wachstubuli können in weiterer Folge an verschiedenen Stellen im Spaltöffnungsbereich zu kleinflächigen Aggregationen (*"Wachstuffen"*) fusionieren, die mehr als 10 % bis max. 25 % der Gesamtstomatafläche einnehmen.
3	Neben den Wachstuffen treten auch größerflächige Wachsverplattungen auf, die zusammen mit diesen über 25 % bis zu 50 % der Gesamtstomatafläche bedecken. Weist das Stomatawachs zu 100 % netzartige Aggregationen, aber noch keine Wachsplatten auf, so ist eine derartige Wachsmorphologie ebenfalls der Qualitätsstufe 3 zuzuordnen.
4	Diese bezeichnet einen fortgeschrittenen Verschmelzungsgrad des Stomatawachses. Mehr als 50 % bis max. 75 % der Gesamtstomatafläche sind durch kleinflächige Wachsaggregationen und/oder großflächige Wachsplatten gekennzeichnet.
5	Mehr als 75 % der Gesamtstomatafläche weisen plattenartige Wachsverschmelzungen auf, d. h. der epistomatäre Raum ist fast zur Gänze oder sogar vollständig von einer amorphen Wachskruste ausgekleidet.
6	In dieser Klasse werden jene Spaltöffnungen zusammengefasst, die entweder durch das Fehlen jeglicher Wachsstruktur gekennzeichnet sind oder deren Bewertung durch das Auftreten eines dichten Staubüberzuges oder durch massiven Befall von Pilzen, Algen und ähnlichen pflanzlichen oder tierischen Mikroorganismen nicht möglich ist.

Ablagerungen

Die elementare Zusammensetzung von Staubpartikeln auf den Nadeln wurde mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) qualitativ bestimmt. Die Anzahl der mit Staubpartikeln bzw. Epibionten belegten Spaltöffnungen wurde als Prozentwert (von insgesamt 72 untersuchten Spaltöffnungen je Standort, s. o.) angegeben. (Unter dem Begriff Epibionten sind auf den Nadeln vorkommende pflanzliche und tierische Mikroorganismen – z. B. Pilze, Sporen, Algen, tierische Parasiten – zusammengefasst.)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Staubbelegung

Nur an acht von 23 Standorten wurden Staubpartikel auf den Nadeln festgestellt, die stärkste Staubbelegung trat westlich und südlich des VOEST-Geländes auf (Abbildung 150).

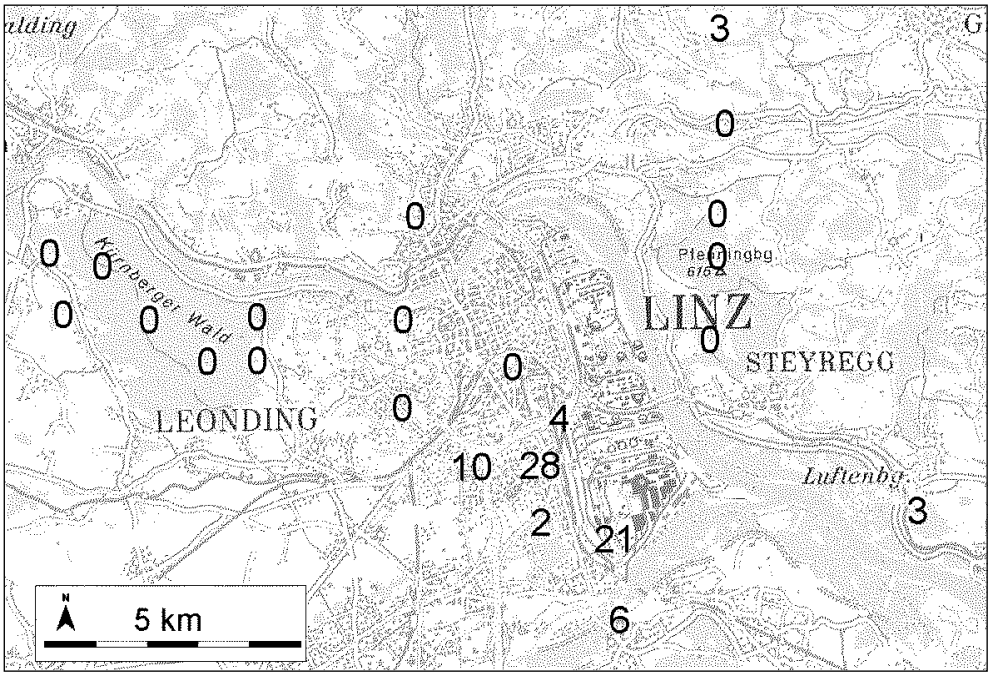


Abbildung 150: Häufigkeit (%) der Spaltöffnungen mit Staubbelegung.

Beim Vergleich der Standorte mit bzw. ohne Staubbelegung auf den Nadeln wurden für einige Schwermetalle signifikante Unterschiede[81] zwischen den Standortkategorien festgestellt. Die Standorte mit nachgewiesener Staubbelegung besaßen signifikant höhere Nadelgehalte von Cr, Pb, V, Fe und Sb.

3.2 Wachsqualität

Die Wachsqualitäten lagen im Untersuchungsraum zwischen eins (unbeeinträchtigt) und drei (mittelstark beeinträchtigt). In Abbildung 151 ist die Wachsqualität an den Probenstandorten dargestellt. Man sieht, dass an industrienahen/urbanen Standorten durchaus auch höhere Wachsqualitäten als in randlichen Lagen vorkamen. Im Untersuchungsraum ließ sich also vorderhand kein auffälliger Zusammenhang zwischen minderer Wachsqualität und lokalen Emittenten festmachen. Sehr wohl aber wiesen die Linzer Standorte zusammen eine signifikant schlechtere Wachsqualität als österreichische Hintergrundstandorte auf (WEISS & TRIMBACHER 1998).

[81] Mann-Whitney-Test, $p \leq 0.05$, $n = 23$.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

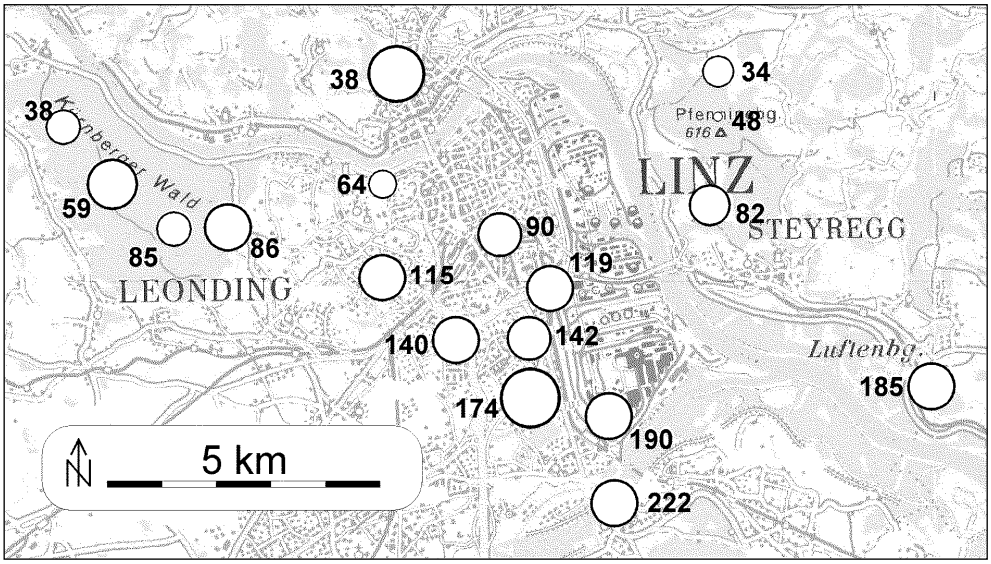


Abbildung 151: Wachsqualität von ½-jährigen Fichtennadeln im Raum Linz. Je größer der Symboldurchmesser, desto höher die Wachsqualität. Die Zahlen kennzeichnen die Standortnummern.
(Kartengrundlage © BEV 2003, Vervielfältigt mit Genehmigung des BEV – Bundesamtes für Eich- und Vermessungswesen in Wien, Zl. EB 2003/01080)

Bei der Korrelationsanalyse stellte sich heraus dass die Wachsqualität mit dem Dioxingehalt der Nadeln abnahm (Abbildung 152; Anm.: die Wachsqualität nimmt mit steigendem Index *ab*). Die jeweiligen Korrelationen waren jedoch nur bei den höher chlorierten Homologen signifikant).

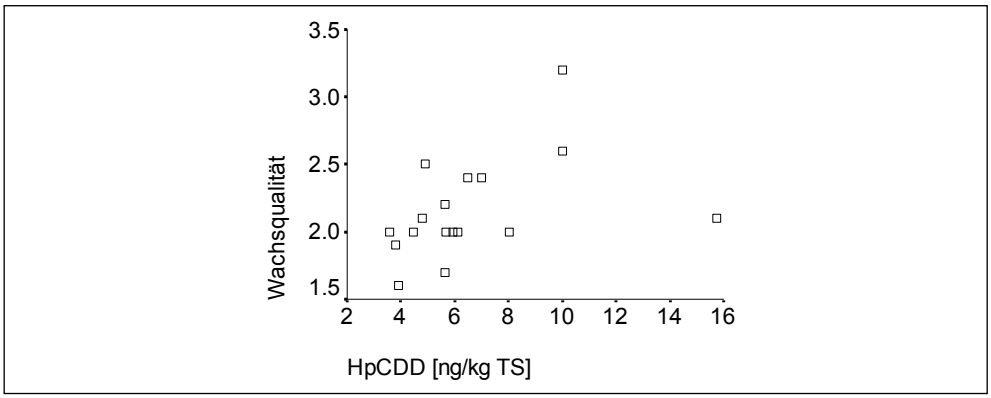


Abbildung 152: Zusammenhang zwischen HpCDD-Gehalt und Wachsqualität.

Von den verschiedenen chlorierten Kohlenwasserstoffen war nur Trichlorethylen signifikant mit der Wachsqualität korreliert, wobei jedoch sehr gute Wachsqualitäten auf jenen drei von sechs Standorten mit dem höchsten TRI-Gehalt vorkamen (Standorte 115, 190 und 119). Zwischen Nitrophenolen und Wachsqualität bestand kein statistisch signifikanter Zusammenhang.

Nur für die Fluorengehalte wurde eine signifikante, jedoch schwache ($r_{Spearman}$ = -.51) Rangkorrelation zwischen PAK-Gehalt und Wachsqualität berechnet. Vergleichbar niedrig waren die signifikanten Rangkorrelationen für die PCB-Kongenere 77, 123 und der in toxischen Äquivalenten für Vögel ausgedrückte PCB-TE-Gesamtgehalt. Alle diese Korrelationen waren negativ, bessere Wachsqualitä-

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ten (niedriger Zahlenwert) traten also an den Standorten mit höheren Konzentrationen der Schadstoffe auf. Dies, die Kontrolle der zugehörigen Streudiagramme und auch der Umstand, dass nur bei sehr wenigen Vertretern der jeweiligen Schadstoffklasse eine signifikante Korrelation gefunden wurde, deuten nicht auf eine Minderung der Wachsqualität durch die genannten Schadstoffklassen hin.

Die Wachsqualität hing in markanter Weise mit der Häufigkeit von Epibionten (Algen, Pilze) auf der Nadeloberfläche zusammen (Abbildung 153). Diese hoch signifikante Korrelation[82] wurde bereits in WEISS & TRIMBACHER (1998) diskutiert, wobei u. a. auch eine direkte Verschlechterung der Wachsqualität durch die auf der Nadeloberfläche siedelnden Epibionten überlegt wurde.

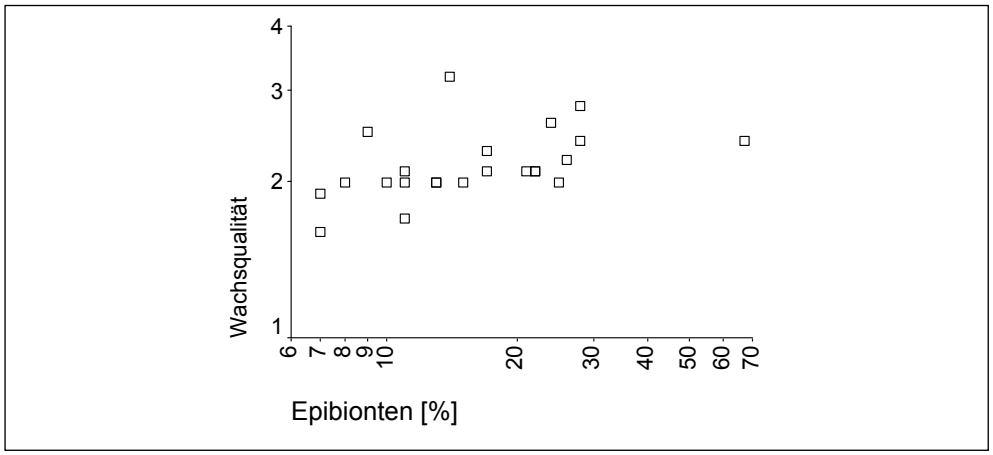


Abbildung 153: Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Epibiontenbelegung und der Wachsqualität: Je schlechter die Wachsqualität, desto stärker die Belegung mit Epibionten.

Wie Abbildung 154 demonstriert, war das Auftreten von Epibionten auf den Fichtennadeln recht uneinheitlich im Untersuchungsgebiet verteilt. Insbesondere ließ sich kein deutlicher Zusammenhang mit dicht bebautem Gebiet oder Industrieanlagen entdecken. Starke Epibiontenbelegung wurde ebenso in Randlagen wie im Stadtgebiet vorgefunden.

[82] $r_{Spearman} = .616$, $p \leq 0.01$, $n = 23$.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

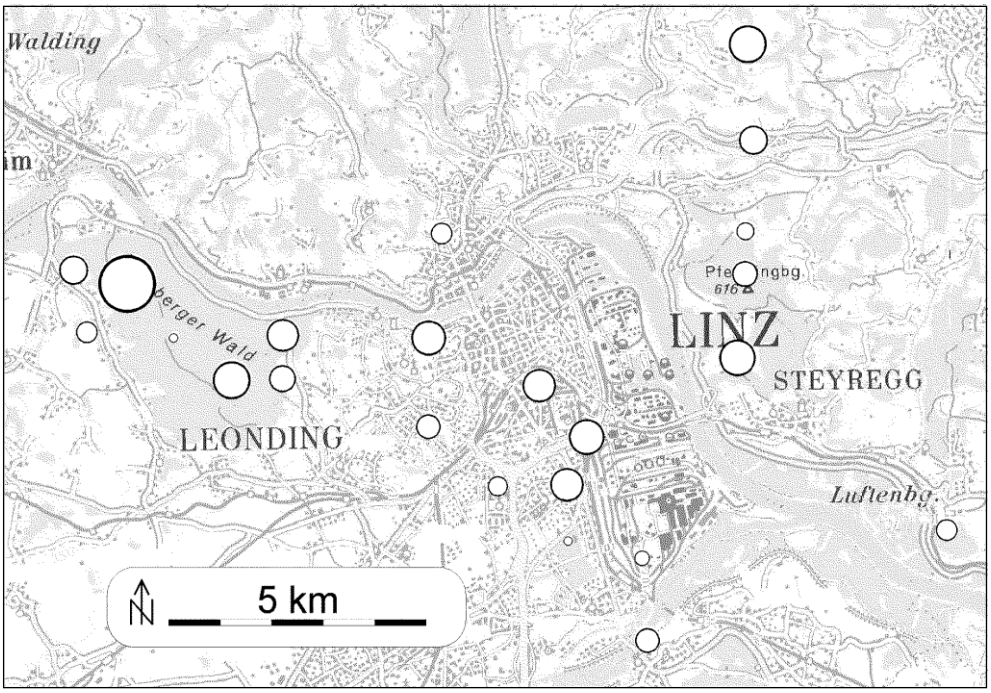


Abbildung 154: Häufigkeit des Auftretens von Epibionten auf Spaltöffnungen ½-jähriger Fichtennadeln (Symbolfläche proportional zur Häufigkeit).

3.3 Gipskristalle

Abbildung 155 gibt einen Überblick über das Auftreten von Gipsablagerungen auf Fichtennadeln im Untersuchungsgebiet. Man erkennt, dass an industrienahen Standorten sehr häufig Gipsablagerungen (Kategorie 3) auftraten. In Teil A (Schwermetalle und Nährelemente) wurde bereits darauf hingewiesen, dass in der Hüttenindustrie beträchtliche Mengen an Kalzium eingesetzt werden, das sich mit Schwefel zu Gips ($CaSO_4$) verbinden kann. Im Einklang damit stehen die signifikant[83] höheren Kalziumspiegel der Nadeln mit oberflächlichen Gipsablagerungen (Abbildung 156). Solche Nadeln besaßen außerdem signifikant höhere Gehalte an Fe, Pb, V und Cr.

[83] Mann-Whitney-Test, $p \leq .05$, $n = 2.3$

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

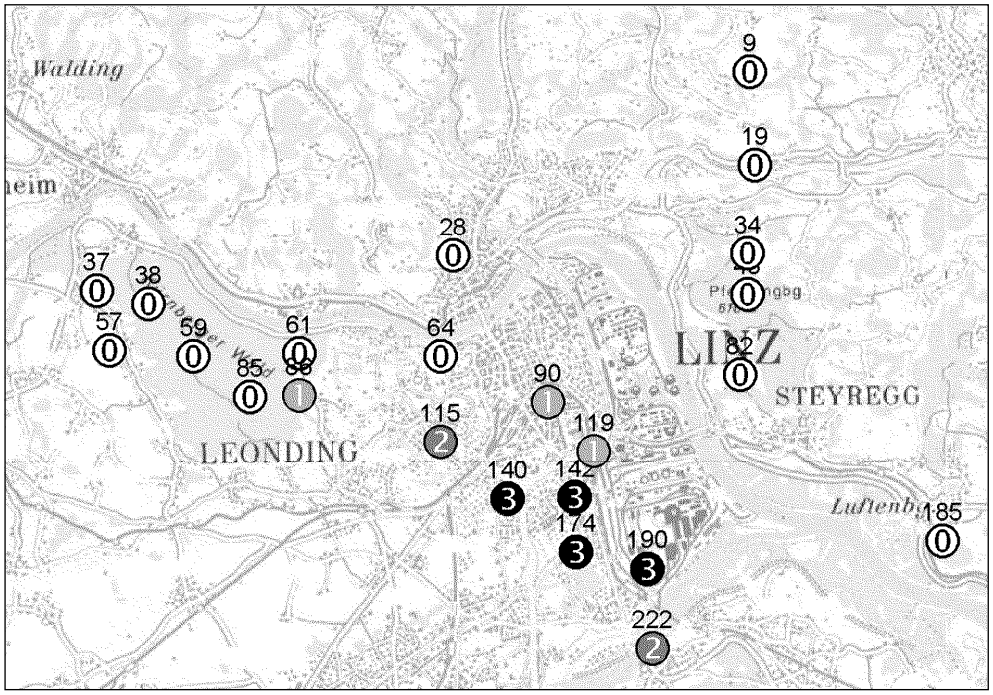


Abbildung 155: Auftreten von Gipskristallen auf der Spaltöffnungsoberfläche von ½-jährigen Fichtennadeln (0…keine Ablagerungen, 1…vereinzelte, 2…häufige, 3…sehr häufige Ablagerungen).

Ebenfalls statistisch abgesichert sind die höheren Gehalte von Cd, Mn, Co, Ni in Nadeln *ohne* Gipsablagerungen. Wie in Teil A schon in anderem Zusammenhang beschrieben und diskutiert, dürfte dies damit erklärbar sein, dass die Konzentration dieser Elemente in den Nadeln stark vom geologischen Untergrund (genauer: der damit verbundenen Bodenpufferfähigkeit) abhängt und deswegen besonders auf dem Gebiet der Böhmischen Masse (also vergleichsweise weit von Industrie und Stadt entfernt) hohe Werte erreicht.

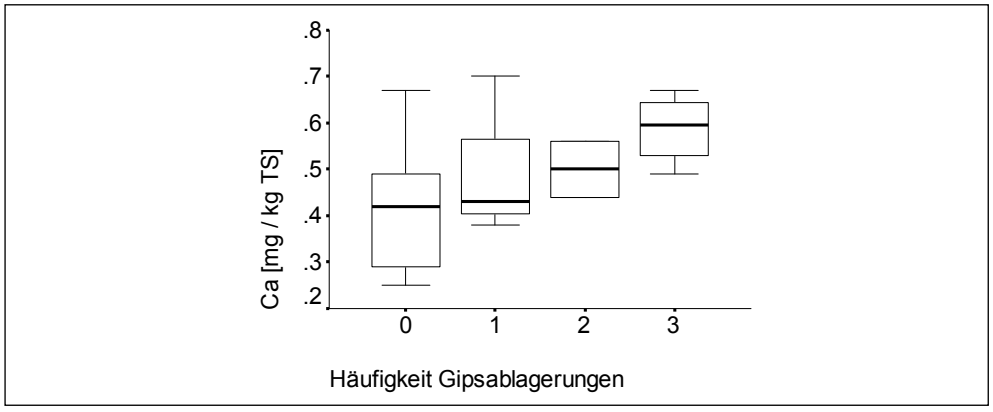


Abbildung 156: Kalziumgehalte an Standorten mit unterschiedlicher Häufigkeit von Gipsablagerungen auf den Spaltöffnungsoberflächen (0…keine Ablagerungen, 1…vereinzelte, 2…häufige, 3…sehr häufige Ablagerungen).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.4 Eisenoxidpartikel

Aus Abbildung 157 ist ersichtlich, dass die höchsten Dichten von Eisenoxidpartikeln auf den Spaltöffnungen erwartungsgemäß in der unmittelbaren Nachbarschaft der Eisen- und Stahlwerke auftraten.

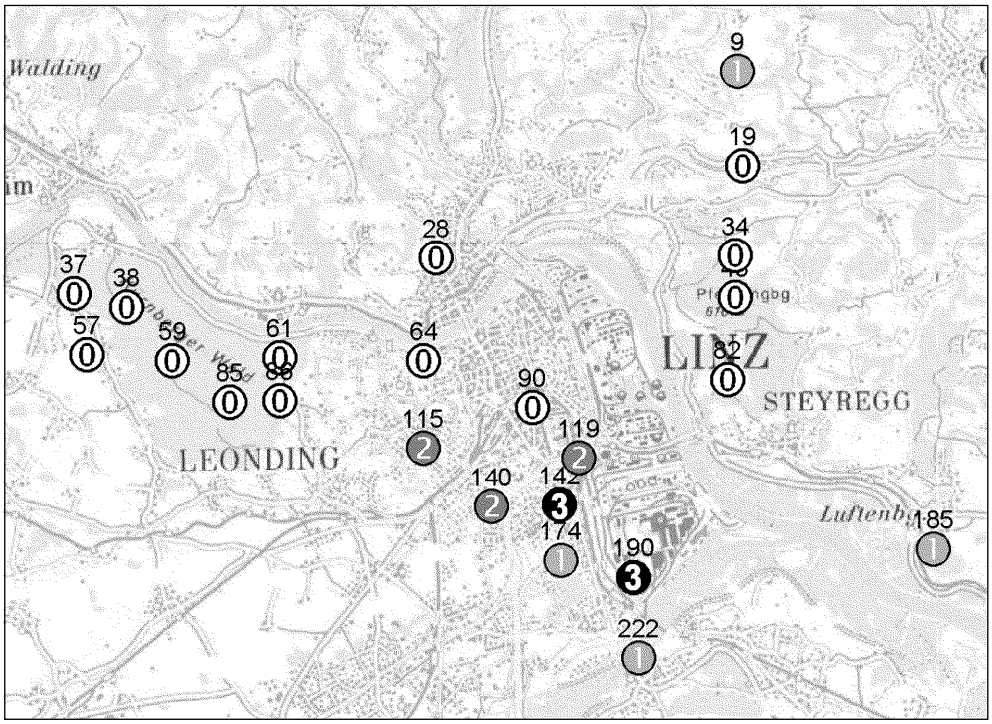


Abbildung 157: Belegung der Spaltöffnungsoberflächen von ½-jährigen Fichtennadeln aus dem Untersuchungsgebiet mit Eisenpartikeln (0…keine Partikel, 1…vereinzelt, 2…häufig, 3…sehr häufig Partikel).

Nadeln mit nachgewiesenen Eisenoxidpartikeln zeigten gegenüber Nadeln ohne solche Partikel signifikant höhere Gehalte an Fe, Pb, V, Cr, Sb und Ba (Abbildung 158). Signifikant niedriger (gegenüber Nadeln ohne Fe-Oxidpartikel) waren hingegen wiederum die Konzentrationen an Cd, Co, Mn und Ni – hier kamen wieder die bodenbedingt hohen Gehalte dieser Elemente an den industrieferneren Standorten zu tragen (siehe Kapitel 3.3).

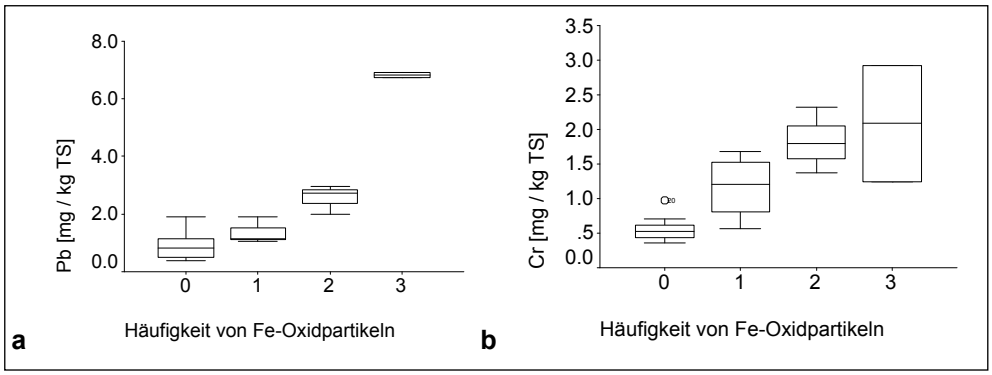


Abbildung 158: (a) Blei- und (b) Chromgehalte an Standorten mit unterschiedlicher Häufigkeit von Eisenoxidpartikeln auf den Spaltöffnungsoberflächen (0…keine Partikel, 1…vereinzelt, 2…häufig, 3…sehr häufig Partikel).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.5 Aluminiumsilikatpartikel

Die Verteilung der Ablagerungsdichte von Aluminiumsilikatpartikeln (Abbildung 159) im Untersuchungsgebiet ist beinahe identisch mit jener der Eisenoxidpartikel: an industrienahen Standorten war die Partikeldichte höher. Dementsprechend ließ sich auch wieder statistisch absichern, dass Nadeln, bei denen die Spaltöffnungsoberflächen mit Aluminiumsilikatpartikeln belegt waren, höhere Gehalte an Fe, Pb, Cr, V und Antimon aufwiesen. Die Stickstoff- und Schwefelgehalte waren hingegen in Nadeln mit Al-Si-Partikeln signifikant niedriger[84].

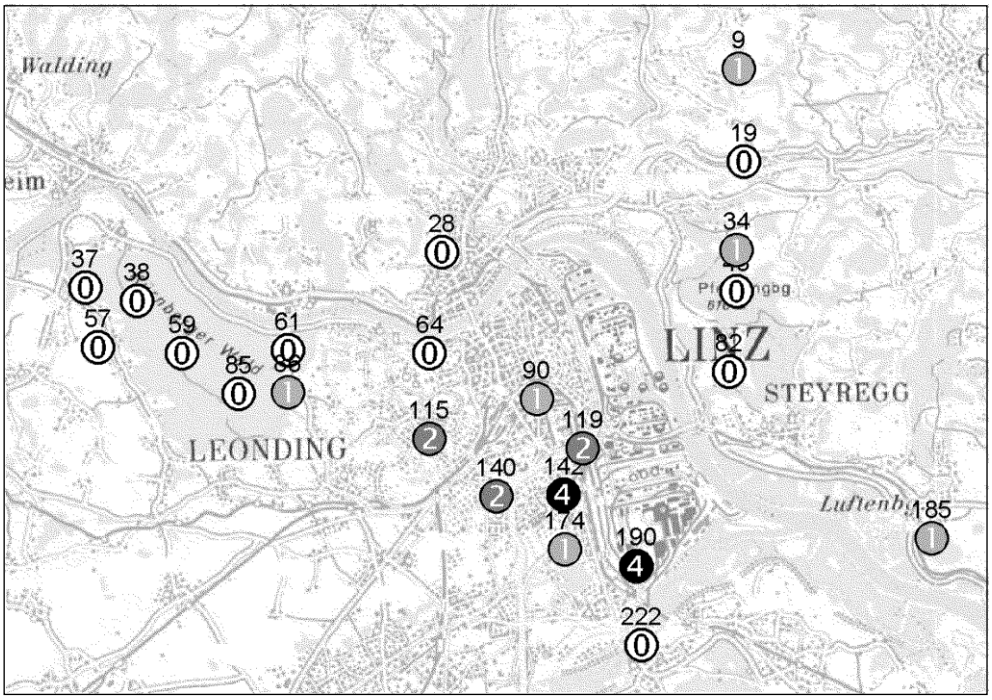


Abbildung 159: Belegung der Spaltöffnungsoberflächen von ½-jährigen Fichtennadeln aus dem Untersuchungsgebiet mit Aluminiumsilikatpartikeln (0…keine Partikel, 1…vereinzelt, 2…häufig, 3…sehr häufig Partikel).

3.6 Rußpartikel und PAK

Nur wenige Proben zeigten Ablagerungen von amorphen Rußpartikeln auf den Spaltöffnungen (Abbildung 160). Drei der Proben stammten aus dem dichtbebauten Stadtgebiet (teilweise nahe der Industrie) bzw. aus der Nähe einer stark befahrenen Straße. Eine Probe (Standort 115) stammte vom Stadtrand, eine Probe mit Rußpartikeln aus dem Kürnberger Wald (Standort 61).

[84] Der Stickstoffgehalt war auch in den Nadeln mit Fe-Oxid-Belegung niedriger, allerdings war der Unterschied (knapp) nicht signifikant.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

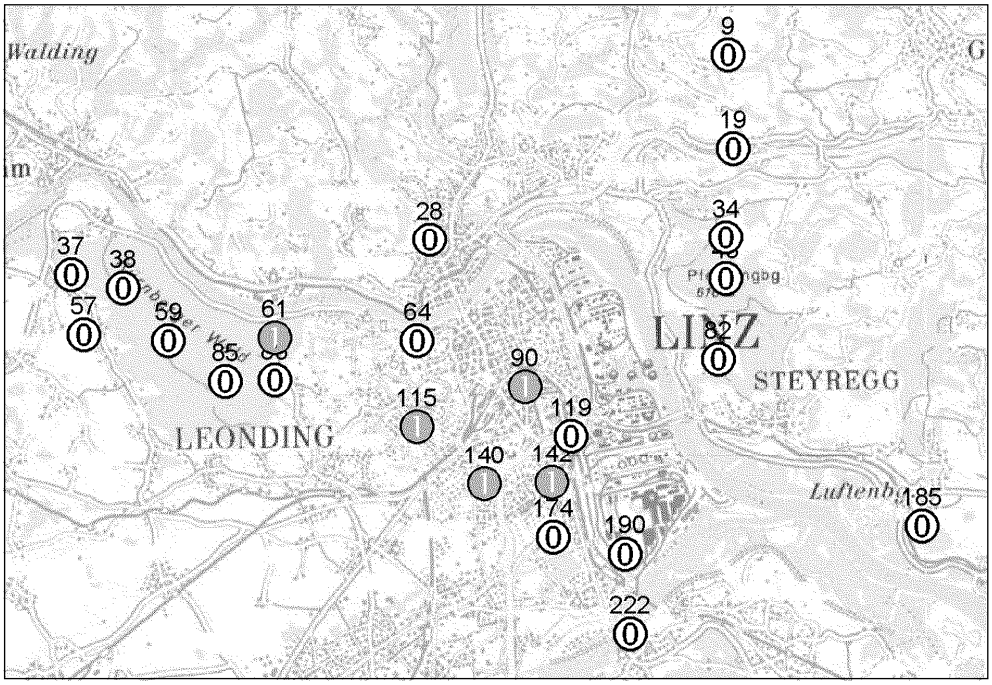


Abbildung 160: Belegung der Spaltöffnungsoberflächen von ½-jährigen Fichtennadeln aus dem Untersuchungsgebiet mit Rußpartikeln. Die Symbole kennzeichnen das Vorhandensein (1) bzw. die Abwesenheit (0) von Rußpartikeln auf den untersuchten Spaltöffnungen. Standortnummern oberhalb der Symbole.

Rußpartikel sind ebenso wie die umwelttoxikologisch relevante Schadstoffklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) das Produkt der unvollständigen Verbrennung organischer Substanz. Tatsächlich wiesen Nadeln mit Rußablagerungen auf den Spaltöffnungen signifikant höhere[85] PAK-Gehalte auf, wenn der durch seine extrem hohen PAK-Gehalte auffällige Standort Nr. 119 von der Analyse ausgenommen wurde (Abbildung 161).

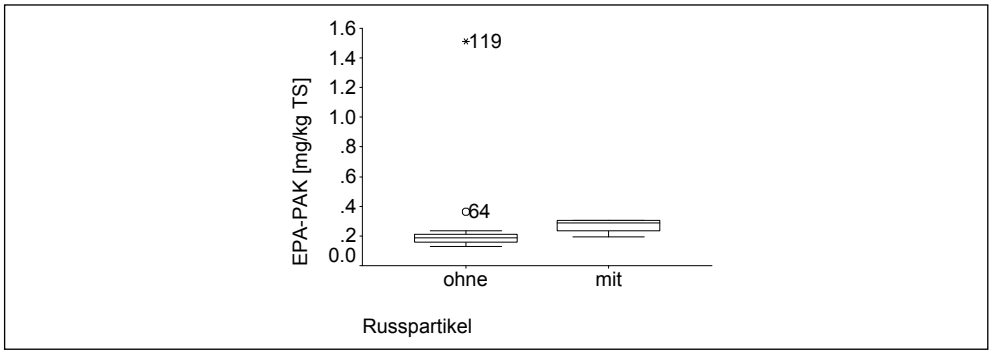


Abbildung 161: Konzentration polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin) in ½-jährigen Fichtennadeln mit oder ohne entdeckbare Rußablagerungen auf den Spaltöffnungen.

In Nadeln mit aufgelagerten Rußpartikeln fanden sich darüber hinaus höhere Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und -furanen (PCDF), die Unterschiede waren jedoch gering und statistisch nicht signifikant.

[85] U-Test nach Mann-Whitney, $p \leq 0.05$, $n = 17$.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

4 KURZZUSAMMENFASSUNG

Zwischen dem Auftreten von Oberflächenablagerungen bestimmter Verbindungen auf den Nadeln und dem Nadelgehalt einer oder mehrerer der Inhaltsstoffe dieser Verbindungen bestanden teils deutliche Zusammenhänge. Stärkere Ablagerungen von Eisenoxidpartikeln gingen mit höheren Eisengehalten einher, Nadeln mit sichtbaren Rußpartikeln besaßen höhere PAK-Gehalte, und Gipskristalle fanden sich vermehrt auf Nadeln mit hohem Kalziumgehalt. Die Häufigkeit von Aluminiumpartikeln (die eine den Eisenoxidpartikeln ähnliche räumliche Verteilung aufwies), von Eisenpartikeln und von Gipskristallen war zudem in Industrienähe am höchsten. Darüber hinaus besaßen Nadeln mit oberflächlichen Ablagerungen von Fe-Oxidpartikeln signifikant höhere Gehalte der Metalle Fe, Pb, V, Cr, Sb und Ba. Diese Beobachtungen unterstreichen die Tauglichkeit von Nadeloberflächenparametern als Hinweis auf Immissionen gewisser staubgebundener Schadstoffe.

Es stellte sich außerdem heraus, dass die Wachsqualität mit der Dichte der Epibiontenbelegung abnahm. Möglicherweise lag eine direkte negative Beeinflussung der Wachsqualität durch die besiedelnden Organismen vor.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

LITERATUR

AICHBERGER, K. (1989): Bodenuntersuchungen in Linzer Ackerböden. Grüne Reihe, Bericht Nr. 6/89. Magistrat der Landeshauptstadt Linz (Amt für Umweltschutz), Linz.

AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG, FORSTTECHNISCHE ABTEILUNG (1979): Der Wald als Weiser für die Luftgüte. Schriftenreihe des Landes Oberösterreich. Linz.

AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG, FORSTTECHNISCHE ABTEILUNG (1989): Forstliches Bioindikatornetz im Großraum Linz 1983–1987. Linz.

AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG (1993): Oberösterreichischer Bodenkataster – Bodenzustandsinventur. Linz.

ANDERSSON, M; OTTESEN, R. T. & VOLDEN, T. (2004): Building materials as a source of PCB pollution in Bergen, Norway. Sci. Total Environ. 325: 139–144.

ANONYMUS (1995): Weniger Staub aus der Voest. Oberösterreichische Nachrichten (20. 5. 1995).

ANONYMUS (1996): Voest bläst noch immer enorm viel Quecksilber in die Luft. Oberösterreichische Nachrichten (12.10.1996).

ANONYMUS (1997): Voest-Anlage bläst noch immer viel Blei und Quecksilber in die Linzer Luft. Oberösterreichische Nachrichten (2.10.1997).

ANONYMUS (1998a): Steirischer Erzberg beschert der Linzer Luft Quecksilber. Oberösterreichische Nachrichten (18.3.1998).

ANONYMUS (1998b): Linz: Quecksilber wirbelt Staub auf. Kurier (18.3.1998).

BACKHAUS, K.; ERICHSON, B.; PLINKE, W. & WEIBER, R. (1996): Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. 8. Aufl. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York. 591 S.

BAKER, J. I. & HITES, R. A. (2000): Is combustion the major source of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation. Environ. Sci. Tech. 34(10): 2879–2886.

BAKKER, M.I.; CASADO, B.; KOERSELMAN, J. W.; TOLLS, J. & KOLLÖFFEL, C. (2000): Polycyclic aromatic hydrobarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. Sci. Tot. Environ. 263: 91–2000.

BALLSCHMITER, K. & ZELL, M. (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography; Composition of technical Arochlor and Clophen-PCB mixtures. Fresenius Z. Anal. Chem. 302: 20_31.

BALSBERG-PÄHLSSON, A. M. (1989):Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants. A literature review. Water, Air, Soil Pollut. 47: 287–319.

BÄUMLER, R.; GOERTTLER, T. & ZECH, W. (1995): Nährelement- und Schwermetallgehalte in den Nadeln von Fichten und Tannen eines Bergmischwaldes auf Flysch (Tegernseer Alpen). Forstw. Cbl. 114: 30–39.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ (2001): Fachinformation Pentachlorphenol. http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/chem/stoff/pcp_2001.htm

BERGMANN, W. (1993): Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. 3. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Jena/Stuttgart.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

BERMADINGER, E.; GRILL, D.; & GOLOB, P. (1987): Einfluss von Magnesitstäuben auf Fichtennadelwachse. Phyton (Austria) 27/1: 15–29.

BOLLARD, E. G. (1983): Involvement of unusual elements in plant growth and nutrition. In: LÄUCHLI, A. & BIELESKI, R. L. (Hg.): Encyclopedia of Plant Physiology, New Series, Vol. 15B: 695–755. Springer-Verlag, Berlin, New York.

BOWEN, H. J. M. (1966): Trace elements in biochemistry. Acad. Press, London, New York.

BREIVIK, K.; ALCOCK, R.; LI, Y.-F.; BAILEY, R. E.; FIEDLER, H. & PACYNA, J. M. (2004): Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories. Environ. Pollut. 128: 3–16.

BRIGHT, D. A.; DUSHENKO, W. T.; GRUNDY, S. L. & REIMER, K. J. (1995): Evidence for short-range transport of polychlorinated biphenyls in the Canadian Arctic using congener signatures of PCBs in soils. Sci. Total Environ. 160/161: 251–263.

BROWN (Jr.), J. F.; FRAME, G. M.; OLSON, D. R. & WEBE, J. L. (1995): The sources of the coplanar PCBs. Organohalogen Compounds 26: 427–430.

BUCKLEY, E. H. (1982): Accumulation of airborne polychlorinated biphenyls in foliage. Science 216: 520–522.

BUNDESANSTALT FÜR AGRARBIOLOGIE (1993): Oberösterreichischer Bodenkataster – Bodenzustandsinventur 1993. Amt der OÖ Landesregierung. Linz.

BUNDESANSTALT FÜR AGRARBIOLOGIE (1994): Immissionserhebungen und Immissionsaufnahmen in der Stadtgemeinde Steyregg 1992–1993. Bericht der Bundesanstalt f. Agrarbiologie, Linz.

BYERRUM, R. U. (1984): Vanadium. In: MERIAN, E. (Hg.): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim–Deerfield Beach–Basel.

BYTNEROWICZ, A.; PERCY, K.; RIECHERS, G.; PADGETT & KRYWULT, P. & M. (1998): Nitric acid vapor effects on forest trees – deposition and cuticular changes. Chemosphere 36(4/5): 697–702.

CASERINI, S. & MONGUZZI, A. M. (2002): PCDD/Fs emissions inventory in the Lombardy Region: results and uncertainties. Chemosphere 48(8): 779–86.

CIEPLIK, M. K.; CARBONELL, J. P.; MUÑOZ, C.; BAKER, S.; KRÜGER, S.; LILJELIND, P.; MARKLUND, S. & LOUW, R. (2003): On dioxin formation in iron ore sintering. Environ. Sci. Technol. 37: 3323–3331.

CLAUSSEN, T. (1983): Schwermetallverunreinigungen in Überschwemmungsgebieten von Niederrhein und Ruhr. UMWELT 6: 426–427.

CLAUSSEN, T. (1987): Die Asche als Schadstoffbezugsmedium – ein Vergleich mit der Trockensubstanz am Beispiel der Bioindikation von Blei- und Cadmiumimmissionen mittels der Pyramidenpappel (Populus nigra „Italica“). VDI-Berichte 609. VDI-Verlag, Düsseldorf.

CLAUSSEN, T.; BARTELS, U.; GIEBEL, U. & RABE, B. (1981): Blätter der Pappel zeigen Luftverunreinigungen. Mitteilungen der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung, Bd. 6. S. 157–158.

CLÜSENER GODT, M. (1990): The content of Mg, Ca and K in plant tissues and their relationship to soil in natural ecosystems. In: LIETH, H. & MARKERT, B. (Hg.): Element concentration cadasters in ecosystems. VCH Verlag, Weinheim. pp. 345–356.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

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 indurstrialized urban area. Environ. Sci. Technol. 19: 397

CURRADO, G. M. & HARRAD, S. (2000): Factors influencing atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls in Birmingham, U.K. Environ. Sci. Technol. 34: 78–82.

DE FIGUEIREDO, C. (2002): Physiologisch-biochemische Mechanismen der Schwermetalltoleranz bei Armeria maritima (Mill.) Willd. ssp. halleri (Wallr.). Dissertation. Hochschulschriften der Universität Halle.http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/02/02H187/index.htm

DE MARCH, B. G. E; DE WIT, C. A. & MUIR, D. C. G. (1998): Persistent Organic Pollutants. In: AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo. http://www.amap.no

DE MIGUEL, E.; LLAMAS, J. F.; CHACÓN, E. & MAZADIEGO, L. F. (1999): Source and pathways of trace elements in urban environments: a multi-elemental qualitative approach. Sci. Total Environ. 235: 355–357.

DIETL, C.; WÄBER, M.; PEICHL, L. & VIERLE, O. (1996): Monitoring of airborne metals in grass and depositions. Chemosphere 33: 2101–2111.

DIETL, C.; FAUS-KESSLER, T.; WEGENKE, M. & PEICHL, L. (1998): Verkehrsbezogene Immissionen und Immissionswirkungen von Antimon und anderen Metallen. Schriftenreihe Heft 153. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München. 87 S.

DJINGOVA, R.; WAGNER, G. & PESHEV, D. (1995): Heavy metal distribution in Bulgaria using *Populus nigra* "Italica" as a biomonitor. The Science of the Total Environment 172:151–158.

DJINGOVA, R.; WAGNER, G.; KULEFF, I. & PESHEV, D. (1996): Investigations on the time-dependent variations in metal concentrations in the leaves of Populus nigra "Italica". Sci. Total Environ. 184: 197–202.

DOBLER, H.-D.; DOLL, W.; FISCHER, U.; GÜNTER, W.; HEINZLER, M.; IGNATOWITZ, E. & VETTER, R. (2003): Fachkunde Metall. Verlag Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten.

DÖRR, G.; HIPPELEIN, M.; KAUPP, H. & HUTZINGER, O. (1996): Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany: Part VI: Levels and profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in ambient air. Chemosphere 33(8): 1569–1578.

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.

DZIUBAN, C. D. & SHIRKEY, E. C. (1974): When is a correlation matrix appropriate for factor analysis? Some decision rules. Psychol. Bull. 6: 358–361.

EDWARDS, N.T. (1983): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment – a review. J. Environ. Qual. 12: 427–441.

EITZER, B.D. & HITES, R. A. (1989): Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Environ. Sci. Technol. 23(11): 1389–1395.

ERHARDT, W.; HÖPKER, K. A. & FISCHER, I. (1996): Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 8(4): 237–240.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ERNST, W.H.O. & JOOSSE-VAN DAMME, E. N. G. (1983): Umweltbelastung durch Mineralstoffe. Biologische Effekte. G. Fischer-Verlag, Stuttgart. 234 S.

EWERS, U. & SCHLIPKÖTER, H. W. (1984): Blei. In: MERIAN, E. (Hg.): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim–Deerfield Beach–Basel.

FALCONER, R. L. & BIDLEMAN, T. F. (1995): Preferential sorption of non- and mono-orto-polychlorinated Biphenyls to urban aerosols. Environ. Sci. Technol. 29. pp.1666–1673.

FIEDLER, H. J. (1988): Zur Zinkausstattung der Fichtenökosysteme in Gebieten mit „neuartigen Waldschäden". Beitr. Forstwirtschaft 18: 128–132. Berlin.

FIEDLER, H. J. & RÖSLER, H. J. (1993): Spurenelemente in der Umwelt. Gustav Fischer Verlag Jena-Stuttgart.

FIEDLER, H. J.; NEBE, W. & HOFFMANN, F. (1973): Forstliche Pflanzenernährung und Düngung. Gustav Fischer Verlag Stuttgart.

FIEDLER, H. J; LAU, C.; COOPER, K.; ANDERSSON, R.; KULP, S.E.; RAPPE, C.; HOWELL, F. & BONNER, M. (1995): PCDD/PCDF in soil and pine needle samples in a rural area in the United States of America. Organohalogen Compounds 24: 285–292.

FINK, S. (1992): Physiologische und strukturelle Veränderungen an Bäumen unter Magnesiummangel. In:, G. Glatzel, R. Jandel, M. Sieghardt, H. Hager (Hrsg.): Magnesiummangel in Mitteleuropäischen Waldökosystemen. Forstl. Schriftenreihe, Bd. 5: 16–26. Universität für Bodenkultur, Wien.

FLURY, B. & H. RIEDWYL (1983): Angewandte multivariate Statistik. Computergestützte Analyse mehrdimensionaler Daten. Gustav Fischer Verlag. Stuttgart, New York.

FOERST, K.; SAUTER, W. & NEUERBURG, W. (1987): Bericht zur Ernährungssituation der Wälder in Bayern und über die Anlage von Walddüngeversuchen. Forstliche Forschungsberichte München 79, Schriftenreihe der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Universität München und der Bayerischen Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt.

FRANK, H. (1991): Airborne chlorocarbons, photooxidants and forest decline. Ambio 20: 13–18.

FRANK, H. & FRANK, W. (1990): Concentrations of airborne C1- and C2-Halocarbons in forest areas in West Germany: Results of three campaigns in 1986, 1987 and 1988. Atmos. Environ. 24A: 1735–1739.

FRANK, H.; VINCON, A. & REISS, J. (1990): Montane Baumschäden durch das Herbizid Trichloressigsäure. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 2: 208–214.

FRANK, H.; SCHOLL, H.; RENSCHEN, D.; RETHER, B.; LAOUEDJ, A. & NOROKORPI, Y. (1994): Haloacetic acids, phytotoxic secondary air pollutants. ESPR – Environ. Sci. und Pollut. Res. 1: 4–14.

FRANZARING, J. & VAN DER EERDEN, L. J. M. (2000): Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plants. Basic Appl. Ecol. 1: 25–30.

FÜRST, A. (1991): Das forstliche Kontrollnetz im Bereich eines Kohlekraftwerkes als ein Beispiel angewandter Bioindikation. VDI Berichte 901(1): 463–480. VDI Verlag, Düsseldorf.

FÜRST, A. (1994): Blatt- und nadelanalytische Untersuchungen im Rahmen des Waldschaden – Beobachtungssystems: Ergebnisse der Probennahme 1992. Bericht WBS-NP 3/1994. Forstliche Bundesversuchsanstalt, Wien.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

FÜRST, A. (1996a): Blatt- und nadelanalytische Untersuchunen im Rahmen des Waldschaden-Beobachtungssystems – Ergebnisse 1989–1993. In: NEUMANN, M. (Hg.): Österreichisches Waldschaden-Beobachtungssystem, Beiträge zum 4. WBS-Seminar in Wien am 23. November 1995. FBVA Berichte 93/1996. Forstliche Bundesversuchsanstalt, Wien. S. 101–110.

FÜRST, A. (1996b): Eisen-, Mangan- und Zinkversorgungsgrad der Fichte im Jahr 1993 in Österreich. In: NEUMANN, M. (Hg.): Österreichisches Waldschaden-Beobachtungssystem, Beiträge zum 4. WBS-Seminar in Wien am 23. November 1995, FBVA Berichte 93/1996:111–120. Forstliche Bundesversuchsanstalt, Wien.

FÜRST, A. (2003): Österreichisches Bioindikatornetz: Online Datenbank. Bundesamt und Forschungszentrum für Wald. http://fbva.forvie.ac.at/600/1034.html

GAGGI, C. & BACCI, E. (1985): Accumulation of chlorinated hydrocarbon vapours in pine needles. Chemosphere 14: 451–456.

GARBAN, B.; BLANCHOUD, H.; MOTELAY-MASSEI, A.; CHEVREUIL, M. & OLLIVON, D. (2002): Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. Atmos. Environ. 36: 5395–5403.

GARDNER, B.; HEWITT, C. N. & KEVIN, C. J. (1995): PAHs in air adjacent to two inland water bodies. Environ. Sci. Technol. 29: 2405–2413.

GAUGLHOFER, J. (1984): Chrom. In: MERIAN, E. (Hg.): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel.

GEBEL, T. (1997): Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. Chem. Biol. Interact. 107(3): 131–44.

GILBERT, R. O. (1987): Statistical methods for environmental pollution monitoring. VNR, New York.

GLATZEL, G. & KRAPFENBAUER, A. (1975): Streusalzschäden am Baumbestand der Straßen in Wien. Institut für forstliche Standortforschung der Hochschule für Bodenkultur (Hg.), Wien.

GODT, J. (1985): Schwermetallbelastung des Teutoburger Waldes südwestlich der Stadt Detmold. Bielefelder Ökol. Beitr. 1: 7–16.

GREENBERG, A.; BOZZELLI, J. W.; CANNOVA, F.; FORSTNER, E.; GIORGIO, P.; STOUT, D. & YOKOYAMA, R. (1981): Correlations between Lead and Coronene Concentrations at urban, suburban, and industrial sites in New Jersey. Environ. Sci. Technol. pp. 566–570.

GREENWOOD, M. R. (1984): Quecksilber. In: MERIAN, E. (Hg.): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel.

GRILL, E.; WINNACKER, E.-L. & ZENK, M. H. (1988a): Occurence of heavy metal binding phytochelatins in plants growing in a mining refuse area. Experientia 44, 539–540.

GRILL, E.; LÖFFLER, S.; WINNACKER, E.-L. & ZENK, M. H. (1989): Phytochelatins, the heavy-metal-binding peptides of plants, are synthesized from glutathione by a specific g-glutamylcysteine dipeptidyl transpeptidase (phytochelatin synthase). Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 86: 6838–6842.

GRIMMER, G. (1983): Profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. In: BJØRSETH, A. (Hg.): Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Marcel Deckker Inc., New York-Basel. pp. 149_184.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

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. Int. J. Environ. Anal. Chem. 10: 265–276.

GUHA, M. M. & MITCHELL, R. L. (1966): The trace and major element composition of the leaves of some deciduous trees. Plant Soil 24 (1): 90–112.

GULDER, H. J. & KÖLBEL, M. (1993): Waldbodeninventur in Bayern. Forstliche Forschungsberichte München 132. Schriftenreihe der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Universität München und der Bayerischen Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt.

GÜNTHARDT, M. S. & WANNER, H. (1982): Die Menge des cuticulären Wachses auf Nadeln von Pinus cembra L. und Picea abies (L.) Karsten in Abhängigkeit von Nadelalter und Standort. Flora 172: 125–137.

HAGENMAIER, H.; KRAUSS, P. & WALLENHORST, T. (1995): Einträge von Dioxinen in den Boden. In: KREYSA, G. & WIESNER, J. (Hg.): Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phtalate. DECHEMA, Frankfurt. S. 61–82.

HAGER, H. & STERBA, H. (1984): Specific leaf area and needle weight of Norway spruce (Picea abies) in stands of different densities. Can. J. Forest Res.15: 389–392.

HAGER, W. (2002a): Staubniederschlag 1998/99; Bestimmung der Niederschlagsmengen und Staubinhaltsstoffe (Detailergebnisse, Tabellen und Stationsbeschreibungen). Grüne Reihe, Bericht 3/2002. Amt für Umwelt- und Naturschutz des Magistrats Linz, Linz.

HAGER, W. (2002b): Staubniederschlag 1998/99; Bestimmung der Niederschlagsmengen und Staubinhaltsstoffe (Textteil und zusammengefasste Ergebnisse). Grüne Reihe, Bericht 3/2002. Amt für Umwelt- und Naturschutz des Magistrats Linz, Linz.

HALSALL, C. J.; SWEETMAN, A. J.; BARRIE, L. A. & JONES, K. C. (2001): Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. Atmos. Environ. 35: 255–267.

HALSALL, C. J.; LEE, R. G. M.; COLEMAN, P. J.; BURNETT, V.; HARDING-JONES, P. & JONES, K. C. (1995): PCBs in, U.K. urban air. Environ. Sci. Technol. 29: 2368–2376.

HAMPP, R. (1973): Bleigehalt von Blattspreiten (Acer platanoides) als Indikator für die verkehrsabhängige Bleibelastung im Stadtgebiet München. Ber. Bayer. Bot. Ges. 44: 211–220.

HARRISON, R. M.; SMITH, D. J. T. & LUHANA, L. (1996): Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. Environ. Sci. Technol. 30: 825–832.

HARVEY, P. J.; CAMPANELLA, B. F.; CASTRO, P. M. L.; HARMS, H.; LICHTFOUSE, E.; SCHÄFFNER, A. R.; SMRCEK, S. & WERCK-REICHHART, D. (2002): Phytoremediation of polyaromatic hydrocarbons, anilines and phenols. Environ. Sci. Pollut. Res. 9: 29–47.

HEGGEN, G.E. & STROCK, L.W. (1953): Determinations of trace elements. Anal. Chem. 25: 859–863.

HEIDINGSFELD, N. (1991): Nähr- und Schadstoffgehalte in Fichten- und Kiefernnadeln als Bioindikator im Rahmen großräumiger Waldzustandserhebungen. VDI-Berichte 901, Band 1. VDI-Verlag, Düsseldorf. S. 235–258.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

HEIN, A.; BRÜNE, H.; HORST, H. & SAUERBECK, D. (1995): Die Nickelaufnahme von Pflanzen aus verschiedenen Böden und Bindungsformen und ihre Prognose durch chemische Extraktionsverfahren. UBA-FB 95-032. Umweltbundesamt-Forschungsbericht, Berlin.

HEINSDORF, D.; KRAUSZ, H. H.; BOLDUAN, L.; BRANSE, C. & HEISTERBERG, B. (1992): Bericht über die Schwermetallbelastung und Nährstoffversorgung ausgewählter Gehölze und Gräser im Rahmen des ÖSP Rieselfelder Berlin Buch. Forstliche Forschungsanstalt Eberswalde.

HEINZE, M. & FIEDLER, H. J. (1992): Ernährung der Gehölze. In: LYR, H.; FIEDLER, H. J. & TRANQUILLINI, W. (Hg.): Physiologie und Ökologie der Gehölze. Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart.

HERMAN, F. (1998): Investigation of the lead content of spruce needles in remote and rural areas over a thirty-year period. Environ. Sci. & Pollut. Res., Special Issue No. 1: 70–74.

HERMAN, F. (1992): Nähr- und Schadstoffgehalte der Nadelproben des Höhenprofiles Zillertal. In: Ökosystemare Studien in einem inneralpinen Tal. Bericht 67/1992. Forstliche Bundesversuchsanstalt, Wien. S. 79–85.

HOFER, G. & AICHBERGER, K. (1990): Boden- und Pflanzenuntersuchungen in Linzer Kleingärten. Bericht Nr. 1/90, Magistrat der Landeshauptstadt Linz (Amt für Umweltschutz), Linz.

HOISLBAUER, G. (1982): Die Beurteilung der Luftgüteentwicklung im Linzer Großstadtraum mit Hilfe von Rindenflechten. Naturkundl. Jahrb. der Stadt Linz, Nr. 6: 79–90.

HORSTMANN, M.; BOPP, U. & MCLACHLAN, M. S. (1997): Comparison of the bulk deposition of PCDD/F in a spruce forest and an adjacent clearing. Chemosphere 34(5–7): 1245–1254.

HOWSAM, M.; JONES, K. C. & INESON, P. (2000): PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I – Concentrations and profiles. Environ. Pollut. 108: 413–424.

HOWSAM, M.; JONES, K. C. & INESON, P (2001): PAHs in the soils of a mature, mixed-deciduous (Quercus fraxinus) woodland and the surrounding pasture. Water, Air, Soil Pollut. 121: 379–398.

HURTIG, H.-W. (1990): Die Immissionsbelasung von Böden durch Antimon. VDI-Bericht 837 (Teil 1): 91–102. VDI-Verlag, Düsseldorf.

HÜTTL, R. F. (1991): Die Nährelementversorgung geschädigter Wälder in Europa und Nordamerika. Freiburger Bodenkundl. Abhandlungen 28.

ISHAQ, R.; NÄF, C.; ZEBÜHR, Y.; BROMAN, D. & JÄRNBERG, U. (2003): PCBs, PCNs, PCDD/Fs, PAHs and Cl-PAHs in air and water particulate samples – patterns and variations. Chemosphere 50: 1131–1150.

JÄGER, F. & BLAUENSTEINER, B. (1997): Forstrecht 2. Aufl., Verlag Österreich, Wien.

JAKLIN, J.; KRENMAYR, P. & VARMUZA, K. (1988): Polycyclische aromatische Verbindungen in der Atmosphäre von Linz (Österreich).

JANDER, G.; JAHR, F. & KNOLL, H. (1973): Maßanalyse: 138–188. De Gruyter, Berlin-New York.

JUUTI, S.; NOROKORPI, Y. & RUUSKANEN, J. (1995): Trichloroacetic acid (TCA) in pine needles caused by atmospheric emissions of kraft pulp mills. Chemosphere 30: 439–448.

KAISER, H. F. & RICE, J. (1974): Little Jiffy, Mark IV; in: Educat. Psychol. Meas. 34: 111–117.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

KELLER, T.; BAJO, S. & WYTTENBACH, A. (1986): Gehalte an einigen Elementen in den Ablagerungen auf Fichtennadeln als Nachweis der Luftverschmutzung. Allg. Forst. J. Ztg. 157 (3/4): 69–78.

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. Atmos. Environ. 29(4): 533–542.

KIM, K.-S.; HONG, K.-H.; KO, Y.-H.; YOON, K.-D.; & KIM, M.-G. (2003): Emission characteristics of PCDD/Fs in diesel engine with variable load rate. Chemosphere 53: 601–607.

KNABE, W. (1984): Merkblatt zur Entnahme von Blatt- und Nadelproben für chemische Analysen. AFZ 33/34: 847–848.

KOHL, H. (1990): Kompilierte geologische Karte 1:20 000 des OÖ Zentral- und Donauraumes. Berichte der Geol. Bundesanstalt (20), Wien.

KÖHLER, J.; PEICHL, L.; DUMLER-GRADL, R.; THOMA, H. & VIERLE, O. (1995): Monitoring of PCDD/F-levels with bioindicator plants. Organohalogen Compounds, 24: 205–208.

KOLB, M. & HARMS, H. (2000): Metabolism of fluoranthene in different plant cell cultures and intact plants. Environ. Toxicol. Chem. 19: 1304–1310.

KÖMP, P. & MC LACHLAN, M. S. (1997): Interspecies variability of the plant/air partitioning of polychlorinated biphenyls. Environ. Sci. Technol. 31: 2944–2948.

KÖMP, P. & MC LACHLAN, M. S. (2000): The kinetics and reversibility of the partitioning of polychlorinated biphenyls between air and ryegrass. Sci. Total Environ. 205: 63–71.

KOVACS, M.; PODANI, J.; KLINCSEK, P.; DINKA, M. & TÖRÖK, K. (1981): Element composition of the leaves of some deciduous trees and the biological indication of heavy metals in an urban-industrial environment. Acta Bot. Acad. Sci. Hungaricae 27: 43–52.

KOVACS, M.; PENKSZA, K.; TURCSANYI, G.; KASZAB, L.; TOTH, S. & SZOKE, P. (1994): Comparative investigation of the distribution of chemical elements in an Aceri tatarico-Quercetum plant community and in stands of cultivated plants. In: MARKERT, B. (Hg.): Environmental sampling for trace analysis. VCH-Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. pp. 435–442.

KOVNATSKY, E. F. & SURNIN, V. A. (1993): Utilization of vegetation sample bank as an indicator of environmental state in the areas of industrial pollution. Sci. Total Environ. 139/140: 271–277.

KRATZ, W. (1996): Ökotoxikologische Bioindikation. Schwermetallkonzentrationen, PAK und PCB in Kiefernnadeln, UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 8(3)1996: 130f.

KRIVAN, V. & SCHALDACH, G. 1985: Untersuchungen zur Rolle der Makro- und Mikromineralnährstoffe sowie anderer Elemente bei der Erkrankung von Waldbäumen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-PEF 2: 163–188.

LAHMANN, E. (1997): Staub und Staubinhaltsstoffe. In: WICHMANN, H. E., SCHLIPKÖTER, H. W. & G. FÜLGRAFF (Hg.), Handbuch der Umweltmedizin, 10. Erg. Lfg 6/94, ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg.

LAHMANN, E.; SEIFERT, B.; ZHAO, L.-Z. & BAKE, D. (1984): Immissionen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Berlin (West). Staub-Reinhaltung der Luft 44: 149–157.

LAHOUTI, M. & PETERSON, P. J. (1979): Chromium accumulation and distribution in crop plants. J. Sci. Food Agric. 30: 136–142.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

LAMERSDORF, N. (1987): Verteilung und Akkumulation von Spurenstoffen in Waldökosystemen. Dissertation. Georg August-Universität Göttingen, Göttingen.

LAND OBERÖSTERREICH (2003): Jahresmittelwerte Schwefeldioxid. http://www.ooe.gv.at/umwelt/luft/lfrentw/so2.htm

LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993): Ökologisches Wirkungskataster Baden-Württemberg. Jahresbericht 1990/91, Band 1. Karlsruhe.

LANDOLT, W.; GUECHEVA, M. & BUCHER, J. B. (1989): The spatial distribution of different elements in and on the foliage of Norway spruce growing in Switzerland. Environ. Pollut. 56: 155_167.

LANGE, O. L.; HEBER, U.; SCHULZE, E.-D. & ZIEGLER, H. (1989): Atmospheric pollutants and plant metabolism. In: Forest Decline and air pollution, Ecological Studies 77, Springer-Verlag Berlin, S. 239–273.

LEUENBERGER, C.; CZUCZWA, J.; HEYERDAHL, E. & GIGER, W. (1988): Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. Atmos. Environ. 22(4): 695–705.

LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1997): Stoffverhalten von gaswerkspezifischen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Texte und Berichte zur Altlastenverarbeitung 34/97, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte.htm#tba

LI, C. K. & KAMENS, R. M. (1993): The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. Atmos. Environ. 27A(4): 523–532.

LICK, H. & DORFER, A. (1998): Schwermetallbelastung der Wälder in der Steiermark. In: Amt der Steiermärkischen Landesregierung – Fachabteilung für das Forstwesen (Hg.): Der Zustand des Steirischen Waldes 1996/97. Graz. S. 34–52.

LODENIUS, M. (2002): Seasonal Variations in Kadmium Concentrations of Plant Leaves. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 69: 320–322.

LODOVICI, M.; DOLARA, P.; TAITI, S.; DEL CARMINE, P.; BERNARDI, L.; AGATI, L. & CIAPPELLANO, S. (1994): Polynuclear aromatic hydrocarbons in the leaves of the evergreen tree Laurus nobilis. Sci.Total Environ. 153(1–2): 61–68.

LYR, H.; FIEDLER; H. J. & TRANQUILLINI, W. (HG.) (1992): Physiologie und Ökologie der Gehölze. Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart.

MACKAY, D.; YING SHIU, W. & CHING MA, K. (1991): Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol. I and 2. Lewis Publishers, Boca Raton–Ann Arbor–London–Tokyo. 597 pp.

MAGISTRAT LINZ, AMT FÜR NATUR- UND UMWELTSCHUTZ (1997): Jahresbericht 1996 (Anhang 17). Blaue Reihe Nr. 1/97. Linz.

MANKOVSKA, B. (1980): The natural content of F, As, Pb and Cd in the forest trees. Biologia (Bratislava) 35 (4): 267–274.

MANKOVSKA, B. (1984): The effects of atmospheric emissions from the Krompachy, Nizna, Slana, Rudnany iron ore mines on forest vegetation and soils. Ekologia (CSSR) 3(3): 331–344.

MANKOVSKA, B. (1997): Concentrations of nutritional and trace elements in spruce and beech foliage as an environmental indicator in slovakia. Lesnictvi-Forestry 43(3): 117–124.

MANKOVSKA, B. (1998): The chemical composition of spruce and beech foliage as an environmental indicator in Slovakia. Chemosphere 36 (4–5): 949–953.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

MARSCHNER, H. (1997): Mineral nutrition of higher plants. 2nd Ed., Academic Press London.

MATHIAS, W. (2002): Presse-Information 214/2002, Universität Köln.

MEHARG, A. A.; WRIGHT, J.; DYKE, H. & OSBORN, D. (1998): Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. Environ. Pollut. 99: 29_36.

MENICHINI, E.; MONFREDINI, F. & MERLI, F. (1999): The temporal variability of the profile of carcinogenic poycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993–1998. Atmos. Environ. 33: 3739–3750.

MERIAN, E. & STEMMER, K. L. (1984): Antimon. In MERIAN, E. (Hg.): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim–Deerfield Beach-Basel.

MERIAN, E. (Hg.); GELDMACHER, V.; MALLINCKRODT, M.; MACHATA, G.; NÜRNBERG, H. W.; SCHLIP-KÖTER, H. W. & STUMM, W. (1984): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel.

MOROSINI, M.; SCHREITMÜLLER, J.; REUTER, U. & BALLSCHMITER, K. (1993): Environ. Sci. Technol. 27: 1517–1523.

MÜLLER, P.; HOFMANN, T. & WAGNER, G. (1984): Wirkungskataster für die Belastungsgebiete Saarbrücken – Völklingen – Dillingen und Neunkirchen. i. A. des Ministeriums für Umwelt, Raumordnung und Bauwesen, Institut für Biogeographie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

MUÑOZ-OLIVAS, R. & CÁMARA, C. (2001): Speciation related to human health. In: EBDON, L.; PITTS, L; CORNELIS, R.; CREWS, H.; DONARD, O. F. X. & QUEVAUVILLER, PH. (Hg.): Trace element speciation for environment, food and health. Royal Society of chemistry, Cambridge, UK.

NAKAJIMA, D.; YOSHIDA, Y.; SUZUKI, J. & SUZUKI, S. (1994): Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in Azalea leaves and relationship to atmospheric concentrations. Chemosphere 30: 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.

NATURVARDSVERKET (2000): Extensive spread of copper from vehicle brake pads. Schwedische Umweltschutzbehörde „Naturvardsverket“, Stockholm 2000. Web: http://www.internat.naturvardsverket.se/index.php3?main=/documents/press/2000/p000322.htm

NEUMANN, M. (1996): Waldschaden-Beobachtungssystem – einführender Überblick. In:, M. Neumann (Hrsg.): Österreichisches Waldschaden-Beobachtungssystem, Beiträge zum 4. WBS-Seminar in Wien am 23. November 1995, FBVA Berichte 93/1996: 7–10. Forstliche Bundesversuchsanstalt, Wien.

NIU, J.; CHEN, J.; MARTENS, D.; QUAN, X; YANG, F.; KETTRUP, A. & SCHRAMM, K.-W. (2003): Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on spruce [*Picea abies* (Karst.) L.] needles under sunlight. Environmental Pollution 123: 39–45.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

NIU, J.; CHEN, J.; MARTENS, D.; HENKELMANN, B.; QUAN, X.; YANG, F.; SEIDLITZ, H. K. & SCHRAMM, K.-W. (2004): The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (Picea abies (L.) Karst.) needles. Sci. Total Environ. 322 : 231–241.

ODABASI, M.; VARDAR, N.; SOFUOGLU, A.; TASDEMIR, Y. & HOLSEN, T. M. (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. Sci. Total Environ. 227: 57–67.

ÖHLINGER, R. (1994): Immissionserhebungen und Immissionsaufnahmen in der Stadtgemeinde Steyregg 1992–1993 (Abschlussbericht). Bundesamt für Agrarbiologie, Linz.

ÖHLINGER, R. (1996): Aktives und passives Biomonitoring von Luftschadstoffen eines industrienahen Gebietes. VDLUFA-Kongressband 44: 615–618.

ÖHLINGER, R. (2000): Biomonitoring von Luftschadstoffen und deren Bewertung aus landwirtschaftlicher Sicht. Veröff. Bundesamt für Agrarbiologie Linz/Donau 22: 115–136.

ÖHLINGER, R. (2001): Aktives Biomonitoring mit der standardisierten Graskultur in der Leonfelderstraße / Linz. Bericht an die oberösterreichische Umweltanwaltschaft. Linz.

ÖHLINGER, R. & DÖBERL, H. (1991): Immissionserhebungen mit Hilfe standardisierter Weidelgraskulturen in der Stadtgemeinde Steyregg (Zusammenfassender Endbericht). Bundesamt für Agrarbiologie, Linz.

ÖHLINGER, R. & DÖBERL, H. (1992): Immissionskontrollen an standardisierten Kulturpflanzen im Stadtgebiet von Linz. Grüne Reihe, Bericht Nr. 2/90. Magistrat Linz. 26 S.

PEARSON, C.R. (1982): C1 and C2 halocarbons. In: HUTZINGER, O. (Hg.): The handbook of environmental chemistry – anthropogenic compounds. Vol. 3, Part B. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. pp. 69–88.

PEICHL, L.; WÄBER, M. & REIFENHÄUSER, W. (1994): Schwermetallmonitoring mit der Standardisierten Graskultur. Z. Umweltchem. Ökotoxikol. 6(2): 63–69.

PIRKL, H. (1997): Biomonitoringprogramm Raum Linz 1996 – Gruppierung der Probepunkte nach geo-lithochemischer Standortcharakteristik. OÖ Umweltanwaltschaft (GZ. Uanw –040028727 – 1997 – WI/PE). Linz.

POLLANSCHÜTZ, J.; SCHNEIDER, W.; SCHWARZ, F.; STEFAN, K. & STUBENRAUCH, J. (1979): Der Wald als Weiser für die Luftgüte – Studie über Immissionen im oberösterreichischen Zentral-raum. Amt der Öberösterreichischen Landesregierung, Forsttechnische Abteilung, Linz.

PREVEDOUROS, K.; JONES, K. C. & A. SWEETMAN, J. (2004): Modelling the atmospheric fate and seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons in the U.K. Chemosphere 56: 195–208.

PRÜSS, A. (1994): Einstufung mobiler Spurenelemente in Böden. In: ROSENKRANZ, D.; BACHMANN, G.; EINSELE, G. & H.-M. HARREß (Hg.): Bodenschutz Band I, 15. Lfg I/94. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

QUASS, U.; FERMANN, M. & BRÖKER, G. (2004): The European Dioxin Air Emission Inventory Project – Final Results. Chemosphere 54: 1319–1327.

REIBGER, E. & BRAUN, G. (1985): Forstliche Bioindikatoruntersuchungen in Bayern – Methodik und erste Ergebnisse 1981/82. Forstliche Forschungsberichte München 68. S. 3 f.

REISCHL, A.; REISSINGER, M.; & HUTZINGER, O. (1987): Occurrence and distribution of atmospheric organic micropollutants in conifer needles. Chemosphere 16: 2647–2652.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

RIEDERER, M.; KURBASIK, K.; STEINBRECHER, R.; & VOSS, A. (1988): Surface areas, lengths and volumes of Picea abies (L.) Karst. needles: determination, biological variability and effect of environmental factors. Trees 2: 165–172.

RISS, A.; SCHWARZ, S. & DVORAK, A. (1993): Untersuchungen im Raum Amstetten: Dioxine und Schwermetalle in Böden, Dioxine in Fichtennadeln. Interne Berichte, Bd. IB-431. Umweltbundesamt, Wien (unpubliziert).

RISS, A.; SCHWARZ, S.; BENETKA, E. & REBLER, R. (1990): Schwermetalle in Böden und Grünlandaufwuchs in der Umgebung einer Kupferhütte in Brixlegg/Tirol. VDI-Bericht 837: 209–223. VDI-Verlag, Düsseldorf.

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.

SACHS, L. (2002): Angewandte Statistik. 10. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg.

SAVORY, J. & WILLS, M. R. (1984): Arsen. In: MERIAN, E. (Hg.): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel.

SCHAUG, J.; RAMBÆK, J. P.; STEINNES, E. & HENRY, R. C. (1990): Multivariate analysis of trace element data from moss samples used to monitor atmospheric deposition. Atmos. Environ. 10: 2625–2631.

SCHMITT, U.; BÄUCKER, E. & LEHMANN, L. (1997): Zur Morphologie von Nadeln geschädigter Fichten aus dem Ost-Erzgebirge. Forstw. Cbl. 116: 381–393.

SCHRAUZER, G. N. (1984): Kobalt. In: MERIAN, E. (Hg.): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel.

SCHRÖDER, P. & DEBUS, R. (1991): Responses of spruce trees (Picea abies L. Karst) to fumigation with Halon 1211 – first results of a pilot study. In: Plants for toxicity assessment. Ed. by J.W. Gorsuch, W.R. Lower, M.A. Lewis, W. Wang, ASTM, Philadelphia.

SCHRÖDER, P.; BERKAU, C.; NATHAUS F. J.; WEIß, A. & WOLF, A. (1993): Untersuchungen zur Aufnahme anthropogen emittierter Chlorkohlenwasserstoffe und deren Entgiftung durch Fichten vom Schwerpunktstandort Kalkalpen. IFU Schriftenreihe Band 24–94, Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen.

SCHRÖDER, P.; MESSNER, B. & WEISS, P. (2000): Pflanzentoxische organische Schadstoffe und enzymatische Reaktionen in Fichten emittentenferner Waldstandorte Österreichs. Monographie, Bd. M 0097. Umweltbundesamt, Wien.

SCHUCK, H. J. (1976): Quantitative Variation der Wachsauflage und der cuticulären Kohlenwasserstoffe bei Picea abies-Nadeln. Flora 165: 303-314.

SCHWARZ, S.; DVORAK, A.; FALKNER, T.; RISS, A. & SCHICHO-SCHREIER, I. (1994): Pilotprojekt „BORIS". Einrichtung eines Bodeninformationssystems in Österreich. Bericht, Bd. BE-0017. Umweltbundesamt, Wien.

SCHWARZL, B. & WEISS, P. (1996): Analysen von Boden- und Nadelkennwerten. In: Untersuchungen von Boden und Nadeln, Zuwachs und Kronenzustand auf vier Waldstandorten in Vorarlberg. Reports, Bd. UBA-96-132 (Teil A). Umweltbundesamt, Wien.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG UND UMWELT BERLIN (2000): Die Luftqualität in Berlin im Jahr 2000. http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/luftqualitaet/de/ download/luftbericht_2000.doc.

SIMCIK, M. F.; ZHANG, H.; EISENREICH, S. J. & FRANZ, T. P. (1997): Urban contamination of the chicago/coastal lake michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS. Env. Sci. Technol. 31: 2141–2147.

SKUHRAVY, V.; CIHALIK, J.; MATERNA, J. & HUBRIK, P. (1995): Content of 16 heavy metals and other elements in spruce needles (1–4 years old) from 23 sites of the Czech Republic. Ekologia (Bratislava) 14 (3): 323–330.

SMITH, W. H. (1972): Lead and mercury burden of urban woody plants. Science 176: 1237–1239.

SMITH, W. H. (1973): Metal contamination of urban woody plants. Environ. Sci. Technol. 7(7): 631-636.

SOMMER, P.; BURGUERA, G.; WIESHAMMER, G.; STRAUSS, J.; ELLERSDORFER, G. & WENZEL, W. W. (2002): Rhizosphärenmanagement mit Mykorrhiza/Mikroben bei Phyto-extraktion von Schwermetallen mit Weiden und Pappeln. Mitt. Österr. Bodenkdl. Ges. 66.

STALTNER, H. & SONNLEITNER, M. (1991): PCB-Report. Grüne Reihe Bericht Nr. 3/91, Magistrat Linz, Amt für Umweltschutz.

STATSOFT, INC. (2002): Electronic Statistics Textbook. Tulsa, OK: StatSoft. http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html.

STEFAN, K. (1992a): Das österreichische Bioindikatornetz – Ergebnisse der Schwefel- und Nährelementuntersuchungen. VDI-Bericht 901, Bd. 1:259–73. VDI-Verlag, Düsseldorf.

STEFAN, K. (1992b): Nadelnährstoffgehalte auf österreichischen Dauerbeobachtungsflächen (Fichte) von 1968 bis 1987. Ein Beitrag zur Diskussion erhöhter Schadstoffeinträge bzw. Auswaschungseffekten. VDI-Berichte 901, Band 1: 291–312. VDI-Verlag, Düsseldorf.

STEFAN, K. (1996): Österreichisches Bioindikatornetz – Ergebnisse der Schwefelanalysen der Probennahme 1995 und Vergleich der Resultate der von 1983 bis 1995 und von 1985 bis 1995 bearbeiteten Probepunkte. Bericht BIN, S. 110/1996. Forstliche Bundesversuchsanstalt, Wien.

STEFAN, K. & FÜRST, A. (1998): Indication of S and N inputs by means of needle analyses based on the Austrian Bio-Indicator Grid. ESPR – Environ. Sci. Pollut. Res., Special Issue 1: 63–69.

STEFAN, K. & GABLER, K. (1998): Connections between climatic conditions and the nutritional status of spruce needles determined from the Austrian bio-indicator grid. Environ. Sci. Pollut. Res., Special Issue 1: 59–62.

STEFAN, K.; FÜRST, A.; HACKER, R. & BARTELS, U. (1997): Forest foliar condition in Europe – results of large-scale foliar chemistry surveys (survey 1995 and data from previous years). Forest Foliar Co-ordinating Centre, UN/ECE, EC.

STOEPPLER, M. (1984): Kadmium. In: Merian, E. (Hrsg.): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel 1984.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

STONE, E. L. (1968): Microelement nutrition of forest trees: A review. In: Forest Fertilization – Theory and Practice.Tennessee Valley Authority, National Fertilizer Development Center, Muscle Shoals, Alabama. pp. 132–175.

TEBAAY, R. H.; WELP, G. & BRÜMMER, G. W. (1993): Gehalte an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden., Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 156: 1–10.

TEGISCHER, K.; TAUSZ, M.; WIESER, G. & GRILL, D. (2002): Tree- and needle-age-dependent variations in antioxidants and photoprotective pigments in Norway spruce needles at the alpine timberline. Tree Physiol. 22: 591–596.

THOMAS, G. O.; SMITH, K. E. C; SWEETMAN, A. J. & JONES, K. C. (1998): Further studies of the air_pasture transfer of polychlorinated biphenyls. Environ. Pollut. 102: 119–128.

TICHY, J. (1996): Impact of atmospheric deposition on the status of planted Norway spruce stands: A comparative study between sites in southern Sweden and the northeastern Czech Republic. Environ. Pollut. 93 (3), 302–312.

TREMOLADA, P.; BURNETT, V.; CALAMARI, D. & K. JONES, C. (1996): A study of the spatial distribution of PCBs in the UK Atmosphere using pine needles. Chemosphere 32: 2189–2203.

TRIMBACHER, C. & DITRICH, H. (1989): Epicuticuläre Wachsstrukturen von Fichtennadeln als Indikatoren für Langzeit-Immissionsbelastungen. Interne Berichte, Bd. IB-0184. Umweltbundesamt, Wien (unpubliziert).

TRIMBACHER, C. & WEISS, P. (1997): Wachsqualität, Nähr- und Schadstoffkonzentrationen von Fichtennadeln. Monographien, Bd. M-090. Umweltbundesamt, Wien.

TRIMBACHER, C. & WEISS, P. (1999): Needle surface characteristics and element contents of Norway spruce in relation to the distance of emission sources. Environ. Pollut. 1(105): 111–119.

TRIMBACHER, C. & WEISS, P. (2000): Nadeloberflächenparameter und Elementgehalte von Fichtennadeln ausgewählter Industriestandorte – Gesamtergebnisse 1997. Berichte, Bd. BE-0174. Umweltbundesamt, Wien.

TRIMBACHER, C. & WEISS, P. (2004): Norway spruce: a novel method using surface characteristics and heavy metal concentrations of needles for a large-scale monitoring survey in Austria. Water, Air, Soil Pollut. (in press).

TRIMBACHER, C.; ECKMÜLLNER, O. & WEISS, P. (1995): Die Wachsqualität von Fichtennadeln österreichischer Hintergrundstandorte. Monographien, Bd. M-057. Umweltbundesamt, Wien.

TYSKLIND, M.; FÄNGMARK, I.; MARKLUND, S.; LINDSKOG, A.; TANING, L. & RAPPE, C. (1993): Atmospheric transport and transformation of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. Environ. Sci. Technol. 27: 2190–2197.

UMLAUF, G.; HAUK, H. & REISSINGER, M. (1994): Deposition of semivolatile organic compounds to spruce needles – II. Experimental evaluation of the relative importance of different pathways. Environ. Sci. Pollut. Res. 1: 209–222.

UMWELTBUNDESAMT (1992): Bericht über die Umweltsituation an ausgewählten langjährigen Industriestandorten. Umweltbundesamt, Wien.

UMWELTBUNDESAMT (1993): Dritter Umweltkontrollbericht (Teil B: Umweltkontrolle und Bestandsaufnahmen). Umweltbundesamt, Wien.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

UMWELTBUNDESAMT (2004): Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten. Monographien, Bd. M-168. Umweltbundesamt, Wien.

VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L.; BOSVELD, A. T. C.; BRUNSTROM, B.; COOK, P.; FEELEY, M.; GIESY, J. P.; HANBERG, A.; HASEGAWA, R.; KENNEDY, S. W.; KUBIAK, T.; LARSEN, J. C.; VAN LEEUWEN, F. X.; LIEM, A. K.; NOLT, C.; PETERSON, R. E.; POELLINGER, L.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TILLITT, D.; TYSKLIND, M.; YOUNES, M.; WAERN, F. & ZACHAREWSKI, T. (1998): Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ. Health Persp. 12: 775–792.

VAN DEN BURG, J. (1985): Foliar analysis for determinatin of tree nutrient status – a compilation of literature data. "De Dorschkamp" Institute for Forestry and Urban Ecology, Rapport Nr. 414, Wageningen.

VAN DEN BURG, J. (1990): Foliar analysis for determinatin of tree nutrient status – a compilation of literature data, 2. Literature 1985–1989. Rapport Nr. 591, Wageningen.

VDLUFA – Verein deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (1985): Rahmenkonzept für die Routineanalytik von Polychlorierten Biphenylen (PCB). VDLUFA-Schriftenreihe (12).

VOESTALPINE STAHL GMBH (2001): Umwelterklärung 2001, Linz.

VOGEL, W.; KIENZL, K. & RISS, A. (1991): Die Treibacher Chemischen Werke – Wirkungen auf die Umwelt. Monographien, Bd. M-026. Umweltbundesamt, Wien.

WAGNER, G. (1987): Entwicklung einer Methode zur großräumigen Überwachung der Umweltkontamination mittels standardisierter Pappelblattproben von Pyramidenpappeln (Populus nigra „Italica") am Beispiel von Blei, Kadmium und Zink. In: STOEPPLER, M. & DÜRBECK, H.W. (Hg.): Beiträge zur Umweltprobenbank Nr. 5. Jül-Spez-412, Kernforschungsanlage Jülich.

WALLACE, J.C. & HITES, R. A. (1996): Diurnal variations in atmospheric concentrations of Polychlorinated Biphenyls and Endosulfan: implications for sampling protocols. Environ. Sci. Technol. 30: 444–446.

WECKWERTH, G. (2001): Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). Atmos. Environ. (35) 32: 5525-5536.

WEISS, P. (2000): Vegetation/soil distribution of semivolatile organic compounds in relation to their physico-chemical properties. Environ. Sci. Technol. 34: 1707–1714.

WEISS, P. & TRIMBACHER, C. (1998): Nadeloberflächenparameter und Elementgehalte von Fichtennadeln ausgewählter Industriestandorte. Gesamtergebnisse 1996. Reports, Bd. R-154. Umweltbundesamt, Wien.

WEISS, P. (1998): Persistente organische Schadstoffe in Hintergrund-Waldgebieten Österreichs. Monographien, Bd. M-097. Umweltbundesamt, Wien.

WEISS, P. (1999): Elementgehalte von Fichtennadeln, Pappel- und Ahornblättern. Berichte, Bd. BE-143. Umweltbundesamt, Wien.

WEISS, P. (2000): Nitrophenole, leicht flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe und Trichloressigsäure in Fichtennadeln. In: Umweltbundesamt (Hg.): Pflanzentoxische organische Schadstoffe und enzymatische Reaktionen in Fichten emittentenferner Waldstandorte Österreichs. Monographien, Bd. M-123 (Teil 1): 1–69. Umweltbundesamt, Wien.

WEISS, P. (2001): Organische Schadstoffe an entlegenen Waldstandorten Sloweniens und Kärntens. Berichte, Bd. BE-195. Umweltbundesamt, Wien.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

WEISS, P. LORBEER, G; & SCHARF, S. (2000): Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites. Chemosphere 40: 1159–1172.

WEISS, P.; MAY, R. & SCHRÖDER, P. (2001): Nitrophenole, halogenierte Kohlenwasserstoffe und enzymatische Reaktionen in Fichtennadeln emittentennaher Standorte Österreichs. Monographien, Bd. M-151. Umweltbundesamt, Wien.

WEISS, P., OFFENTHALER, I.; ÖHLINGER, R. & WIMMER, J. (2003): Higher plants as accumulative bioindicators. In: MARKERT, B.A.; BREURE, A.M.; ZECHMEISTER, H. G. (Hg.): Bioindicators and Biomonitors – principles, concepts and applications. Elsevier, Amsterdam. pp. 465–500.

WEISS, P.; RISS A. & TRIMBACHER, C. (1992): Schadstoffe im Raum Linz. Monographien, Bd. M-020. Umweltbundesamt, Wien.

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: 2223–2236.

WENZEL, K.-D.; WEISSFLOG, L.; MANZ, M.; HUBERT, A. & SCHÜÜRMANN, G. (2000): Differences in time-dependent accumulation of hydrophobic xenobiotics in pine needles. Fresenius Envir. Bull. 9: 47–55.

WENZEL, K.-D.; WEISSFLOG, L.; PALADINI, E.; GANTUZ, M.; GUERREIRO, P.; PULIAFITO, C. & SCHÜÜRMANN, G. (1997): Immission patterns of airborne pollutants in Argentina and Germany. II. Biomonitoring of organochlorine compounds and polycyclic aromatics. Chemosphere 34: 2505–2518.

WIESENBERGER, H. (2002): State-of-the-Art for the production of fertilizers with regard to the IPPC-directive. Monographien, Bd. M-105. Umweltbundesamt, Wien.

WILD, S. R. & JONES, K. C. (1995): Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. Environ. Pollut. 88: 91–108.

WILD, E.; DENT, J.; THOMAS, G. O. & JONES, K. C. (2005): Real-Time Visualization and Quantification of PAH Photodegradation on and within Plant Leaves. Environmental Science and Technology 39: 268–273.

WIMMER, J. (1974): Quecksilber in der Umwelt. Bodenkultur 25: 272–290.

WIMMER, J. (1994): Stadtgemeinde Steyregg, Immissionserhebungen der Bundesanstalt für Agrarbiologie Linz 1992–1993; Veterinärmedizinisch-toxikologische Beurteilung durch die veterinärmedizinische Universität Wien. Mitteilung des oberösterreichischen Umweltanwaltes, Oberösterreichische Umweltanwaltschaft, Linz.

WIMMER, J. (2000): Biomonitoring – Belastungsabklärung Steyregg. In: Oberösterreichische Umweltanwaltschaft (Hg.): Tätigkeitsbericht der Oö. Umweltanwaltschaft für die Jahre 1996–1998. Linz.

WINIWARTER, W. & SCHNEIDER, M. (1995): Abschätzung der Schwermetallemissionen in Österreich. Reports, Bd. R-0095/108. Umweltbundesamt, Wien.

WOLF, A. (1993): GST activity and isozymes in healthy and damaged spruce trees. In: SCHRÖDER, P.; FRANK, H. & B. RETHER (Hrsg.): Proceedings of the 2nd IMTOX-workshop on “Volatile Organic Pollutants: Levels, Fate and Ecotoxicological Impacts”, IFU Schriftenreihe, Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung. Wissenschafts-Verlag Dr. Wigbert Maraun, Frankfurt/Main.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

WONG, F.; HARNER, T.; LIU, Q.-T. & DIAMOND, M. L. (2004): Using experimental and forest soils to investigate the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along an urban-rural gradient. Environ. Pollut. 129: 387–398.

WYTTENBACH, A. ;TOBLER, L. & BAJO, S. (1991): Elementgehalte in Fichtennadeln im Raum Winterthur und deren örtliche und zeitliche Veränderung. In: STARK, M. (Hg.): Luftschadstoffe und Wald. VDF, Zürich.

XIAO, Z.; SOMMAR, J.; LINDQVIST, O. & GIOULEKA, E. (1998): Atmospheric mercury deposition to grass in southern Sweden. Sci. Total Environ. 213: 58–94

ZABALLA ROMERO, M.; STABENTHEINER, E.; KOSMUS, W.; LAZAR, R. & GRILL, D. (2003): Air pollution by dust deposition in the city of Cochabamba, Bolivia. A comparison between Bergerhoff and passive biomonitoring methods. In: KLUMPP, A.; ANSEL, W. & KLUMPP, G. (Eds.): Urban air pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier, Göttingen 2004. (ISBN 3-89873-078-0)

ZESSNER, M.; KAAS, T.; FLECKSEDER, H. & BRUNNER, P. H. (1992): Stickstoff-Haushalt des Landes Oberösterreich. Bericht d. Institutes für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität, Wien.

ZETZSCH, C. & BECKER, K. H. (1989): Das luftchemische Verhalten von flüchtigen Organohalogenverbindungen. VDI-Berichte 745. VDI-Verlag, Düsseldorf. S. 97–128.

ZÖTTL, H. W. (1985): Schwermetalle im Stoffumsatz von Waldökosystemen. Bielefelder Ökol. Beitr. 1: 31–49. Universität Bielefeld. (ISSN 0178–0697).

ZVACEK, L. (1988): Mikronährstoffe und toxische Metalle an Waldstandorten. Universität Wien, Dissertation.

Rechtsnormen und Richtlinien

Änderung des Immissionsschutzgesetzes-Luft und Aufhebung des Smogalarmgesetzes (BGBl. I/62).

Belastete Gebiete (Luft) zum Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz (BGBl. II Nr. 206/2002): 206. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft.

Futtermittelverordnung (BGBl. II Nr. 93/2000): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, mit der Bestimmungen zur Durchführung des Futtermittelgesetzes 1999 erlassen werden.

Verordnung über ein Verbot von 1,1,1–Trichlorethan und Tetrachlorkohlenstoff (BGBl. Nr. 776/1992): Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie.

Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen (BGBl. Nr. 199/1984): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

ANHANG

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1 KORRELATIONSTABELLEN

1.1 Korrelationen zwischen Nährelementen und Schwermetallen

Tabelle 67: Korrelationsmatrix der Elementgehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	N	P	S	Ca	K	Mg	Fe	Mn	Cl	Cu	Cr	Ni	Co	Cd	Ba	V	Hg	Pb	Zn	As	Sb	F
N		.323	**.716**	.055	.278	.051	–.071	.239	.136	.301	–.198	.209	.247	.332	.146	–.138	.246	–.085	.055	.082	–.099	–.012
P	.323		.302	.079	.474	.218	.048	–.177	.088	.300	.051	–.141	–.263	–.187	.248	.028	.055	.004	.132	–.096	.154	–.236
S	**.716**	.302		–.105	.318	.050	–.032	.400	.281	.328	–.272	.263	.405	.415	.025	–.226	.343	–.056	.117	.041	–.059	.022
Ca	.055	.079	–.105		–.084	.125	.058	–.329	–.196	.061	.242	–.360	–.347	–.260	**.648**	.183	–.119	.035	.300	.050	.168	.039
K	.278	.474	.318	–.084		–.070	–.118	.147	.162	.147	–.241	.145	.136	.174	.080	–.229	.084	–.207	.130	–.230	–.146	–.058
Mg	.051	.218	.050	.125	–.070		.115	–.253	.223	–.021	.225	–.167	–.219	–.295	–.066	.153	–.179	.069	.017	.146	.192	–.237
Fe	–.071	.048	–.032	.058	–.118	.115		–.176	.198	.125	**.656**	–.198	–.186	–.182	–.076	**.766**	.272	**.829**	–.070	.518	**.606**	.470
Mn	.239	–.177	.400	–.329	.147	–.253	–.176		.015	.029	–.455	**.628**	**.849**	**.814**	–.187	–.329	.330	–.113	.169	–.121	–.368	.144
Cl	.136	.088	.281	–.196	.162	.223	.198	.015		.122	.034	.038	.090	.042	–.286	.083	.047	.141	–.261	.197	.272	.113
Cu	.301	.300	.328	.061	.147	–.021	.125	.029	.122		.195	–.008	.029	.046	.115	.224	.310	.195	.286	.242	.263	–.135
Cr	–.198	.051	–.272	.242	–.241	.225	**.656**	–.455	.034	.195		–.422	–.483	–.506	.116	**.938**	–.042	**.690**	.096	.586	**.635**	.154
Ni	.209	–.141	.263	–.360	.145	–.167	–.198	**.628**	.038	–.008	–.422		**.676**	**.676**	–.230	–.326	.158	–.157	.026	–.120	–.318	–.051
Co	.247	–.263	.405	–.347	.136	–.219	–.186	**.849**	.090	.029	–.483	**.676**		**.866**	–.249	–.364	.313	–.161	.125	–.008	–.357	.144
Cd	.332	–.187	.415	–.260	.174	–.295	–.182	**.814**	.042	.046	–.506	**.676**	**.866**		–.094	–.383	.344	–.148	.188	–.067	–.324	.146
Ba	.146	.248	.025	**.648**	.080	–.066	–.076	–.187	–.286	.115	.116	–.230	–.249	–.094		.070	–.041	.003	.517	–.101	.118	.116
V	–.138	.028	–.226	.183	–.229	.153	**.766**	–.329	.083	.224	**.938**	–.326	–.364	–.383	.070		.089	**.791**	.081	**.620**	**.645**	.334
Hg	.246	.055	.343	–.119	.084	–.179	.272	.330	.047	.310	–.042	.158	.313	.344	–.041	.089		.280	.187	.133	–.075	.232
Pb	–.085	.004	–.056	.035	–.207	.069	**.829**	–.113	.141	.195	**.690**	–.157	–.161	–.148	.003	**.791**	.280		.009	.565	**.736**	.376
Zn	.055	.132	.117	.300	.130	.017	–.070	.169	–.261	.286	.096	.026	.125	.188	.517	.081	.187	.009		.098	–.066	–.033
As	.082	–.096	.041	.050	–.230	.146	.518	–.121	.197	.242	.586	–.120	–.008	–.067	–.101	**.620**	.133	.565	.098		.427	.176
Sb	–.099	.154	–.059	.168	–.146	.192	**.606**	–.368	.272	.263	**.635**	–.318	–.357	–.324	.118	**.645**	–.075	**.736**	–.066	.427		.114
F	–.012	–.236	.022	.039	–.058	–.237	.470	.144	.113	–.135	.154	–.051	.144	.146	.116	.334	.232	.376	–.033	.176	.114	

Angegeben ist der Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 117 bzw. 68 (Fluorwerte), Korrelationskoeffizienten mit einem Betrag > 0.6 sind fett hervorgehoben.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 68: Korrelationsmatrix der Elementgehalte 1½-jähriger Fichtennadeln.

	N	P	S	Ca	K	Mg	Fe	Mn	Cl	Cu	Cr	Ni	Co	Cd	Ba	V	Hg	Pb	Zn	As	Sb
N		.168	.518	.033	.172	–.059	–.195	.235	.078	.199	–.096	.126	.167	.226	.098	–.059	.157	–.207	–.152	–.166	–.248
P	.168		.304	.148	.517	.149	.061	–.141	–.043	.276	.027	–.139	–.257	–.223	.285	.155	.042	.041	.229	.005	.121
S	.518	.304		–.095	.233	–.025	–.124	.337	.184	.056	–.115	.244	.376	.345	.010	.034	.315	–.133	–.004	–.138	–.248
Ca	.033	.148	–.095		–.047	.364	.201	–.378	–.135	.347	.170	–.331	–.442	–.360	**.738**	.127	–.090	.235	.411	.184	.301
K	.172	.517	.233	–.047		–.229	–.096	.064	.113	–.026	.000	.031	.059	.006	.138	.100	–.011	–.114	.112	–.164	–.086
Mg	–.059	.149	–.025	.364	–.229		.253	–.347	.231	.328	.204	–.189	–.365	–.386	.089	.159	–.130	.175	–.025	.238	.429
Fe	–.195	.061	–.124	.201	–.096	.253		–.249	.190	.454	.573	–.142	–.147	–.113	.047	.679	.156	**.909**	.176	**.842**	.701
Mn	.235	–.141	.337	–.378	.064	–.347	–.249		.022	–.319	–.219	.490	**.849**	**.830**	–.144	–.082	.211	–.193	.061	–.267	–.462
Cl	.078	–.043	.184	–.135	.113	.231	.190	.022		.225	.211	.082	.124	.079	–.248	.320	.000	.176	–.279	.278	.360
Cu	.199	.276	.056	.347	–.026	.328	.454	–.319	.225		.231	–.057	–.285	–.185	.235	.285	.076	.444	.280	.571	.532
Cr	–.096	.027	–.115	.170	.000	.204	.573	–.219	.211	.231		–.235	–.061	–.107	.111	**.759**	–.395	.476	–.047	.453	.564
Ni	.126	–.139	.244	–.331	.031	–.189	–.142	.490	.082	–.057	–.235		.565	.519	–.158	–.141	.119	–.100	–.015	–.042	–.211
Co	.167	–.257	.376	–.442	.059	–.365	–.147	**.849**	.124	–.285	–.061	.565		**.896**	–.226	.049	.207	–.127	.024	–.145	–.404
Cd	.226	–.223	.345	–.360	.006	–.386	–.113	**.830**	.079	–.185	–.107	.519	**.896**		–.090	.023	.333	–.055	.162	–.125	–.375
Ba	.098	.285	.010	**.738**	.138	.089	.047	–.144	–.248	.235	.111	–.158	–.226	–.090		.085	–.005	.095	.502	–.032	.140
V	–.059	.155	.034	.127	.100	.159	.679	–.082	.320	.285	**.759**	–.141	.049	.023	.085		.005	.585	.119	.570	.556
Hg	.157	.042	.315	–.090	–.011	–.130	.156	.211	.000	.076	–.395	.119	.207	.333	–.005	.005		.180	.186	.027	–.165
Pb	–.207	.041	–.133	.235	–.114	.175	**.909**	–.193	.176	.444	.476	–.100	–.127	–.055	.095	.585	.180		.232	**.848**	**.715**
Zn	–.152	.229	–.004	.411	.112	–.025	.176	.061	–.279	.280	–.047	–.015	.024	.162	.502	.119	.186	.232		.147	.091
As	–.166	.005	–.138	.184	–.164	.238	**.842**	–.267	.278	.571	.453	–.042	–.145	–.125	–.032	.570	.027	**.848**	.147		**.722**
Sb	–.248	.121	–.248	.301	–.086	.429	.701	–.462	.360	.532	.564	–.211	–.404	–.375	.140	.556	–.165	**.715**	.091	**.722**	

Angegeben ist der Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 117, Korrelationskoeffizienten mit einem Betrag > 0.6 sind fett hervorgehoben.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 69: Korrelationsmatrix der Elementgehalte von Pappelblättern.

	N	P	S	Ca	K	Mg	Fe	Mn	Cl	Cu	Cr	Ni	Co	Cd	Ba	V	Hg	Pb	Zn	As	Sb	F
N		.308	.296	–.166	.282	–.036	.057	–.042	.192	.547	.186	.238	–.241	–.043	–.087	.150	.053	.159	.218	.041	–.096	.072
P	.308		.056	–.188	.298	–.127	.041	.038	.034	.127	.059	.082	–.170	–.009	–.126	.001	.031	.057	.102	.013	–.148	.221
S	.296	.056		.018	.276	–.019	–.113	–.117	–.114	.535	–.206	.427	.246	.188	.074	–.166	.058	–.099	–.028	.121	–.365	.466
Ca	–.166	–.188	.018		–.395	.551	–.039	.375	.146	.080	–.187	–.057	.468	.513	.588	.005	.086	–.026	.007	.247	.113	.260
K	.282	.298	.276	–.395		–.361	–.015	–.332	–.107	.290	–.147	.284	–.282	–.034	–.024	–.270	.116	.037	.159	–.138	–.347	.182
Mg	–.036	–.127	–.019	.551	–.361		.319	**.643**	.325	.067	.219	–.040	.220	.318	.346	.360	.231	.282	.172	.236	.317	.377
Fe	.057	.041	–.113	–.039	–.015	.319		.453	.374	–.008	.444	.022	–.295	–.008	.119	.541	**.784**	**.902**	.337	.178	.438	.387
Mn	–.042	.038	–.117	.375	–.332	**.643**	.453		.416	.028	.349	–.095	.290	.259	.219	.399	.289	.423	.216	.269	.334	.399
Cl	.192	.034	–.114	.146	–.107	.325	.374	.416		–.071	.510	–.154	–.086	–.030	.109	.498	.137	.411	.215	.477	.426	.044
Cu	.547	.127	.535	.080	.290	.067	–.008	.028	–.071		–.018	.581	.063	.341	.221	–.079	.124	.036	.327	.013	–.351	.233
Cr	.186	.059	–.206	–.187	–.147	.219	.444	.349	.510	–.018		–.051	–.299	–.155	–.207	**.845**	.068	.427	.321	.179	.428	–.111
Ni	.238	.082	.427	–.057	.284	–.040	.022	–.095	–.154	.581	–.051		.045	.355	.241	–.109	.121	.038	.124	–.091	–.300	.103
Co	–.241	–.170	.246	.468	–.282	.220	–.295	.290	–.086	.063	–.299	.045		.432	.184	–.200	–.158	–.305	–.324	.149	–.138	.143
Cd	–.043	–.009	.188	.513	–.034	.318	–.008	.259	–.030	.341	–.155	.355	.432		.573	–.124	.088	.034	.217	.199	–.095	.332
Ba	–.087	–.126	.074	.588	–.024	.346	.119	.219	.109	.221	–.207	.241	.184	.573		–.127	.209	.136	.127	.222	–.006	.115
V	.150	.001	–.166	.005	–.270	.360	.541	.399	.498	–.079	**.845**	–.109	–.200	–.124	–.127		.211	.532	.263	.268	.537	.169
Hg	.053	.031	.058	.086	.116	.231	**.784**	.289	.137	.124	.068	.121	–.158	.088	.209	.211		**.762**	.288	–.025	.150	.518
Pb	.159	.057	–.099	–.026	.037	.282	**.902**	.423	.411	.036	.427	.038	–.305	.034	.136	.532	**.762**		.443	.246	.447	.266
Zn	.218	.102	–.028	.007	.159	.172	.337	.216	.215	.327	.321	.124	–.324	.217	.127	.263	.288	.443		.162	.102	.148
As	.041	.013	.121	.247	–.138	.236	.178	.269	.477	.013	.179	–.091	.149	.199	.222	.268	–.025	.246	.162		.274	–.015
Sb	–.096	–.148	–.365	.113	–.347	.317	.438	.334	.426	–.351	.428	–.300	–.138	–.095	–.006	.537	.150	.447	.102	.274		–.089
F	.072	.221	.466	.260	.182	.377	.387	.399	.044	.233	–.111	.103	.143	.332	.115	.169	.518	.266	.148	–.015	–.089	

Angegeben ist der Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 104 bzw. 33 (Fluorwerte), Korrelationskoeffizienten mit einem Betrag > 0.6 sind fett hervorgehoben.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.2 Korrelationen zwischen den Gehalten organischer Schadstoffe

1.2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Tabelle 70: Signifikante Korrelationen zwischen den PAK-Gehalten ½-jähriger Fichtennadeln.

	ANY [a]	FLU	PHEN [a]	ANT [a]	FLA [a]	PYR	BAA	CHRYS [a]	BEP	BBF	BKF [a]	BAP [a]	BGHIP [a]	IND [a]	COR	ΣEPA-PAK [a]
ANY [a]						.730					.499	.613	.512	.544		.602
FLU				.735		.632										.512
PHEN [a]				.658	.831											
ANT [a]		.735	.658		.681	.760	.537		.499		.529					.790
FLA			.831	.681			.525	.686		.701						.723
PYR	.730	.632		.760			.598				.529	.566				.850
BAA				.537	.525	.598		.752	.571	.642	.743	.694	.708	.652		.701
CHRYS [a]					.686		.752		.522	.951	.844	.684	.658	.747	.560	.714
BEP				.499			.571	.522			.561		.668	.681	.590	
BBF					.701		.642	.951			.824	.674	.596	.721	.575	.630
BKF [a]	.499			.529		.529	.743	.844	.561	.824		.910	.852	.900		.847
BAP [a]	.613					.566	.694	.684		.674	.910		.810	.905		.732
BGHIP [a]	.512						.708	.658	.668	.596	.852	.810		.880		.652
IND [a]	.544						.652	.747	.681	.721	.900	.905	.880		.516	.631
COR								.560	.590	.575				.516		
Σ EPA-PAK [a]	.602			.790	.723	.850	.701	.714		.630	.847	.732	.652	.631		

a…Daten dekadisch logarithmiert; alle Korrelationen sind mindestens auf dem 0.05-Niveau signifikant. Bis auf FLU, PYR, BAA, BEP, BBF und COR waren alle Variablen durch ^{10}log-Transformation in Normalverteilung überführbar. Angegeben ist $r_{Pearson,}$ bei nicht nomalverteilten Korrelanden $r_{Spearman}$.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 71: Signifikante Korrelationen zwischen den PAK-Gehalten 1½-jähriger Fichtennadeln.

	FLU	PHEN	ANT	FLA [a]	PYR [a]	CHRYS	BBF [a]	BKF [a]	BAP [a]	IND	Σ EPA-PAK [a]
FLU		.697	.794								
PHEN	.697										.697
ANT	.794										
FLA [a]					.861	.733					.760
PYR [a]				.861		.806		.648			
CHRYS				.733	.806		.709	.794		.855	
BBF [a]						.709		.961	.810	.682	
BKF [a]					.648	.794	.961		.637	.773	
BAP [a]							.810	.637			
IND						.855	.682	.773			
Σ EPA-PAK		.697		.760							

a…Daten dekadisch logarithmiert; alle Korrelationen sind mindestens auf dem 0.05-Niveau signifikant. Bis auf FLU, PHEN, ANT, CHRYS und IND waren alle Variablen durch 10log-Transformation in Normalverteilung überführbar. Angegeben ist $r_{Pearson}$, bei nicht nomalverteilten Korrelanden $r_{Spearman}$.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Tabelle 72: Korrelationsmatrix der PCB-Gehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	PCB 6						PCB-TE											
	28	**52**	**101**	**138**	**153**	**180**	**77**	**81**	**105**	**114**	**118**	**123**	**126**	**156**	**157**	**167**	**169**	**189**
28		**.615***	.424	**.786****	**.712****	**.689****	.160	.102	.136	.187	.206	.211	.462	.429	.365	.577*	.191	.277
52	**.615***		.249	.579*	.432	.586*	.128	.076	.270	.290	.320	.193	.225	.312	.183	.307	–.143	.010
101	.424	.249		.603*	.589*	.470	.094	.161	–.123	–.082	–.096	.027	.552*	.440	.276	.629*	.535*	.414
138	**.786****	.579*	.603*		**.904****	**.921****	–.005	–.017	–.073	–.028	–.012	.013	**.863****	**.698****	.534*	**.855****	.526*	**.650****
153	**.712****	.432	.589*	**.904****		**.797****	.130	.091	.090	.133	.153	.190	**.857****	**.798****	**.689****	**.889****	.467	**.659****
180	.689**	.586*	.470	**.921****	**.797****		–.110	–.120	–.157	–.127	–.103	–.100	**.804****	**.586***	.474	**.766****	.475	.604*
77	.160	.128	.094	–.005	.130	–.110		**.986****	**.878****	**.921****	**.889****	**.821****	.377	**.633****	**.802****	**.640****	.145	.128
81	.102	.076	.161	–.017	.091	–.120	**.986****		**.799****	**.855****	**.813****	**.721****	.415	**.674****	**.833****	**.686****	.214	.198
105	.136	.270	–.123	–.073	.090	–.157	**.878****	**.799****		**.992****	**.994****	**.958****	.133	.413	.577*	.359	–.144	–.158
114	.187	.290	–.082	–.028	.133	–.127	**.921****	**.855****	**.992****		**.995****	**.941****	.204	.497	**.651****	.451	–.079	–.074
118	.206	.320	–.096	–.012	.153	–.103	**.889****	**.813****	**.994****	**.995****		**.954****	.188	.461	.604*	.418	–.111	–.094
123	.211	.193	.027	.013	.190	–.100	**.821****	**.721****	**.958****	**.941****	**.954****		.170	.335	.482	.325	–.080	–.152
126	.462	.225	.552*	**.863****	**.857****	**.804****	.377	.415	.133	.204	.188	.170		**.782****	**.667****	**.876****	**.687****	**.834****
156	.429	.312	.440	**.698****	**.798****	.586*	**.633****	**.674****	.413	.497	.461	.335	**.782****		**.932****	**.954****	.543*	**.774****
157	.365	.183	.276	.534*	**.689****	.474	**.802****	**.833****	.577*	**.651****	.604*	.482	**.667****	**.932****		**.890****	.383	.578*
167	.577*	.307	.629*	**.855****	**.889****	**.766****	**.640****	**.686****	.359	.451	.418	.325	**.876****	**.954****	**.890****		**.638****	**.802****
169	.191	–.143	.535*	.526*	.467	.475	.145	.214	–.144	–.079	–.111	–.080	**.687****	.543*	.383	**.638****		**.773****
189	.277	.010	.414	**.650****	**.659****	.604*	.128	.198	–.158	–.074	–.094	–.152	**.834****	**.774****	.578*	**.802****	**.773****	

*Korrelationskoeffizient nach Pearson (n = 15), * bzw. **…Korrelation ist auf dem .05- bzw. .01-Niveau signifikant.*

Die Standorte 190 und 119 wurden wegen extremer PCB-Gehalte nicht in die Korrelation einbezogen. PCB Nr. 180 hat bei mehr als 50 % der Fälle konstanten Wert (halbe Bestimmungsgrenze)

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 73: Korrelationsmatrix der PCB-Gehalte 1½-jähriger Fichtennadeln.

	PCB 6						PCB-TE											
	28	**52**	**101**	**138**	**153**	**180**	**77**	**81**	**105**	**114**	**118**	**123**	**126**	**156**	**157**	**167**	**169**	**189**
28		**.965****	–.195	–.470	–.503	–.431	**.966****	**.946****	**.925****	**.949****	**.861****	.139	–.386	–.420	–.078	–.530	.559	**–.693***
52	**.965****		–.007	–.319	–.353	–.263	**.884****	**.838****	**.845****	**.853****	**.817****	.221	–.359	–.304	–.001	–.400	.447	–.573
101	–.195	–.007		**.901****	**.876****	**.934****	–.395	–.426	–.228	–.409	–.029	.064	.421	**.720***	.582	**.767***	–.166	.561
138	–.470	–.319	**.901****		**.988****	**.991****	–.605	–.612	–.409	–.616	–.163	–.064	.575	**.862****	**.708***	**.873****	–.207	**.703***
153	–.503	–.353	**.876****	**.988****		**.983****	–.623	–.639	–.452	–.653	–.220	–.128	.499	**.825****	**.667***	**.823****	–.284	**.673***
180	–.431	–.263	**.934****	**.991****	**.983****		–.583	–.593	–.403	–.595	–.149	.008	.533	**.858****	**.684***	**.875****	–.234	**.689***
77	**.966****	**.884****	–.395	–.605	–.623	–.583		**.985****	**.944****	**.965****	**.832****	.067	–.455	–.496	–.116	–.648	.531	**–.728***
81	**.946****	**.838****	–.426	–.612	–.639	–.593	**.985****		**.950****	**.984****	**.860****	.081	–.364	–.468	–.097	–.605	.630	**–.726***
105	**.925****	**.845****	–.228	–.409	–.452	–.403	**.944****	**.950****		**.941****	**.899****	–.024	–.171	–.279	.157	–.424	**.680***	–.533
114	**.949****	**.853****	–.409	–.616	–.653	–.595	**.965****	**.984****	**.941****		**.833****	.060	–.277	–.499	–.118	–.584	**.708***	**–.717***
118	**.861****	**.817****	–.029	–.163	–.220	–.149	**.832****	**.860****	**.899****	**.833****		.221	–.072	.007	.331	–.170	.660	–.441
123	.139	.221	.064	–.064	–.128	.008	.067	.081	–.024	.060	.221		–.143	.240	–.021	.208	–.181	.105
126	–.386	–.359	.421	.575	.499	.533	–.455	–.364	–.171	–.277	–.072	–.143		.632	.646	**.772***	.407	.653
156	–.420	–.304	**.720***	**.862****	**.825****	**.858****	–.496	–.468	–.279	–.499	.007	.240	.632		**.857****	**.939****	–.153	**.816****
157	–.078	–.001	.582	**.708***	**.667***	**.684***	–.116	–.097	.157	–.118	.331	–.021	.646	**.857****		**.732***	.182	.627
167	–.530	–.400	**.767***	**.873****	**.823****	**.875****	–.648	–.605	–.424	–.584	–.170	.208	**.772***	**.939****	.732*		–.105	**.864****
169	.559	.447	–.166	–.207	–.284	–.234	.531	.630	**.680***	**.708***	.660	–.181	.407	–.153	.182	–.105		–.370
189	**–.693***	–.573	.561	**.703***	**.673***	**.689***	**–.728***	**–.726***	–.533	**–.717***	–.441	.105	.653	**.816****	.627	**.864****	–.370	

*Korrelationskoeffizient nach Pearson (n = 9), * bzw **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.2.3 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

Tabelle 74: Korrelatiosmatrix der PCDD/F-Konzentrationen ½-jähriger Fichtennadeln.

	TCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD	TCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF	OCDF
TCDD		.325	.509*	.177	.241	.416	.406	.289	.174	.128
PeCDD	.325		.509*	.353	.309	.134	.222	.148	.084	–.086
HxCDD	.509*	.509*		**.736****	**.636****	.270	.456	.461	**.637****	.373
HpCDD	.177	.353	**.736****		**.963****	.114	.432	.477	.600*	**.623****
OCDD	.241	.309	**.636****	**.963****		.228	.508*	.528*	.563*	**.679****
TCDF	.416	.134	.270	.114	.228		**.889****	**.790****	.483*	.296
PeCDF	.406	.222	.456	.432	.508*	**.889****		**.950****	.589*	.529*
HxCDF	.289	.148	.461	.477	.528*	**.790****	**.950****		**.664****	.602*
HpCDF	.174	.084	**.637****	.600*	.563*	.483*	.589*	**.664****		**.702****
OCDF	.128	–.086	.373	**.623****	**.679****	.296	.529*	.602*	**.702****	
∑PCDD/F	.418	.166	.520*	.584*	**.660****	**.771****	**.951****	**.952****	.584*	.598*
$TE_{Säuger}$	.476	.418	**.716****	**.704****	**.720****	**.674****	**.848****	**.802****	**.695****	.603*
$TE_{Vögel}$	.418	.411	**.669****	**.666****	**.669****	.597*	**.733****	**.658****	**.732****	**.647****

*Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 17; * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01 Niveau signifikant (zweiseitig).*

Tabelle 75: Korrelationsmatrix der PCDD/F-Konzentrationen 1½-jähriger Fichtennadeln.

	TCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD	TCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF	OCDF
TCDD		**.655***	**.691***	**.927****	.345	**.645***	**.855****	.427	.164	–.173
PeCDD	**.655***		.291	.482	.527	.482	**.809****	**.782****	**.645***	.173
HxCDD	**.691***	.291		**.836****	–.082	.555	**.636***	.327	–.009	–.300
HpCDD	**.927****	.482	**.836****		.355	**.682***	**.809****	.318	.100	–.191
OCDD	.345	.527	–.082	.355		.500	.518	.327	.573	.355
TCDF	**.645***	.482	.555	**.682***	.500		**.809****	.582	.464	.000
PeCDF	**.855****	**.809****	**.636***	**.809****	.518	**.809****		**.736****	.545	.018
HxCDF	.427	**.782****	.327	.318	.327	.582	**.736****		**.836****	.455
HpCDF	.164	**.645***	–.009	.100	.573	.464	.545	**.836****		.609*
OCDF	–.173	.173	–.300	–.191	.355	.000	.018	.455	.609*	
∑PCDD/F	.591	**.727***	.500	.545	.436	**.745****	**.845****	**.909****	**.745****	.318
$TE_{Säuger}$	.491	**.809****	.345	.391	.418	**.655***	**.791****	**.973****	**.827****	.464
$TE_{Vögel}$	.409	**.627***	.336	.327	.227	.536	.591	**.864****	**.682***	**.618***

*Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 11; * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.2.4 Korrelationen zwischen verschiedenen organischen Schadstoffklassen

Tabelle 76: Signifikante hohe Korrelationen zwischen den Gehalten verschiedener organischer Schadstoffe ind ½–jährigen Fichtennadeln.

	TCM	**TETRA**	**TCA**	**CKW**	**LHKW**	**3M-4NP**	**4-M-2,6–DNP**	**6-M-2,4-DNP**	**2,4-DNP**	**∑ NP**	**EPA-PAK**	**PCP**	**PCDD/F**	**PCDD/F $TE_{Säuger}$**	**PCB 6**	**PCB-TE**	**PCB-TE $TE_{Säuger}$**
TCM			–.943**		.841*										.886*	.943**	.943**
TETRA							.885*				.833*	.939**					
TCA	–.943**															–.886*	–.886*
CKW								.812*	.812*	.943**				.943**			
LHKW	.841*					.928**					.899*				.986**	.899*	.899*
3M-4NP					.928**		.820*				.886*				.886*		
4-M-2,6–DNP		.885*				.820*					.941**						
6-M-2,4-DNP				.812*									.928**	.899*			
2,4-DNP				.812*													
∑ NP				.943**										.886*			
∑ EPA-PAK		.833*			.899*	.886*	.941**					.487*			.750**	.579*	.721**
PCP		.939**						.928**			.487*						.473*
PCDD/F													.836**				
PCDD/F $TE_{Säuger}$				.943**				.899*		.886*			.836**				
PCB 6	.886*				.986**	.886*					.750**					.650 **	.745**
PCB-TE	.943**		–.886*		.899*						.579*				.650**		.734**
PCB-TE $TE_{Säuger}$	.943**		–.866*		.899*						.721**	.473*			.745 **	.734**	

*Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 6 für alle Korrelationen mit CKW oder NP bzw. n = 17–18 für die übrigen Korrelationen (PAK, PCP, PCDD/F, PCB); * bzw. **… Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.3 Korrelationen zwischen organischen Schadstoffen, Schwermetallen und Nährelementen

1.3.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Tabelle 77: Korrelationsmatrix der PAK-, Schwermetall-, Halogen- und Nährstoffgehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	ANY	ANA	FLU	PHEN	ANT	FLA	PYR	BAA	CHRYS	BEP	BBF	BKF	BAP	DBAHA	BGHIP	IND	COR	∑ EPA-PAK
Cr	.345	.055	.238	.201	.562*	.387	.558*	.276	.511*	.347	.484*	.525*	.494*	–.032	.313	.441	.359	.564*
Cu	.510*	.146	.337	.044	.331	.179	.447	.232	.164	.252	.245	.222	.337	.128	.243	.249	–.065	.395
Hg	**.680****	.294	.230	.071	.432	.201	.498*	.560*	.480*	.387	.505*	**.633****	**.734****	.193	**.657****	**.610****	.182	.525*
Mn	–.319	–.368	**–.649****	–.536*	**–.891****	**–.626****	**–.682****	–.437	–.480*	–.558*	–.463	–.465	–.362	–.257	–.399	–.360	–.200	**–.647****
Pb	.402	.205	.160	–.065	.446	.225	.530*	.462	**.601****	.557*	.517*	**.681****	.579*	–.032	**.601****	**.636****	.510*	.507*
Ni	–.372	–.401	**–.717****	–.474*	**–.899****	–.529*	**–.746****	–.383	–.364	–.525*	–.321	–.474*	–.414	–.128	–.383	–.356	–.218	**–.688****
Cd	.092	–.418	–.579*	–.501*	**–.756****	–.428	–.348	–.245	–.214	–.397	–.179	–.162	–.057	–.096	–.207	–.030	–.151	–.346
Zn	.407	–.273	.088	.222	.102	.216	.255	.034	.053	–.262	.096	–.038	.176	.225	–.127	.011	–.238	.292
Co	–.175	–.286	**–.643****	–.542*	**–.903****	–.579*	**–.618****	–.383	–.356	–.435	–.321	–.327	–.313	–.161	–.307	–.218	–.136	**–.606****
As	.526*	–.143	.073	–.013	.148	.125	.393	.160	.313	.263	.298	.373	.482*	–.032	.191	.478*	.285	.348
Sb	.475*	.028	.354	.065	.567*	.304	**.666****	.397	.513*	.563*	.426	.521*	.453	–.128	.441	.494*	.157	.564*
Ba	.563*	.162	.453	.222	**.624****	.226	.573*	.284	.282	.350	.185	.335	.441	.257	.420	.385	.069	.507*
V	.473*	.079	.273	.286	**.628****	.445	**.643****	.329	.548*	.302	.515*	.529*	.496*	.032	.329	.410	.300	**.678****
S	.125	.096	.372	.017	–.039	–.103	.042	.100	–.210	.162	–.159	–.069	.119	.113	–.020	.013	–.183	–.100
F	–.225	–.129	**–.726***	.043	–.191	–.055	–.560	–.492	.154	–.400	.209	.105	–.074	a)	–.129	.031	.328	–.129
Cl	.048	–.030	.018	.168	.261	.273	.130	.209	.358	.424	.398	.310	.159	–.375	.114	.254	.239	.211
N	.175	–.087	.233	–.066	–.113	–.203	.042	–.039	–.305	.012	–.282	–.197	.056	–.032	–.121	–.105	–.244	–.070
P	.258	.177	.598**	.193	.599**	.376	.578*	.516*	.265	**.636****	.212	.370	.410	.145	.405	.433	.192	.438
K	–.131	–.199	–.152	–.164	–.264	–.280	–.244	–.324	–.282	.124	–.235	–.275	–.216	–.145	–.248	–.151	.124	–.345
Ca	**.685****	–.031	.450	.254	.462	.280	**.617****	.246	.230	.205	.157	.322	.404	.129	.181	.312	.002	.599**
Mg	.125	.266	.425	–.063	.224	.010	.270	.180	.029	.467	–.048	.080	–.024	–.375	.164	.127	.172	.177
Fe	.464	.096	.075	.030	.418	.313	.550*	.412	**.637****	.463	.569*	**.699****	.554*	–.032	.492*	**.610****	.526*	.579*

*Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 18 bzw. 10 (für alle Korrelationen mit F); * bzw. **… Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig). a) DBAHA lag an allen Standorten mit Fluormesswerten unter der Bestimmungsgrenze.*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 78: Korrelationsmatrix der PAK-, Schwermetall-, Halogen- und Nährstoffgehalte 1½-jähriger Fichtennadeln.

	ANY	ANA	FLU	PHEN	ANT	FLA	PYR	BAA	CHRYS	BEP	BBF	BKF	BAP	BGHIP	IND	∑ EPA-PAK
Cr	–.539	**–.671***	–.318	–.264	–.145	.418	**.636***	–.210	**.636***	–.347	.373	.391	.045	–.158	.536	–.127
Cu	–.526	–.330	.045	.155	.191	**.682***	**.755****	.486	**.791****	–.185	**.818****	**.827****	.427	.126	**.627***	.345
Hg	–.054	.098	.173	.400	.300	.200	.191	**.868****	.091	.335	.364	.364	.436	.442	.109	.336
Mn	.539	.225	.018	–.045	–.082	–.382	–.573	**–.658***	**–.664***	.046	**–.709***	**–.709***	–.400	–.190	–.527	–.100
Pb	**–.607***	**–.659***	.136	.355	.264	**.709***	**.909****	.124	**.836****	–.173	**.645***	**.682***	.218	–.053	.600	.300
Ni	.229	–.116	.082	.336	–.118	–.064	–.173	–.582	–.209	.029	–.236	–.182	–.182	–.158	–.073	.145
Cd	.202	–.035	.036	.418	.036	.118	.018	–.343	–.136	.012	–.136	–.100	–.045	–.179	–.045	.291
Zn	.067	.116	.336	.491	.464	.245	.209	.277	–.009	.208	.018	.009	.073	–.011	–.145	.309
Co	.121	–.173	.227	.445	.182	.082	–.018	–.534	–.118	.098	–.327	–.264	–.255	–.232	–.036	.218
As	**–.607***	**–.786****	–.100	.136	.064	**.682***	**.873****	–.095	**.827****	–.249	.582	**.627***	.191	–.074	**.709***	.200
Sb	–.405	–.439	–.409	–.145	–.273	.427	.655*	.257	**.618***	–.243	**.718***	**.700***	.445	.126	.545	.045
Ba	.270	.272	.436	.191	**.691***	.273	.264	.391	–.055	.439	–.064	–.173	.182	.253	–.318	.264
V	–.472	**–.619***	–.127	–.027	–.009	.573	**.773****	.048	**.755****	–.069	**.618***	**.618***	.327	.126	**.655***	.118
S	–.054	.195	.301	.374	.201	.192	.119	**.718***	.242	.334	.516	.521	.484	.476	.292	.411
Cl	–.239	.009	**–.710***	–.558	**–.802****	–.263	–.129	.193	.124	–.419	.392	.396	.203	–.011	.277	–.387
N	.318	.322	.237	.215	.356	.365	.119	**.637***	.064	.514	.370	.315	**.644***	**.703***	.210	**.621***
P	–.129	.163	.170	–.225	.037	–.303	–.243	.250	–.087	–.067	–.078	–.092	–.206	–.011	–.252	–.339
K	.176	–.081	–.059	–.255	–.159	–.159	–.200	–.024	–.087	.435	–.059	–.073	.178	.501	.169	–.082
Ca	.121	.462	.364	.155	.436	.155	.182	.400	.118	.324	.136	.045	.227	.095	–.100	.200
Mg	–.464	–.088	–.234	–.382	–.074	–.041	.216	.251	.271	–.401	.138	.120	–.124	–.282	.032	–.400
Fe	**–.674***	**–.711***	–.009	.209	.145	**.664***	**.891****	–.029	**.855****	–.301	.582	**.627***	.127	–.190	**.645***	.182

*Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 11; * bzw. **… Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig). Für DBAHA mit nur einem bzw. Coronen ohne Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze sind keine Koeffizienten angegeben.*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.3.2 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

Tabelle 79: Korrelationsmatrix der PCDD/F-, Schwermetall-, Halogen- und Nährstoffgehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	TCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD	TCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF	OCDF	∑PCDD/F	$TE_{Säuger}$	$TE_{Vögel}$
Cr	.005	.047	–.042	.060	–.026	–.386	–.172	–.118	.032	.142	–.186	.061	.145
Cu	.319	–.153	.056	.170	.282	.250	.243	.297	.473	**.534***	.311	.284	.343
Hg	.309	.221	**.510***	.294	.260	**.662****	**.782****	**.788****	**.724****	.446	**.672****	**.775****	**.721****
Mn	.027	–.174	.096	.115	.148	.190	.125	.114	–.160	–.162	.248	–.051	–.179
Pb	–.065	.167	.110	.277	.220	–.260	–.040	.032	.235	.216	–.053	.212	.246
Ni	–.017	.020	.105	.193	.229	.103	.110	.142	–.141	–.093	.275	–.071	–.191
Cd	.042	–.047	.103	.212	.297	.410	.321	.346	.068	.047	.439	.167	.078
Zn	.453	–.141	.022	–.007	.042	.349	.373	.387	.091	.260	.431	.250	.208
Co	–.081	.069	.098	.265	.321	.201	.206	.255	–.101	–.059	.355	.042	–.100
As	**.542***	.191	.282	.195	.225	.270	.282	.288	.269	.277	.311	.392	.439
Sb	–.112	.044	–.120	.042	.065	–.249	–.147	–.065	.238	.382	–.172	.020	.135
Ba	.456	–.036	.164	.134	.164	.195	.277	.221	.334	**.537***	.199	.395	**.510***
V	–.055	–.099	–.083	–.021	–.106	–.269	–.093	.020	.165	.223	–.118	.066	.137
S	**.577***	.316	.131	–.035	.115	**.588***	.455	.318	.121	.160	.396	.307	.308
F	–.367	–.178	.234	.135	–.086	–.283	–.037	.108	.142	.068	–.031	.043	.105
Cl	–.183	.188	.269	–.034	–.151	–.159	–.224	–.134	.388	–.067	–.269	–.135	–.046
N	.486*	–.130	.048	–.182	–.027	**.593***	.361	.266	.187	.200	.319	.161	.188
P	.327	.153	.049	–.125	–.050	.177	–.017	–.165	.188	–.032	–.159	.106	.208
K	.098	–.143	.016	–.125	–.053	.012	–.128	–.150	.002	–.045	–.086	–.223	–.141
Ca	.266	–.168	–.047	.029	.068	.170	.241	.257	.129	.316	.217	.192	.190
Mg	.099	.015	.011	–.020	.009	–.266	–.205	–.137	–.166	–.142	–.148	–.165	–.353
Fe	–.255	.086	.032	.175	.085	–.254	–.064	.061	.205	.093	–.081	.118	.132

*Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 17; * bzw. **… Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 80: Korrelationsmatrix der PCDD/F-, Schwermetall-, Halogen- und Nährstoffgehalte 1½-jähriger Fichtennadeln.

	TCDD	PeCDD	HxCDD	HpCDD	OCDD	TCDF	PeCDF	HxCDF	HpCDF	OCDF	∑PCDD/F	$TE_{Säuger}$	$TE_{Vögel}$
Cr	.291	**.745****	–.091	.227	**.818****	.355	.527	.455	**.655***	.282	.373	.509	.309
Cu	.500	.455	.309	.518	.455	.555	**.609***	.373	.400	.300	.427	.536	.564
Hg	.082	–.236	.364	.164	–.364	.318	.018	–.127	–.336	–.245	–.009	.000	.191
Mn	–.473	–.445	–.318	–.464	–.373	**–.645***	–.518	–.464	–.382	–.400	–.464	–.591	**–.755****
Pb	.445	.518	.200	.509	**.809****	.600	**.609***	.309	.427	.245	.482	.491	.382
Ni	–.182	–.191	.091	–.064	–.164	–.409	–.209	–.364	–.300	–.473	–.191	–.382	–.573
Cd	–.109	–.236	–.045	–.073	–.200	–.418	–.273	–.600	–.473	**–.673***	–.427	–.555	**–.700***
Zn	–.209	–.264	–.255	–.227	–.209	–.391	–.373	**–.609***	–.591	–.318	–.555	–.464	–.382
Co	–.027	–.136	–.018	–.009	–.091	–.373	–.209	–.536	–.536	**–.691***	–.355	–.527	**–.718***
As	.491	**.709***	.182	.500	**.855****	.573	**.691***	.400	.545	.100	.509	.527	.300
Sb	.245	.582	.100	.255	.591	.500	.527	.527	**.745****	.382	.500	**.636***	.564
Ba	–.200	–.045	**–.618***	–.409	.073	–.091	–.191	–.118	–.127	.173	–.209	–.036	.009
V	.391	**.836****	.064	.318	**.764****	.491	**.655***	.600	**.682***	.309	.573	**.700***	.527
S	.429	–.027	**.662***	.493	–.279	.534	.342	.274	–.055	.014	.434	.338	.534
Cl	.078	.212	.286	.147	–.032	.166	.180	.401	.516	.346	.249	.359	.493
N	.388	.041	.370	.265	–.388	.434	.352	.269	–.037	–.283	.338	.279	.279
P	–.183	–.183	.009	–.078	.005	.106	–.069	.248	.151	**.697***	.142	.220	.454
K	.159	.405	.255	.059	–.077	.310	.328	**.624***	.310	–.032	.533	.487	.360
Ca	.145	.136	–.400	–.127	.009	–.109	–.100	–.036	–.118	.255	–.145	.027	.236
Mg	.087	.156	–.221	.055	.455	.294	.101	.202	.359	**.607***	.060	.239	.428
Fe	.500	**.618***	.136	.518	**.882****	.555	**.618***	.300	.464	.200	.427	.455	.318

*Korrelationskoeffizient nach Spearman, n = 11; * bzw. **… Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.3.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Anmerkung: nachstehend sind nur positive signifikante Korrelationen fett hervorgehoben. Signifikante negative Korrelationen mit dem PCB-Gehalt traten vor allem bei jenen Elementen auf, deren Nadelgehalt in deutlichem Zusammenhang mit der Bodenpufferfähigkeit stand, und zwar so, dass die bodensauren Standorte der Böhmischen Masse hohe Nadelspiegel dieser Elemente bedingten, gleichzeitig aber in größerer Entfernung von Ballungszentrum und Industrie lagen (beschrieben in Teil A). In diesem Sinne sind auch etwaige positive Korrelationen zwischen dem Kalziumspiegel der Nadeln und den PCB-Konzentrationen zu interpretieren.

Tabelle 81: Korrelationsmatrix der PCB-, Schwermetall-, Halogen- und Nährstoffgehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	28	**52**	**101**	**138**	**153**	**180**	**∑ PCB 6**	**77**	**81**	**105**	**114**	**118**	**123**	**126**	**156**	**157**	**167**	**169**	**189**	**∑ PCB-TE**	**TE Säug.**	**TE Vögel**
Cr	.419	.125	.343	**.562***	**.565***	.490	**.503***	.265	.147	.223	.184	.282	.480	.422	.027	.078	.311	.277	.221	.267	.468	.321
Cu	**.549***	**.597***	**.577***	**.644****	**.653****	**.769****	**.688****	.490*	.382	**.522***	**.542***	.493*	.453	**.534***	**.578***	**.657****	**.679****	**.555***	.478	**.549***	**.618****	**.525***
Hg	.440	.257	.427	**.594***	**.544***	**.694****	.468	–.130	–.218	–.179	–.203	–.152	–.005	**.586***	.387	.255	.495*	.421	**.566***	–.103	.417	–.066
Mn	**–.628****	–.340	**–.527***	**–.721****	**–.618***	**–.622***	**–.656****	**–.551***	–.434	–.480	–.451	**–.539***	**–.694****	**–.681****	–.316	–.434	**–.537***	–.459	–.353	**–.556***	**–.760****	**–.608****
Pb	.289	.073	.230	.477	.487	**.562***	.381	.129	–.006	.069	.047	.134	.307	**.587***	.123	.082	.392	.301	.408	.143	**.543***	.188
Ni	–.499*	–.233	**–.544***	**–.644****	**–.538***	–.479	**–.559***	**–.551***	–.480	–.456	–.436	–.490*	**–.696****	**–.613****	–.306	–.402	**–.542***	–.363	–.306	**–.534***	**–.681****	**–.603***
Cd	–.224	.009	–.042	–.282	–.221	–.218	–.221	–.414	–.338	–.336	–.311	–.409	**–.593***	–.441	–.096	–.235	–.272	–.153	–.154	–.424	**–.527***	–.473
Zn	**.543***	.307	.402	.385	.485	.161	.476	.230	.233	.252	.211	.235	.218	–.169	.233	.284	.154	.211	.025	.203	–.051	.221
Co	–.445	–.170	–.368	**–.544***	–.494	–.333	–.482	**–.559***	**–.520***	**–.520***	–.498*	**–.578***	**–.745****	**–.532***	–.316	–.409	–.498*	–.345	–.277	**–.586***	**–.650****	**–.623****
As	**.510***	.352	**.611***	**.597***	**.588***	.411	**.579***	.086	.059	.034	.022	.047	.140	.169	.167	–.002	.314	.233	.252	.051	.154	.100
Sb	**.631****	.391	.343	**.724****	**.679****	**.694****	**.694****	.311	.184	.328	.309	.363	.461	**.586***	.196	.250	.449	.298	.319	.358	**.627****	.360
Ba	**.670****	.433	**.527***	**.674****	**.538***	.433	**.641****	.314	.294	.289	.272	.279	.456	.289	.306	.319	.414	.251	.245	.309	.331	.358
V	**.528***	.293	.410	**.671****	**.650****	**.561***	**.632****	.370	.252	.358	.311	.387	**.551***	.461	.152	.213	.382	.271	.250	.380	**.522***	.422
S	.281	.290	.201	.081	.211	.297	.199	.002	–.088	–.096	–.104	–.054	–.045	.092	.292	.250	.277	.147	.249	.010	.112	.011
F	–.521	–.035	.000	–.136	–.596	–.560	–.238	–.369	–.295	–.191	–.240	–.289	–.185	–.375	–.609	**–.732***	–.548	–.420	–.529	–.339	–.462	–.289
Cl	.114	.247	.318	.442	.301	.361	.348	–.047	–.070	–.015	.006	.032	.049	**.513***	.116	–.103	.294	.250	.320	.020	.405	.001
N	.170	.432	.222	.121	.200	.188	.221	.021	.032	.070	.085	.036	–.033	–.023	.347	.287	.269	.053	.155	.096	.015	.037
P	**.516***	.182	**.619***	**.565***	**.641****	.459	**.513***	.420	.414	.333	.350	.410	.470	**.584***	**.589***	.498*	**.695****	**.596***	**.560***	.434	**.628****	.462
K	–.247	.217	.189	–.007	–.112	–.011	–.060	–.205	–.184	–.123	–.082	–.148	–.195	.043	.018	–.066	.054	.070	.079	–.110	–.022	–.160
Ca	**.654****	.481	**.666****	**.654****	**.661****	**.559***	**.713****	.307	.221	.272	.228	.274	.380	.220	.368	.409	.447	.393	.260	.296	.291	.337
Mg	.017	–.305	–.188	.050	.201	.166	–.003	.130	.040	–.016	–.017	.061	.104	.305	.105	.144	.256	.241	.260	.094	.307	.152
Fe	.277	.134	.393	**.562***	**.538***	**.604***	.450	.088	–.042	.059	.027	.105	.257	**.578***	.110	.056	.363	.346	.382	.103	**.507***	.145

*Korrelationen ohne Standort 190; Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 16 bzw. 17 für die PCB 6 bzw. PCB-TE; für Korrelationen mit Fluor: n = 9); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 82: Korrelationsmatrix der PCB-, Schwermetall-, Halogen- und Nährstoffgehalte 1½-jähriger Fichtennadeln.

	28	**52**	**101**	**138**	**153**	**180**	**∑ PCB 6**	**77**	**81**	**105**	**114**	**118**	**123**	**126**	**156**	**157**	**167**	**169**	**189**	**∑ PCB-TE**	**TE Säug.**	**TE Vögel**
Cr	**–.636***	–.536	**.709***	**.645***	**.673***	**.682***	–.355	**–.709***	**–.673***	–.245	–.473	–.273	–.055	.527	.573	.355	**.691***	.100	**.727***	–.282	.500	**–.691***
Cu	–.573	–.545	.273	**.618***	**.682***	**.609***	**–.627***	**–.718***	**–.818****	**–.664***	**–.918****	–.282	–.036	.382	.473	.355	**.609***	–.109	.600	–.418	.327	**–.655***
Hg	.027	–.045	–.318	.036	.082	–.036	–.236	.045	–.155	–.409	–.509	–.018	–.027	–.200	–.200	–.118	–.036	–.164	–.155	–.136	–.164	–.009
Mn	**.664***	**.673***	–.245	–.564	**–.618***	–.555	**.709***	**.700***	**.727***	**.727***	**.836****	.236	–.245	–.264	–.400	–.209	**–.636***	.027	–.591	.427	–.255	**.709***
Pb	**–.664***	–.582	.264	.518	**.618***	.509	**–.655***	**–.764****	**–.745****	–.545	**–.764****	–.336	.000	.336	.436	.282	.564	–.118	**.627***	–.400	.318	**–.709***
Ni	.582	**.645***	–.364	**–.609***	**–.609***	–.600	.455	.400	.427	.364	.355	–.109	–.436	–.436	–.464	–.355	**–.627***	–.227	–.482	.073	–.427	.427
Cd	.545	.536	–.418	–.582	–.582	–.573	.282	.255	.264	.182	.236	–.236	**–.673***	–.255	–.564	–.418	–.591	–.155	–.573	–.064	–.291	.264
Zn	–.045	–.100	–.418	–.145	–.136	–.209	–.273	.055	–.164	–.055	–.127	–.118	**–.609***	.182	–.336	–.045	–.173	.136	–.273	–.036	.118	.036
Co	.364	.364	–.445	**–.609***	–.600	–.591	.300	.409	.491	.473	.464	.045	–.373	–.191	–.427	–.291	–.518	–.027	–.427	.227	–.191	.418
As	–.573	–.473	.482	.536	**.609***	.564	–.427	**–.718***	**–.655***	–.373	**–.645***	–.309	–.036	.382	.500	.282	.600	–.064	**.673***	–.336	.373	**–.673***
Sb	–.391	–.300	**.636***	**.664***	**.691***	**.673***	–.391	**–.827****	**–.873****	**–.691***	**–.855****	–.527	–.155	.273	.409	.182	.600	–.100	.564	**–.609***	.255	**–.818****
Ba	–.400	–.455	.118	.445	.400	.400	–.227	–.009	–.118	.136	.018	.373	.127	**.736****	.318	.555	.445	**.682***	.236	.364	**.736****	–.009
V	**–.645***	–.536	**.664***	**.718***	**.736****	**.745****	–.382	**–.700***	**–.691***	–.327	**–.673***	–.200	.064	.545	**.645***	.455	**.791****	.200	**.818****	–.245	.555	**–.673***
S	.032	–.023	–.301	.000	.032	–.014	–.164	.023	.027	–.379	–.438	.132	.457	–.269	.037	–.023	.055	–.160	.050	–.050	–.210	.037
Cl	.074	.101	.346	.157	.147	.184	–.097	–.461	–.489	**–.608***	–.479	–.558	–.166	–.290	–.032	–.290	.078	–.383	.078	**–.654***	–.327	–.498
N	.269	.192	.000	.178	.132	.196	.320	.315	.315	.068	–.151	.511	.475	.110	.256	.288	.187	.228	.059	.379	.187	.352
P	–.413	–.399	.014	.271	.303	.211	–.339	–.078	–.188	–.156	–.110	.147	.436	–.023	.234	.234	.202	–.073	.248	.028	–.018	–.078
K	.077	.123	.383	.178	.109	.223	.533	.392	.497	.474	.223	.583	**.733***	–.005	.392	.269	.278	.333	.319	.533	.150	.360
Ca	–.427	–.536	–.064	.191	.127	.209	–.436	–.227	–.155	–.118	–.018	.145	.164	**.627***	.182	.282	.391	**.655***	.218	.091	.582	–.227
Mg	**–.703***	**–.736****	.326	.483	.529	.474	**–.703***	**–.699***	**–.667***	–.556	–.354	–.290	.166	.326	.294	.115	.501	–.014	.423	–.418	.262	**–.731***
Fe	**–.691***	**–.618***	.345	.491	.582	.509	**–.645***	**–.827****	**–.745****	–.509	**–.673***	–.391	–.045	.391	.436	.227	.582	–.091	**.645***	–.436	.355	**–.782****

*Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 11); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.3.4 Nitrophenole

Tabelle 83: Korrelationsmatrix der Nitrophenol-, Schwermetall-, Halogen- und Nährstoffgehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	2-NP	4-NP	4-M-2-NP	3-M-4-NP	6-M-2,4-DNP	2,4-DNP	∑ NP
Cr	.086	–.143	.086	.714	.203	–.348	.086
Cu	–.086	–.086	**.943****	.429	.783	.377	.200
Hg	.143	.371	.600	.657	**.899***	.551	.543
Mn	–.200	–.200	–.257	**–.943****	–.638	–.203	–.371
Pb	.371	–.086	–.371	.714	–.058	–.406	.086
Ni	–.143	–.371	.086	–.657	–.377	–.116	–.371
Cd	–.143	–.371	.086	–.657	–.377	–.116	–.371
Zn	–.257	–.257	**.829***	.143	.464	–.029	.029
Co	.314	–.143	.086	–.543	–.145	.029	.029
As	–.143	–.371	.371	.314	.116	–.464	–.086
Sb	.086	.086	.086	**.943****	.435	.145	.143
Ba	.086	–.143	.086	.714	.203	–.348	.086
V	–.029	–.029	.257	.771	.406	–.116	.143
S	.371	.143	**.829***	.086	.783	.493	.543
Cl	**–.883***	–.235	.147	.088	–.119	–.090	–.559
N	–.543	–.314	**.829***	–.143	.319	.203	–.257
P	**–.812***	–.174	–.174	–.145	–.397	–.294	–.551
K	–.600	–.714	.657	.029	.000	–.232	–.600
Ca	–.029	–.714	.257	.429	–.116	–.754	–.314
Mg	–.273	–.395	–.577	.213	–.647	–.770	–.516
Fe	.029	–.429	–.143	.771	–.116	–.551	–.257

*Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 6); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.3.5 Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Tabelle 84: Korrelationsmatrix der CKW-, Schwermetall-, Halogen- und Nährstoffgehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	TCM	TETRA	TRI	TCA	CKW ohne TRI	LHKW [a] ohne TRI
Cr	.543	.802	.771	–.371	–.029	**.812***
Cu	.086	.401	–.429	–.029	.371	.377
Hg	–.029	**.833***	.143	.086	.600	.493
Mn	–.429	**–.833***	–.543	.371	–.257	**–.841***
Pb	.714	.370	**.829***	–.600	–.200	.754
Ni	–.143	**–.926****	**–.829***	.086	–.257	–.580
Cd	–.143	**–.926****	**–.829***	.086	–.257	–.580
Zn	–.029	.586	–.143	.200	.257	.261
Co	–.200	**–.833***	–.714	.257	.086	–.551
As	.314	.679	.429	–.086	–.029	.522
Sb	.600	.525	.429	–.657	–.029	**.841***
Ba	.543	.802	.771	–.371	–.029	**.812***
V	.429	**.926****	.657	–.314	.086	**.812***
S	–.257	.154	–.543	.429	.714	–.029
Cl	.088	.318	.029	–.294	–.441	.194
N	–.143	–.031	–.771	.086	.029	–.087
P	–.058	.344	.319	–.087	–.464	.015
K	.371	–.247	–.657	–.429	–.429	.203
Ca	.771	.247	.314	–.543	–.371	.696
Mg	.577	.164	.759	–.577	–.698	.431
Fe	**.943****	.278	.600	**–.886***	–.486	**.899***

[a] *LHKW…CKW ohne TCA; Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 6); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.4 Korrelationen zwischen Enzymaktivitäten und Schwermetall-/Nährelementgehalten

Tabelle 85: Korrelationsmatrix der Enzymaktivitäten, Schwermetall- und Nährelementgehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	Glutathion-S-Transferase (GST)						Glucosyltransferase (GT)						Protein-Gehalt
	Aktivität für			spezifische Aktivität für			Aktivität für			spezifische Aktivität für			
	CDNB	DCNB	DCM	CDNB	DCNB	DCM	2-NP	4-NP	TCP	2-NP	4-NP	TCP	
Cr	–.265	–.331	–.256	.049	.007	.292	–.009	–.104	–.122	.485*	.466	.458	–.492*
Cu	.160	–.465	–.335	.196	–.327	–.071	.208	–.458	–.309	.061	–.044	–.017	–.036
Hg	–.331	–.127	–.130	–.255	–.208	–.123	–.015	–.107	–.312	.059	–.044	.042	–.074
Mn	–.100	.476*	.071	.127	.356	–.012	.165	.430	**.623****	.010	.081	.071	–.007
Pb	–.446	–.279	–.405	.157	.129	.299	–.044	–.167	–.111	**.588***	**.556***	**.569***	**–.597***
Ni	–.158	**.580***	.136	.044	.412	.002	.141	.398	**.570***	–.074	.020	–.012	.072
Cd	–.121	.327	–.133	.203	.479	.184	–.009	.396	**.506***	.169	.235	.238	–.178
Zn	.106	–.061	.144	–.230	–.028	–.076	.127	.154	.078	–.150	–.186	–.157	.167
Co	–.309	**.525***	–.028	.039	.445	.051	.004	.429	**.530***	.022	.108	.091	–.036
As	–.168	–.419	–.413	.196	.032	.301	.080	–.084	–.046	**.517***	.458	**.505***	–.494*
Sb	–.166	**–.597****	–.431	.093	–.260	.162	.118	–.445	–.481*	.375	.309	.324	–.362
Ba	.156	**–.617****	–.092	.047	–.358	–.049	.037	–.352	–.378	.098	–.015	.044	–.070
V	–.214	–.392	–.282	–.007	–.099	.142	.019	–.090	–.221	.414	.363	.368	–.408
S	–.008	–.187	–.175	–.220	–.338	–.340	.148	–.377	–.406	–.339	–.381	–.367	.328
F	–.049	.293	–.105	.281	.443	.102	–.332	.400	**.675***	**.690***	**.817****	**.707***	**–.722***
Cl	.141	–.303	–.020	.254	–.182	.324	.259	–.262	–.324	.315	.241	.284	–.285
N	.287	–.378	–.326	.147	–.432	–.336	.345	–.425	–.336	–.127	–.221	–.194	.152
P	.377	**–.542***	–.078	.259	–.260	.158	.006	**–.518***	–.443	.062	–.044	.016	–.045
K	.283	–.274	–.282	**.638****	–.095	.236	.295	–.368	–.170	.331	.302	.274	–.309
Ca	.134	–.447	.028	.001	–.088	.104	.187	–.185	–.228	.145	.049	.106	–.136
Mg	–.323	–.201	–.023	–.042	–.135	.118	.423	–.361	–.174	.129	.027	.089	–.097
Fe	–.383	–.206	–.328	.186	.242	.422	–.091	–.006	–.061	**.657****	**.635****	**.645****	**–.672****

*Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 18 bei den Aktivitäten, n = 17 bei den spezifischen Aktivitäten); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.5 Korrelationen zwischen Enzymaktivitäten und organischen Schadstoffen

1.5.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Tabelle 86: Korrelationsmatrix der Enzymaktivitäten und PAK-Gehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	Glutathion-S-Transferase (GST)						Glucosyltransferase (GT)						Proteingehalt
	Aktivität für			spezifische Aktivität für			Aktivität für			spezifische Aktivität für			
	CDNB	DCNB	DCM	CDNB	DCNB	DCM	2-NP	4-NP	TCP	2-NP	4-NP	TCP	
ANY	–.213	–.403	–.207	–.041	–.149	.039	.101	–.154	–.327	.173	.061	.144	–.173
ANA	–.152	.035	–.227	–.216	–.128	–.260	–.371	–.440	–.211	–.123	–.240	–.174	.128
FLU	.104	**–.556***	–.122	–.363	**–.617****	–.404	.084	**–.555***	**–.719****	–.319	–.466	–.414	.343
PHEN	.401	–.108	.170	–.284	–.217	–.257	–.128	–.250	–.414	–.228	–.319	–.311	.246
ANT	.226	**–.556***	–.019	–.140	–.428	–.135	–.008	–.443	**–.626****	–.032	–.169	–.120	.054
FLA	.290	–.077	.026	–.140	.088	.039	–.218	–.258	–.258	.071	–.020	.010	–.068
PYR	–.038	**–.604****	–.268	–.100	–.353	–.047	.024	–.286	**–.542***	.130	.007	.064	–.120
BAA	–.065	–.178	–.084	–.125	.055	–.054	–.002	–.265	–.346	.103	.000	.066	–.108
CHRYS	–.079	–.014	–.193	.066	.352	.292	–.233	–.234	–.124	.444	.370	.419	–.455
BEP	–.168	–.397	–.322	.205	–.035	.291	–.021	**–.672****	**–.526***	.393	.256	.331	–.380
BBF	–.075	.102	–.159	.076	.397	.343	–.259	–.186	–.002	.439	.375	.422	–.457
BKF	–.236	–.117	–.305	.047	.265	.297	–.269	–.177	–.122	.458	.390	.458	–.486
BAP	–.222	–.174	–.339	.022	.152	.201	–.124	–.177	–.092	.397	.326	.395	–.427
DBAHA	.096	.209	.032	–.105	.245	–.140	**–.500***	–.130	–.161	–.140	–.175	–.175	.123
BGHIP	–.284	–.103	–.309	.066	.152	.115	–.245	–.394	–.205	.294	.186	.275	–.307
IND	–.311	–.119	–.362	.199	.320	.446	–.259	–.277	–.084	**.554***	.471	**.556***	–.573
COR	–.182	.072	–.336	.408	.444	**.505***	–.285	–.257	.046	**.688****	**.616****	**.651****	–.683
PAK	.133	–.398	–.191	.000	–.033	.071	–.015	–.302	–.335	.270	.135	.208	–.263
Σ EPA-PAK	.098	–.387	–.181	–.113	–.101	–.012	–.023	–.277	–.361	.186	.056	.123	–.180

*Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 18 bei den Aktivitäten, n = 17 bei den spezifischen Aktivitäten); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

Bei der Untersuchung des zweiten Nadeljahrgangs ergaben sich mit Ausnahme der Korrelation zwischen 2-NP-induzierter GT-Aktivität und der Konzentration von FLU bzw. ANT ($r_{Spearman}$ jeweils –.900) keine signifikanten Korrelationen (n = 5).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.5.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Tabelle 87: Korrelationsmatrix der Enzymaktivitäten und PCB-Gehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

Kongener Nr.	Glutathion-S-Transferase (GST)						Glucosyltransferase (GT)						Proteingehalt
	Aktivität für			spezifische Aktivität für			Aktivität für			spezifische Aktivität für			
	CDNB	DCNB	DCM	CDNB	DCNB	DCM	2-NP	4-NP	TCP	2-NP	4-NP	TCP	
28	.086	**–.683****	–.151	–.199	–.442	–.162	–.019	–.324	**–.666****	–.116	–.202	–.157	.127
52	.422	**–.539***	–.299	.110	–.203	–.161	.031	**–.548***	**–.528***	.075	–.030	.003	–.069
101	.268	**–.584***	–.152	.469	.050	.449	–.136	–.218	–.277	.449	.386	.432	–.458
138	.159	**–.776****	–.231	.253	–.221	.226	.033	–.418	**–.573***	.344	.241	.300	–.339
153	.064	**–.699****	–.242	.182	–.168	.191	.164	–.378	**–.502***	.329	.226	.279	–.327
180	–.100	**–.506***	–.273	.171	.000	.218	.063	–.465	–.442	.345	.252	.309	–.362
∑ PCB 6	.238	**–.761****	–.232	.144	–.240	.079	.071	–.429	**–.583***	.218	.121	.168	–.214
77	.447	–.493*	–.085	.029	–.315	–.248	–.013	–.279	–.261	–.147	–.225	–.228	.192
81	**.550***	–.449	–.084	.103	–.300	–.250	–.067	–.222	–.143	–.147	–.223	–.221	.201
105	**.575***	–.495*	–.078	.125	–.292	–.262	.063	–.276	–.233	–.127	–.194	–.211	.173
114	**.600****	–.496*	–.092	.196	–.280	–.223	.056	–.291	–.190	–.098	–.167	–.179	.147
118	**.534***	–.489*	–.077	.120	–.227	–.208	.086	–.334	–.267	–.071	–.145	–.157	.114
123	.426	**–.572***	–.060	.037	–.303	–.162	.052	–.292	–.355	–.039	–.103	–.120	.071
126	–.011	–.461	–.140	.292	–.022	.257	.077	–.392	–.451	.360	.257	.301	–.351
156	.311	–.445	–.012	.260	–.026	–.025	.244	–.329	–.330	.091	–.027	.025	–.064
157	.276	–.444	.026	.110	–.190	–.164	.225	–.315	–.376	–.108	–.208	–.186	.131
167	.193	**–.558***	–.142	.333	–.058	.174	.221	–.440	–.384	.301	.172	.230	–.279
169	.082	–.200	.042	.412	.314	**.529***	.084	–.351	–.108	.414	.319	.375	–.413
189	–.003	–.339	–.040	.336	.147	.272	.223	–.311	–.280	.348	.250	.304	–.339
∑ PCB-TE	**.503***	**–.523***	–.121	.145	–.256	–.213	.073	–.375	–.299	–.056	–.145	–.147	.099
∑ $TE_{Säuger}$	.133	**–.527***	–.159	.230	–.108	.140	.103	–.457	–.472*	.255	.147	.179	–.238
∑ $TE_{Vögel}$	.434	**–.535***	–.106	.103	–.273	–.181	.026	–.348	–.308	–.059	–.147	–.145	.101

*Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 16–18); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

Tabelle 88: Korrelationsmatrix der Enzymaktivitäten und PCB-Gehalte 1½-jähriger Fichennadeln.

Kongener Nr.	Glutathion-S-Transferase (GST)						Glucosyltransferase (GT)						Proteingehalt
	Aktivität für			spezifische Aktivität für			Aktivität für			spezifische Aktivität für			
	CDNB	DCNB	DCM	CDNB	DCNB	DCM	2-NP	4-NP	TCP	2-NP	4-NP	TCP	
28	.600	–.300	.500	.600	.200	.500	.600	.224	–.462	.500	.200	.200	–.200
52	.600	–.300	.500	.600	.200	.500	.600	.224	–.462	.500	.200	.200	–.200
101	.300	.100	.400	–.200	–.600	–.800	.200	.112	.051	–.800	**–.900***	**–.900***	.900
138	.300	.100	.400	–.200	–.600	–.800	.200	.112	.051	–.800	**–.900***	**–.900***	.900
153	.300	.100	.400	–.200	–.600	–.800	.200	.112	.051	–.800	**–.900***	**–.900***	.900
180	.300	.100	.400	–.200	–.600	–.800	.200	.112	.051	–.800	**–.900***	**–.900***	.900
∑ PCB 6	**.900***	–.700	**1.000****	–.100	–.700	–.500	.400	–.224	–.821	–.500	–.700	–.700	.700
77	.300	**–.900***	.400	–.700	–.500	–.300	–.500	**–.894***	–.821	–.300	–.100	–.100	.100
81	.300	**–.900***	.400	–.700	–.500	–.300	–.500	**–.894***	–.821	–.300	–.100	–.100	.100
105	.100	–.800	.300	**–.900***	–.700	–.600	–.600	**–.894***	–.667	–.600	–.300	–.300	.300
114	–.500	–.500	–.200	–.500	–.300	–.100	–.400	–.447	–.308	–.100	.300	.300	–.300
118	.000	–.500	.100	–1.000**	–.600	–.700	–.800	**–.894***	–.359	–.700	–.400	–.400	.400
123	.100	–.300	.000	**–.900***	–.300	–.500	**–.900***	**–.894***	–.205	–.500	–.300	–.300	.300
126	–.200	.100	–.100	–.700	–.500	–.800	–.500	–.335	.205	–.800	–.600	–.600	.600
156	.100	–.300	.200	**–.900***	–.700	**–.900***	–.600	–.671	–.205	**–.900***	–.700	–.700	.700
157	.100	–.300	.200	**–.900***	–.700	**–.900***	–.600	–.671	–.205	**–.900***	–.700	–.700	.700
167	–.100	.300	–.200	–.600	–.200	–.600	–.600	–.335	.359	–.600	–.500	–.500	.500
169	–.100	.300	–.200	–.600	–.200	–.600	–.600	–.335	.359	–.600	–.500	–.500	.500
189	.200	–.100	.100	–.800	–.400	–.700	–.700	–.671	–.051	–.700	–.600	–.600	.600
∑ PCB-TE	.000	–.500	.100	–1.000**	–.600	–.700	–.800	**–.894***	–.359	–.700	–.400	–.400	.400
$\sum TE_{Säuger}$	–.200	.100	–.100	–.700	–.500	–.800	–.500	–.335	.205	–.800	–.600	–.600	.600
$\sum TE_{Vögel}$	.300	**–.900***	.400	–.700	–.500	–.300	–.500	**–.894***	–.821	–.300	–.100	–.100	.100

*Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 5); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

1.5.3 Nitrophenole

Tabelle 89: Korrelationsmatrix der Enzymaktivitäten und Nitrophenolgehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

Nitrophenol	Glutathion-S-Transferase (GST)						Glucosyltransferase (GT)						Protein-Gehalt
	Aktivität für			spezifische Aktivität für			Aktivität für			spezifische Aktivität für			
	CDNB	DCNB	DCM	CDNB	DCNB	DCM	2-NP	4-NP	TCP	2-NP	4-NP	TCP	
2-NP	**–.943****	.429	–.029	**–.829***	–.029	–.771	**–.943****	.232	–.116	–.657	–.657	–.657	.609
3-M-2-NP	**–.820***	.638	.152	–.698	.213	–.698	**–.820***	.185	.062	–.577	–.577	–.577	.493
4-NP	–.714	–.029	–.257	**–.829***	–.600	–.771	–.714	.464	–.232	–.771	–.771	–.771	**.841***
4-M-2-NP	.086	.257	–.143	–.086	–.029	–.200	.086	–.435	–.203	–.314	–.314	–.314	.203
3-M-4-NP	–.200	–.543	**–.886***	–.257	–.600	–.371	–.200	**–.812***	**–.928****	–.086	–.086	–.086	.000
4-M-2,6-DNP	–.152	–.516	**–.880***	–.334	–.759	–.395	–.152	–.678	**–.924****	–.334	–.334	–.334	.277
6-M-2,4-DNP	–.551	.058	–.551	–.754	–.580	**–.841***	–.551	–.279	–.603	**–.812***	**–.812***	**–.812***	.735
2,4-DNP	–.522	.087	–.290	–.754	–.580	**–.841***	–.522	.221	–.250	**–.812***	**–.812***	**–.812***	**.824***
Σ Nitrophenole	**–.943****	.257	–.257	–1.000**	–.429	**–.943****	**–.943****	.261	–.319	**–.943****	**–.943****	**–.943****	**.928****

*Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 6); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig).*

1.5.4 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und Trichloressigsäure

Tabelle 90: Korrelationsmatrix der Enzymaktivitäten und CKW-Gehalte ½-jähriger Fichtennadeln.

	Glutathion-S-Transferase (GST)						Glucosyltransferase (GT)						Protein-Gehalt
	Aktivität für			spezifische Aktivität für			Aktivität für			spezifische Aktivität für			
	CDNB	DCNB	DCM	CDNB	DCNB	DCM	2-NP	4-NP	TCP	2-NP	4-NP	TCP	
TCM	.314	–.371	–.371	.429	.086	.314	.314	**–.812***	–.406	.600	.600	.600	–.696
TCE	.494	–.154	.000	.370	.000	.093	.494	–.172	.141	.370	.370	.370	–.376
TETRA	–.247	–.525	–.741	–.370	–.741	–.278	–.247	–.360	–.798	–.370	–.370	–.370	.376
TRI	–.257	–.600	–.486	–.143	–.429	.029	–.257	–.116	–.522	.086	.086	.086	–.029
TCA	–.486	.543	.429	–.543	.029	–.371	–.486	**.812***	.406	–.714	–.714	–.714	.783
CKW[1]	**–.829***	.371	–.143	**–.943****	–.371	**–.886***	**–.829***	.319	–.203	–1.000**	–1.000**	–1.000**	**.986****
LHKW[1]	.058	–.551	–.754	.058	–.377	–.029	.058	**–.897***	–.809	.203	.203	.203	–.294

*Korrelationskoeffizient nach Spearman (n = 6); * bzw. **…Die Korrelation ist auf dem 0.05- bzw. 0.01-Niveau signifikant (zweiseitig). [1]ohne TRI*

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2 BILDUNG VON STANDORTCLUSTERN AUS DEN SCHADSTOFFMUSTERN

2.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

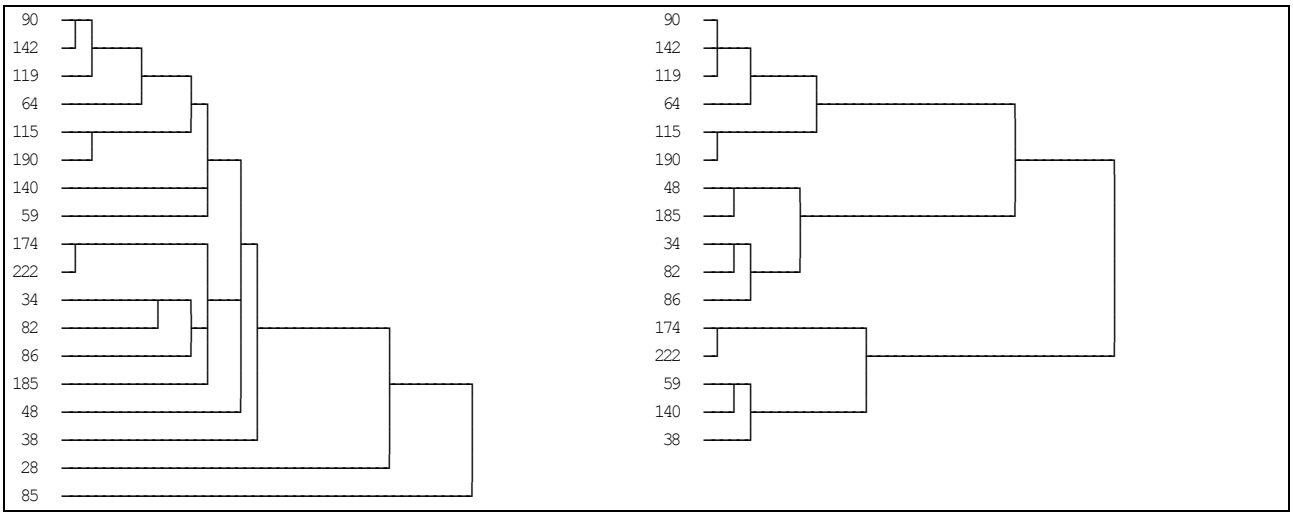


Abbildung 162: Aus dem PAK-Muster ½-jähriger Fichtennadeln gebildete Standortcluster. Links: single linkage-Verfahren (Identifizierung von Ausreißern), rechts: Ward-Verfahren (Bildung homogener Cluster ohne Ausreißerstandorte Nr. 85 und 28).

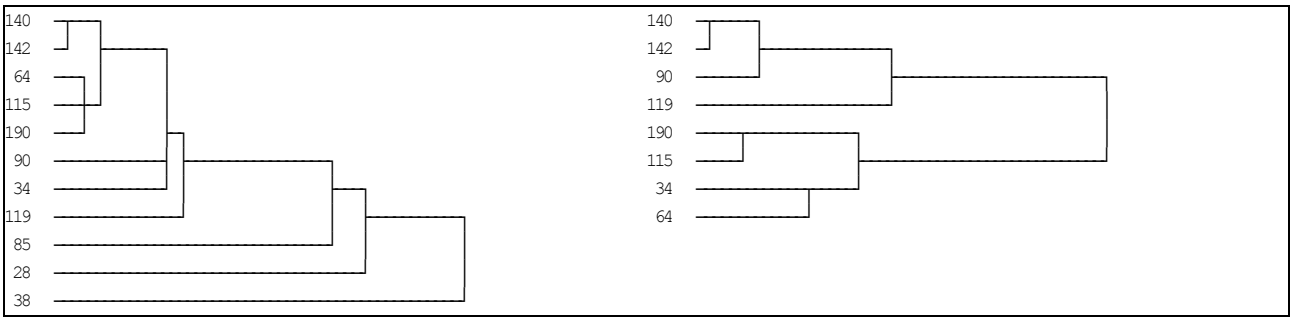


Abbildung 163: Aus dem PAK-Muster 1½-jähriger Fichtennadeln gebildete Standortcluster. Links: single linkage-Verfahren (Identifizierung von Ausreißern), rechts: Ward-Verfahren (Bildung homogener Cluster ohne Ausreißerstandorte Nr. 38, 28 und 85).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

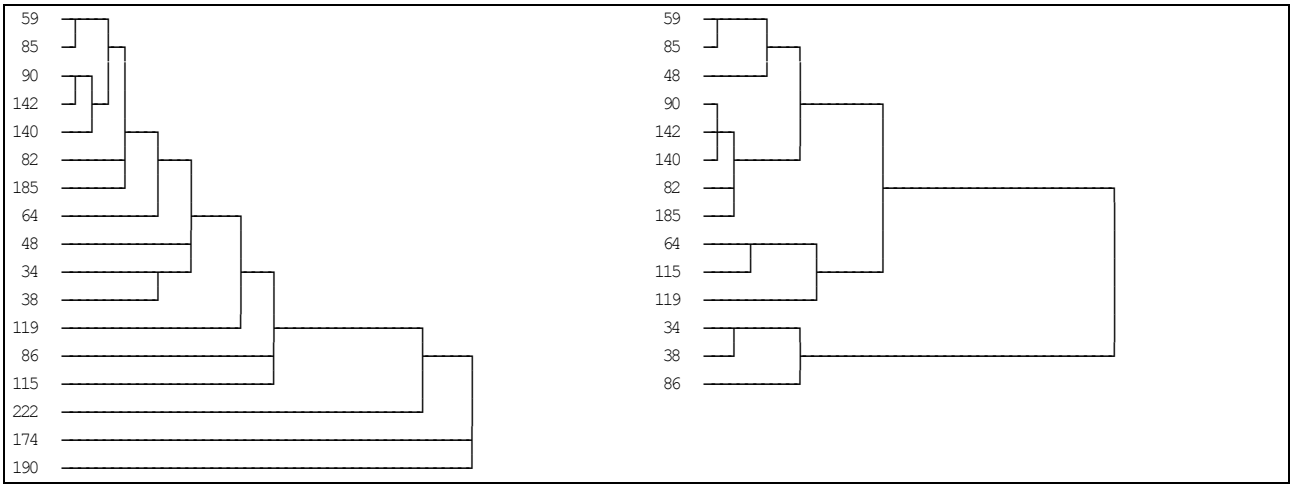


Abbildung 164: Aus dem PCB-Muster ½-jähriger Fichtennadeln gebildete Standortcluster. Links: single linkage-Verfahren (Identifizierung von Ausreißern), rechts: Ward-Verfahren (Bildung homogener Cluster ohne Ausreißerstandorte Nr. 174, 190 und 222).

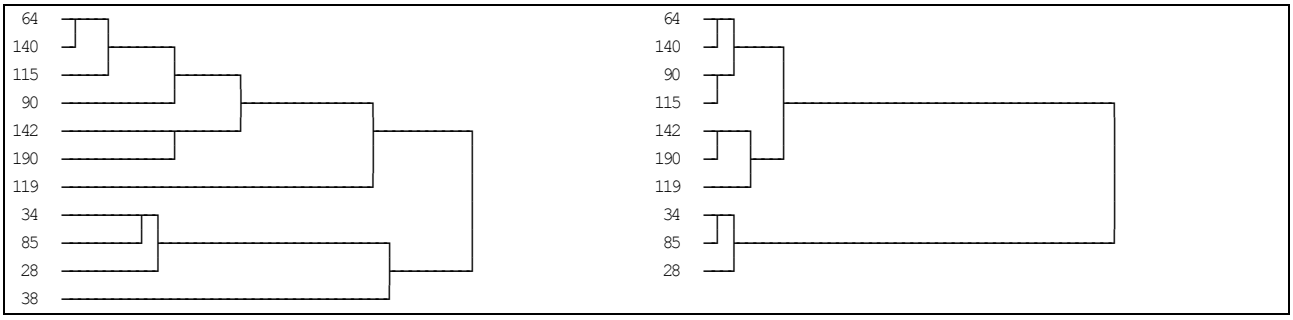


Abbildung 165: Aus dem PCB-Muster 1½-jähriger Fichtennadeln gebildete Standortcluster. Links: single linkage-Verfahren (Identifizierung von Ausreißern), rechts: Ward-Verfahren (Bildung homogener Cluster ohne Ausreißerstandort Nr. 38).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

2.3 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

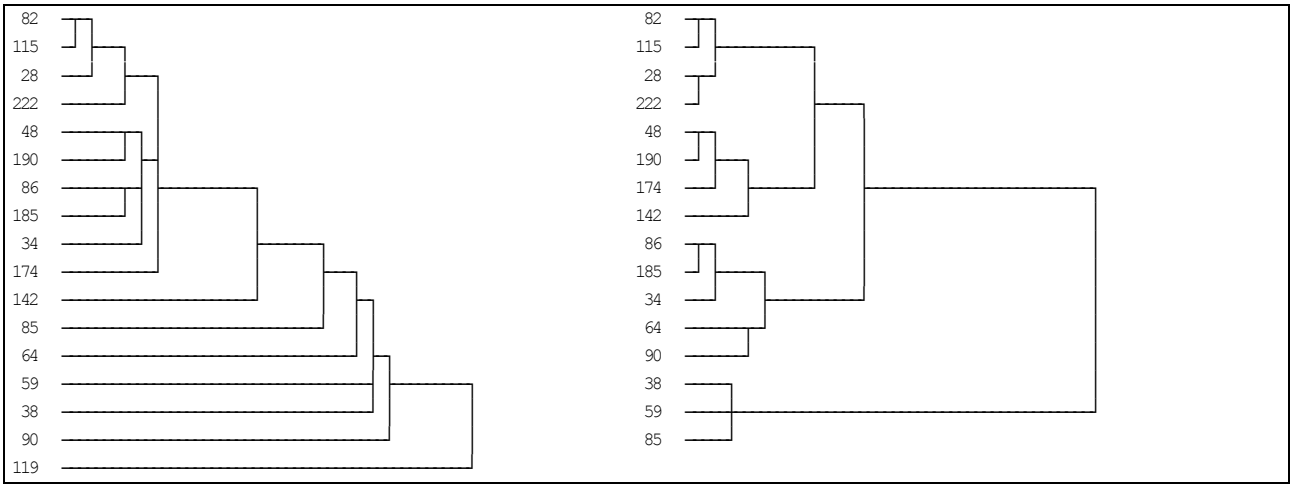


Abbildung 166: Aus dem PCDD/F-Muster ½-jähriger Fichtennadeln gebildete Standortcluster. Links: single linkage-Verfahren (Identifizierung von Ausreißern), rechts: Ward-Verfahren (Bildung homogener Cluster ohne Ausreißerstandort Nr. 119).

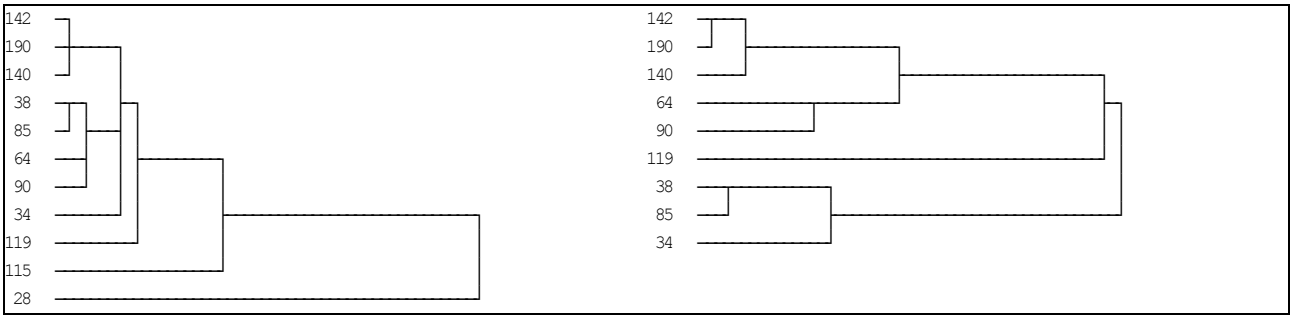


Abbildung 167: Aus dem PCDD/F-Muster 1½-jähriger Fichtennadeln gebildete Standortcluster. Links: single linkage-Verfahren (Identifizierung von Ausreißern), rechts: Ward-Verfahren (Bildung homogener Cluster ohne Ausreißerstandorte Nr. 28 und 115).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UND TOXIKOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN AUSGEWÄHLTER SCHADSTOFFKLASSEN

3.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Tabelle 91: Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten PAK.

	Ringe	***p_s [Pa]***	***log K_{ow}***	***$t_{1/2}$ [h]***
ANA	3	3×10^{-1}	3.92	128
ANT	3	1×10^{-3}	4.54	91
ANY	3	9×10^{-1}	4	85
FLU	3	9×10^{-2}	4.18	96
PHEN	3	2×10^{-2}	4.57	158
BAA	4	2×10^{-5}	5.91	102
CHRYS	4	5.7×10^{-7}	5.86	
FLA	4	1.23×10^{-3}	5.22	151
PYR	4	6×10^{-4}	5.18	105
BAP	5	7×10^{-7}	6.04	139
BBF	5	4.4×10^{-5}	5.75	165
BEP	5	7.4×10^{-7}	6.5	173
BKF	5	5.2×10^{-8}	6	173
DBAHA	5	1×10^{-9}	6.75	158
BGHIP	6	1.4×10^{-8}	6.5	204
IND	6		7.1	182
COR	7	1.95×10^{-10}	6.75	

p_s…Dampfdruck (der Festsubstanz), log K_{OW}…dekadischer Logarithmus des Oktanol/Wasser-Partitionskoeffizienten, $t_{1/2}$…Halbwertszeit für den Abbau auf der Oberfläche von Fichtennadeln unter simulierter Sonneneinstrahlung (NIU et al. 2004).

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Tabelle 92: Strukturelle und toxikologische Charakteristiken der analysierten PCB.

IUPAC-Nummer	Subst.	Cl	Cl_o	*log K*ow	*log K*oa	P_S [Pa]	P_L [Pa]	TEF Säuger	TEF Vögel	TEF Fische
PCB 6:										
PCB 28	2,4,4'	3	1	5.8	7.61	n.v.	2.4 E –02			
PCB 52	2,2',5,5'	4	2	6.1	7.72	4.9 E –03	2 E –03			
PCB 101	2,2',4,5,5'	5	2	6.4	8.39	1.1 E –03	3.5 E –03			
PCB 138	2,2',3,4,4',5	6	2	n.v.	9.10	n.v.	3.3 E –04			
PCB 153	2,2',4,4',5,5'	6	2	6.9	9.10	1.2 E –04	7 E –04			
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'	7	2	n.v.	9.73	n.v.	1.6 E –04			
PCB-TE:										
PCB 77	3,3',4,4'	4	0	6.5	8.75	5.9 E –05	2 E –03	1 E –04	5 E –02	1 E –04
PCB 81	3,4,4',5	4	0	*(6.4).*	n.v.	n.v.	*(2.9 E –03)*	1 E –04	**1 E –01**	5 E –04
PCB 105	2,3,3',4,4'	5	1	6		n.v.	*(1.1 E –02)*	1 E –04	1 E –04	< 5 E –06
PCB 114	2,3,4,4',5	5	1	n.v.		n.v.	n.v.	5 E –04	1 E –04	< 5 E –06
PCB 118	2,3',4,4',5	5	1	n.v.	9.03	n.v.	n.v.	1 E –04	1 E –05	< 5 E –06
PCB 123	2',3,4,4',5	5	1	n.v.		n.v.	n.v.	1 E –04	1 E –05	< 5 E –06
PCB 126	3,3',4,4',5	5	0	n.v.		n.v.	n.v.	**1 E –01**	**1 E –01**	**5 E –03**
PCB 156	2,3,3',4,4',5	6	1	n.v.	9.62	*(4.8 E –04)*	*(3.6 E –03)*	5 E –04	1 E –04	< 5 E –06
PCB 157	2,3,3',4,4',5'	6	1	n.v.		n.v.	n.v.	5 E –04	1 E –04	< 5 E –06
PCB 167	2,3',4,4',5,5'	6	1	n.v.		n.v.	n.v.	1 E –05	1 E –05	< 5 E –06
PCB 169	3,3',4,4',5,5'	6	0	n.v.		n.v.	3.4 E –05	1 E –02	1 E –03	5 E –05
PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'	7	1	n.v.		n.v.	*(2.8 E –04)*	1 E –04	1 E –05	< 5 E –06

Subst…Position der Chlorsubstituenten, Cl…Anzahl der Chloratome, Cl_O…Anzahl der Chloratome in ortho-Position, log Kow…dekadischer Logarithmus des Oktanol/Wasser-Partitionskoeffizienten bei 25 °C (MACKAY et al. 1991), log Koa…dekadischer Logarithmus des Oktanol/Luft-Partitionskoeffizienten bei 25 °C (aus THOMAS et al. 1998), PS / PL…Dampfdruck von Feststoff/Flüssigkeit bei 25 °C (MACKAY et al. 1991 bzw. Mittelwert aus Literaturzitaten in MACKAY et al. 1991, wo kein zusammenfassender Parameter angegeben wird), n.v.…nicht verfügbar. Graue Werte in Klammern geben die Eigenschaften ähnlicher Kongenere an und dienen nur zur Orientierung: PCB Nr. 81 wurden die Dampfdruckwerte von PCB Nr. 80 zugeordnet, Nr. 105 jene von Nr. 104, Nr. 156 jene von 155, 189 jene von Nr. 187.

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

© Umweltbundesamt, Wien; download unter www.umweltbundesamt.at und www.biologiezentrum.at

umweltbundesamt

Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04
Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at
www.umweltbundesamt.at

In einem Biomonitoring-Raster von 320 km² analysiert das Umweltbundesamt 1996 den Einfluss städtischer und industrieller Emissionen auf die Luftqualität im Großraum Linz. In Blättern und Nadeln von drei Baumarten werden dafür Parameter wie Nährstoffe, physiologische Kennwerte, Bodenmerkmale und der Gehalt an organischen und anorganischen Schadstoffen bestimmt.

Details der Studie: Fichtennadeln enthalten 5,3-mal mehr Dioxine und Furane, 5,6-mal mehr dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle, 4,1-mal mehr polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und viermal mehr Blei als an Hintergrundstandorten. Industrie und Verkehr tragen zur stärkeren Kontamination der Pflanzen und charakteristischen Schadstoffmuster bei.

Statistische Verfahren ermöglichen die Zuordnung zu den Verursachern und die Synthese der Erkenntnisse zur Schadstoffbelastung in ihrem Umfeld.

ISBN 3-85457-908-X