

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

**Beiträge zur phytotoxischen Relevanz von
C₂-Chlorkohlenwasserstoffen und C₂-Chlorcarbonsäuren
am Beispiel von Tetrachlorethen und Trichloressigsäure**

vorgelegt dem
Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Karsten Kotte

geboren am 01. August 1975 in Leipzig

Gutachter:

Prof. Dr. Bernd Ondruschka (Friedrich-Schiller-Universität Jena)

Prof. Dr. Wilhelm Boland (Max-Planck-Institut für Biogeochemie Jena)

eingereicht am 08. April 2004

verteidigt am 30. Juni 2004 in Jena

Widmung

Ich widme diese Arbeit meinen lieben Eltern, meiner Mutter Brigitte Kotte und meinem Vater Heiner Kotte, der leider viel zu früh verstorben ist.

Sie weckten in mir die Liebe zur Natur und die Leidenschaft zur Wissenschaft.

INHALT

Vorwort und Danksagung	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	VIII
Diagrammverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XII
1 Einführung	1
1.1 Zielstellung	3
1.2 Wissensstand LCKW und TCA	4
1.2.1 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe	4
1.2.1.1 Historie / Produktion / Verwendung	4
1.2.1.2 Quellen und Senken	7
1.2.2 Trichloressigsäure und Trichloracetat	11
1.2.2.1 Historie / Produktion / Verwendung	11
1.2.2.2 Quellen und Senken	13
1.2.3 Ökotoxikologische Relevanz von TCA, TCAA und PER	17
1.2.3.1 TCA/TCAA - direkte Einträge	18
1.2.3.2 PER – direkte Einträge und Umsetzung zu TCA/TCAA.....	20
1.2.3.3 Zusammenfassung.....	27
1.3 Kiefer und Birke - Charakterisierung der Pflanzenspezies	29
1.3.1 Gemeine Kiefer (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	29
1.3.2 Gemeine Birke (<i>Betula pendula</i> ROTH).....	30
2 Material und Methoden	33
2.1 Probenahme und Analytik	33
2.1.1 Entnahme von Pflanzenmaterial.....	33
2.1.2 Organische Analytik – Headspace/GC-ECD	34
2.1.3 Anorganische Analytik – ICP-OES.....	36
2.1.4 Biomonitoring mit Pflanzenproben.....	38
2.1.5 Untersuchung der Holzanatomie	41
2.2 Untersuchungsstandorte	42
2.2.1 Expositionsammern (PER-Applikation).....	42
2.2.1.1 Betrieb und Spezifikation der Expositionsammern.....	42
2.2.1.2 Charakterisierung des Pflanzenmaterials (Kiefer, Birke)	49
2.2.2 Waldstandorte (Freiland).....	52
2.2.2.1 TCAA-Applikation („Gießversuch“)	52
2.2.2.2 PER-Applikation („Starkastenversuch“).....	55
2.2.3 Grube Antonie - industrielle Altablagerung.....	57

3	Ergebnisse und Diskussion	61
3.1	PER-Applikation über den Luftpfad bei Kiefer in Expositionskammern	61
3.1.1	TCA-Anreicherung in einjährigen Kiefernadeln in Abhängigkeit der PER-Luftkonzentration.....	61
3.1.2	TCA/PER-Gehalte in Kiefernadeln unter wechselnden klimat. Bedingungen.....	64
3.1.3	An-/Abreicherung von PER in Kiefernadeln in Abhängigkeit der pflanzlichen Vitalität	72
3.1.4	Verteilung von PER/TCA zwischen Wachsschicht und innerer Nadelfraktion	78
3.1.5	TCA/PER-Konzentrationen in Astmaterial und Kiefernadeln	82
3.1.6	Phytotoxische Effekte nach PER-Applikation bei Kiefer.....	88
3.1.6.1	Entwicklung der Nadelelementgehalte	88
3.1.6.2	Stickstoffmetabolismus / ¹⁵ N-Inkorporation.....	97
3.1.6.3	Biomassezuwachs und Jahrringbreiten.....	98
3.1.6.4	Stabilität gegenüber Witterungseinflüssen (Schneedruck).....	102
3.1.6.5	Holzanatomie und Ligningehalte der Kiefernzweige	103
3.1.6.6	Chlorophyll-a-Fluoreszenz und pflanzliche Vitalität	108
3.1.7	Zusammenfassung Kapitel 3.1	109
3.2	PER-Applikation über den Luftpfad bei Birken in Expositionskammern	112
3.2.1	TCA/PER-Gehalt in Birkenblättern unter wechselnden klimat. Bedingungen	112
3.2.2	Memorieeffekte bei PER/TCA-Blattkonzentrationen	117
3.2.3	Phytotoxische Effekte nach PER- Applikation über Luftpfad bei Birken.....	120
3.2.3.1	Stickstoffmetabolismus / ¹⁵ N-Inkorporation.....	120
3.2.3.2	Chlorophyll-a-Fluoreszenz und pflanzliche Vitalität	121
3.2.4	Zusammenfassung Kapitel 3.2.....	122
3.3	TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefer an einem Waldstandort	123
3.3.1	TCAA-Anreicherung in einjährigen Kiefernadeln in Abhängigkeit der TCAA-Applikationsmenge	124
3.3.2	Entwicklung der TCAA-Nadelkonzentration verschiedener Nadeljahrgänge über mehrere Vegetationsperioden	131
3.3.3	phytotoxische Effekte nach TCAA-Applikation in 2000	134
3.3.4	phytotoxische Effekte nach TCAA-Applikation in 2001	142
3.3.5	Zusammenfassung Kapitel 3.3.....	144
3.4	PER-Applikation über Luftpfad bei Kiefern an einem Waldstandort.....	147
3.5	LCKW/TCA-Einträge bei Birken an einem industriellen Altstandort	151
4	Zusammenfassung	161
5	Literaturverzeichnis	169

Vorwort und Danksagung

In der vorliegenden Arbeit sind ausgewählte Ergebnisse meiner mehrjährigen Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe um Dr. Ludwig Weißflog am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH vorgestellt.

Die Arbeiten wurden im Rahmen des Forschungsprojektes **ARiBi** („Abschätzung des derzeitigen und des zukünftigen ökotoxikologischen **Risikos** luftgetragener chlororganischer Schadstoffe im Lee großräumig emittierender Sondermülldeponiestandorte des Landkreises **Bitterfeld**“) durchgeführt und durch das Ministerium für Wissenschaft und Kunst, Sachsen-Anhalt finanziert.

Auf die folgenden wissenschaftlichen Publikationen und Posterbeiträge, in welchen bereits Teile der vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse veröffentlicht sind, wird im Rahmen dieser Arbeit verschiedentlich Bezug genommen:

LANGE, CH. A.; KOTTE, K.; WEIßFLOG, L.; PFENNIGSDORFF, A.:

Fast chlorophyll-a-fluorescence kinetic analysis to assess phytotoxic effects induced by trichloroacetic acid (TCA) on Scots pines (*Pinus sylvestris* L.) and birches (*Betula pendula* ROTH). In: Landmesser, H.: Chemie und Forstwirtschaft – Gegensatz oder Symbiose. Forstwissenschaftliche Beiträge Tharandt / Contributions to Forest Sciences. Beiheft 4, 86 – 104, **2003**

WEIßFLOG, L.; LANGE, CH. A.; KOTTE, K.; PFENNIGSDORFF, A.:

Einfluss luftgetragener leichtflüchtiger C₂-Chlorkohlenwasserstoffe auf die Wälder des Nordostdeutschen Tieflandes unter Berücksichtigung des Klimawandels. Natur und Naturschutz in Mecklenburg-Vorpommern, Sonderdruck zum 50. Jahrestag der Gründung der Biologischen Station Serrahn, **2003**

LANGE, Ch. A., KOTTE, K., WEIßFLOG, L., KRUEGER, G.H.J.:

Trichloroacetic acid and its influence on the photosynthesis efficiency of pine needles (Scots Pine; *Pinus sylvestris* L.). Posterpräsentation zum Symposium *Naturally Produced Organohalogenes*. 2nd International Conference Heidelberg, 30.09. – 03.10. **2001**

Der Anspruch jeder Dissertation ist die selbständige wissenschaftliche Arbeit, wobei mit „selbständig“ glücklicherweise nicht „allein“ gemeint ist, denn diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung zahlreicher anderer Menschen sicher nicht zustande gekommen.

Ich danke daher Prof. Dr. Bernd Ondruschka für das Ermöglichen dieser Promotion an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, sowie für die Betreuung und für die Begutachtung dieser Arbeit.

Dr. Ludwig Weißflog danke ich für das Angebot, dieses Forschungsthema zu bearbeiten und für die uneingeschränkte Kooperation bei der Bewältigung der Aufgaben. Weiterhin danke ich ihm und meinem Kollegen Christian Lange für die zahlreichen interdisziplinären Diskussionen und fachlichen Auseinandersetzungen sowie für die Einführungen in angrenzende Wissensbereiche. Nicht zuletzt die kritische Durchsicht des Manuskriptes haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Frau Andrea Pfennigsdorff bin ich zu großem Dank verpflichtet für ihren unermüdlichen Einsatz bei der Durchführung der zahlreichen organischen Analysen und den gewährten Beistand bei den vielen kleinen Problemchen im Alltag des öffentlichen Dienstes.

Darüberhinaus möchte ich mich bei Andrea Pfennigsdorff, Dr. Ludwig Weißflog und Christian Lange für das jederzeit hervorragende Arbeitsklima und für das menschliche Verhältnis in unserer Arbeitsgruppe bedanken.

Brigitta Mothes, Jürgen Steffen, Evelyn Schmidt sowie unseren studentischen Hilfskräften Heike, Eva, Konstantin und Tibor danke ich für ihre zuverlässige Zuarbeit.

Ernst Bäucker und den Mitarbeitern des Institutes für Forstnutzung und Forsttechnik der technischen Universität Dresden in Tharandt danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Holzproben.

Für die Unterstützung, den Rückhalt und die unendliche Nachsicht, welche mir durch meine Mutter Dr. Brigitte Kotte, meine Lebensgefährtin Andrea Müller, meine Schwester Uta König und meinen Schwager Alexander König zuteil wurden, kann ich mich nicht genug bedanken.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihr stetiges Interesse und das aufgebrachte Verständnis für meine Arbeit.

Bei allen namentlich nicht genannten Personen, welche die Durchführung des Forschungsprojektes *ARiBi* unterstützt und ermöglicht haben, bedanke ich mich für die vielfach gewährte fachliche und technische Unterstützung.

Abkürzungsverzeichnis

DCA	Dichloressigsäure
DCAA	Dichloressigacetat
TCA- Na	Natrium-Trichloracetat (auch Na-TCAA oder TCAA-Na)
TCA	Trichloressigsäure
TCAA	Trichloracetat
1,1,1-TRI	1,1,1-Trichlorethan
1,1,2-TRI	1,1,2-Trichlorethan
TRI	Trichlorethen
PER	Tetrachlorethen (auch Perchlorethylen)
ATG	Astrockengewicht
NTG	Nadelrockengewicht
BTG	Blattrockengewicht
NFG	Nadelfeuchtgewicht
BFG	Blattfeuchtgewicht
W	Wirtel
CCE	Cold Condenser Effect
DBP	Desinfection By-Product
GWM	Grundwassermessstelle
NOEC	No Observed Effect Concentration
NWG	Nachweisgrenze
OTC	Open Top Chamber
ROS	Reactive Oxygen Species
GST	Glutathion - S - Transferase
SOD	Superoxiddismutase
POX	Peroxidase

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.2.2-1: Stoffflüsse von TCA zwischen Atmosphäre, Biosphäre, Boden und Grundwasser, nach: Schöler et al. [2003]	16
Abbildung 1.2.3-2: Transport- und Abbaupfade im Bereich pflanzlicher Systeme, nach Schnabel et al. [1997] in Collins et al. [2002].	27
Abbildung 2.1.3-1: Aufnahme, Abgabe, Umlagerung ausgewählter Blattinhaltsstoffe, aus: Lyr et al., [1992]	38
Abbildung 2.2.1-1: Expositions-kammer zur Applikation von Tetrachlorethen über Luftpfad auf Kiefern (<i>Pinus sylvestris</i> L.) und Birken (<i>Betula pendula</i> Roth); Untersuchungsstandort Taura, Freistaat Sachsen.....	43
Abbildung 2.2.1-3: Etablierte Kiefern-pflanzen (<i>Pinus sylvestris</i> L.) - links noch freistehend; rechts in Expositions-kammer am Untersuchungsstandort. Zeitpunkt Sommer 2000	49
Abbildung 2.2.1-5: Getopfte Birken-pflanzen August/2002	52
Abbildung 2.2.2-1: Luftbild der Versuchsanlage zur TCAA-Applikation über Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefern-pflanzen (<i>Pinus sylvestris</i> L.). Standorte der Versuchspflanzen im Bestand sind gekennzeichnet.	53
Abbildung 2.2.2-2: Kiefern-pflanze (<i>Pinus sylvestris</i> L.) des 2000er Gießversuches kurz vor TCAA-Applikation (in 10 l Wasser) am 09.05.2000.....	54
Abbildung 2.2.2-3: Luftbild der Versuchsanlage zur PER-Applikation über Luftpfad bei Kiefern-pflanzen (<i>Pinus sylvestris</i> L.). Untersuchte Kiefern-pflanzen sind im Bestand mit 251-260 (PER-Applikation) und 261-270 (Referenz) gekennzeichnet. Hauptwindrichtung entsprechend Diagramm 2.2.2-1.	56
Abbildung 2.2.3-2: Boden- und Grundwasserbelastungen auf dem Werksgelände der Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, nach: MUN [1994].....	58
Abbildung 2.2.3-3: Übersichtsplan des Untersuchungsstandortes Grube Antonie mit dem im Osten angrenzendem Chemiapark in Bitterfeld (Sachsen/Anhalt). 351- 356 = Birken-pflanzen (<i>Betula pendula</i> ROTH) auf Deponiekörper; AI, AII(Nord), AII(Süd), AIII = Birken-pflanzen (<i>Betula pendula</i> ROTH) im Umfeld der Deponie; P119, P122/1, P 231 = Grundwassermessstellen (GWM).....	60
Abbildung 3.1.6-1: Exemplarische Microschnittaufnahme zur Bestimmung der Jahrringbreite bei Kiefer (<i>Pinus sylvestris</i> L.) anhand des Baumes 14A. Gekennzeichnet sind Frühholz, Spätholz und Dichteschwankungen. Probenahmezeitpunkt Oktober/2002	99
Abbildung 3.1.6-2: Infolge Vertikaldruckes (Schneeeauflage) deformierte Zweige im Kronenbereich von Kiefern (<i>Pinus sylvestris</i> L.) nach chronischer PER-Applikation über Luftpfad in Expositions-kammern. Dargestellt sind die Kiefern-pflanzen 16A (PER-Applikation) und 20R (Referenz).	103
Abbildung 3.1.6-3: Druckholztracheiden im Querschnitt. Lichtmikroskopische Aufnahme eines Mikroschnittes des Jahrringes 2000 (Astunterseite). Baum 21R (Referenz). Stand 11.03.03.....	106
Abbildung 3.1.6-4: Lichtmikroskopische Aufnahme eines safraningefärbten Mikroschnittes des Astholzes (Jahrring 2002). Baum 13A (PER-Applikation), mit Kambium, Normalholz, Druckholz und Harzkanal.	106
Abbildung 3.1.6-5: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Astquerschnittes (Jahrringe 1999-2002). Baum 20R (Referenz). Durch farblichen Kontrast deutlich sichtbares Druckholz, in 2002 gegenüber 2000 und 2001 verringerter Druckholzanteil.	107

Abbildung 3.3.3-1: Schadbild Baum 182 (<i>Pinus sylvestris</i> L.) ca. 11 Monate nach TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel-Pfad (1,6 g TCA-Na) im Mai/2000. Stand 26.04.2001	134
Abbildung 3.3.3-2: Schadbilder bei Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) der NJ 1999 und NJ 2000 nach einmaliger Applikation unterschiedlicher TCA-Na-Mengen über Boden/Wurzel-Pfad im Mai/2000. Dargestellt für die Bäume 182, 181, 180, 179, 176 und 184. Stand 26.04.2001 [vgl. und Tabelle 3.3.1-1).....	136
Abbildung 3.5-1: Verbreitung von Tetrachlorethylen (PER) im Grundwasser der Region Bitterfeld-Wolfen im Herbst 1996 (<i>links</i>) und Sommer 1997 (<i>rechts</i>), nach: Thieken [2001]	151
Abbildung 3.5-2: Differierende Seneszenzgrade benachbarter Birkenpflanzen (<i>Betula pendula</i> ROTH) im Abstromgebiet der Grube Antonie (Chemiepark Bitterfeld) zum Zeitpunkt 22.10.02.....	155

Diagrammverzeichnis

Diagramm 2.1.4-1: Änderung des Wassergehaltes von Kiefernadeln unterschiedlicher Nadeljahrgänge (NJ) bei Kiefern (<i>Pinus sylvestris</i> L.) in Expositionskammern. Ausschluss nasser Depositionen bis November 2002. Variante Applikation war zusätzlich atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt. [Gew.% / NFG]	40
Diagramm 2.2.1-1: Vergleich von Qualität und Quantität der Globalstrahlung in Expositions-kammer und Freiland am Untersuchungsstandort Taura bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden. 09.04.02 und 03.05.02	44
Diagramm 2.2.1-2: Klima am Untersuchungsstandort Taura (Sachsen). Zeitraum Dez/00 – Jul/03. Lufttemperatur, Globalstrahlung und Luftfeuchte sind als Wochenmittelwerte, Niederschlag als Wochensumme dargestellt. Fehlzeiten in 2001: 7. Woche, 15.-16. Woche, 43.-50. Woche.....	45
Diagramm 2.2.1-3: Exemplarischer Vergleich der klimatischen Bedingungen in Expositions-kammern und Freiland am Untersuchungsstandort Taura (Sachsen). Zeitraum: 12.02.02 - 24.02.02 und 28.03.02 - 03.04.02	46
Diagramm 2.2.1-4: Begasungsregime der PER-Applikation über den Luftpfad am Untersuchungsstandort Taura für den Zeitraum Juni/2000 bis November/2002. (PER – reinst 99 %, MERCK).....	48
Diagramm 2.2.2-1: Windrichtung (Tagesmittelwerte) am Untersuchungsstandort Starkastenversuch im Zeitraum November/2000 bis November/2002.	55
Diagramm 3.1.1-1: Vergleich der TCA-Monatsmittelwerte [$\mu\text{gTCA/kg NTG}$] in jeweils einjährigen Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) bei unterschiedlichen PER-Applikationsmengen der Jahre 2000 und 2001	61
Diagramm 3.1.2-1: Monatsmediane der PER/TCA-Gehalte in Kiefernadeln des NJ 2001 (<i>Pinus sylvestris</i> L.) nach PER-Applikation über den Luft/Nadel-Pfad. Klimatische Verhältnisse am Untersuchungsstandort. Zeitraum Juni/2001 - Juni/2003; Konzentrationsangaben in $\mu\text{g/kg NTG}$	66
Diagramm 3.1.2-2: Korrelation summierter TCA- bzw. PER-Nadelgehalte von Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) nach PER-Applikation über den Luftpfad. Untersuchungszeitraum Juni/2001 – Juli/2003. 13A, 14A, 16A, 17A = PER-Applikation. [$\mu\text{g/kg NTG}$]	67
Diagramm 3.1.3-1: An-/Abreicherungsverhalten atmosphärischen Tetrachlorethens in Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) unterschiedlicher Nadeljahrgänge (NJ 2000, NJ 2001). [$\mu\text{g PER/kg NTG}$].....	74
Diagramm 3.1.4-1: Verteilung von TCA und PER zwischen Nadelinnenfraktion und epikutikulären (epik.) Wachsschichten bei einjährigen Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) nach PER-Applikation über Luftpfad.	80
Diagramm 3.1.5-1: TCA(A)/PER-Gehalte in Kiefernadeln und Kiefernästen des 2001er Jahrganges während und nach PER-Applikation über den Luftpfad bei Kiefer (<i>Pinus sylvestris</i> L.); [$\mu\text{g/kg TG}$]	84
Diagramm 3.1.5-2: TCA/PER-Gehalte im Astmaterial der Jahrgänge 2000/2001/2002 bei Kiefer (<i>Pinus sylvestris</i> L.) während atmosphärischer PER-Applikation. Zeitraum April/2002 – August/2002; [$\mu\text{g/kg ATG}$]	86
Diagramm 3.1.6-1: Entwicklung der Nadelelementgehalte für K, Mg, Mn und Fe bei PER-begasteten Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) für die Nadeljahrgänge 2001 und 2002.	

Untersuchungszeitraum Juni/2001 – Juli/2003; PER-Applikation bis November/2002. Baumspezifische Monatsmedianwerte [mg/kg NTG].....	90
Diagramm 3.1.6-2: Linearisierte Trendkurven der Nadelelemente Mangan, Kalium und Magnesium in PER-begasteten Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) für die Nadeljahrgänge 2001 und 2002 [mg/kg NTG]. Untersuchungszeitraum Juni/2001-Juli/2003; PER- Applikation bis November/2002. Summierte PER/TCA-Belastungen entsprechend Kapitel 5.6.1 [µg/kg NTG]. 13A, 14A, 16A, 17A = PER-Applikation; 20R/21R = Referenz.....	93
Diagramm 3.1.6-3: Frühholz, Spätholz und Jahrringbreiten bei Kiefern (<i>Pinus sylvestris</i> L.) nach chronischer PER-Applikation über den Luftpfad. Zeitraum 1999 – 2002. Radialzuwachs (Jahrringbreite) in [mm].....	100
Diagramm 3.1.6-4: Schneehöhen im Kreis Torgau-Oschatz (Sachsen), nach: www.wetteronline.de.....	102
Diagramm 3.2.1-1: PER/TCA-Konzentration in Birkenblättern (<i>Betula pendula</i> ROTH) nach PER-Applikation über den Luftpfad in den Jahren 2001 und 2002. Mitte Juli/2001 bis Mitte August/2001 begrenzter Trockenstress. [µgTCA/kg BTG]. Angabe der PER- Applikationsmengen als Monatsmediane [µg/kg BTG].....	114
Diagramm 3.2.2-1: TCA/PER-Memorieeffekte bei Birkenblättern (<i>Betula pendula</i> ROTH) nach vorjähriger PER-Applikation über den Luftpfad. Applikationszeiträume: 22.05.2001 - 31.10.2001 und 25.04.2002 - 25.10.2002. Monatsmediane [µg/kg BTG]	118
Diagramm 3.3.1-1: Monatsmediane der TCAA-Konzentration in Kiefernadeln (<i>Pinus</i> <i>sylvestris</i> L.) nach einmaliger TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel- Pfad [µg TCA]/[kg NTG].....	125
Diagramm 3.3.1-2: Klimatische Bedingungen am Untersuchungsstandort für die Zeiträume Januar – April der Jahre 2001 und 2002.....	130
Diagramm 3.3.2-1: Entwicklung der TCAA-Konzentrationen [µg TCA]/[kg NTG] in Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) verschiedener Jahrgänge über mehrere Vegetationsperioden nach einmaliger Applikation unterschiedlicher Mengen TCA-Na über den Boden/Wurzel-Pfad im Mai/2000.	133
Diagramm 3.4-1: Entwicklung der PER- und TCA-Gehalte in einjährigen Kiefernadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) während PER-Applikation über den Luftpfad an einem Waldstandort. Untersuchungszeitraum 06.03.2001 bis 30.10.2001. NJ 2000. 10 Kiefern (251bis 260 = PER-Applikation); 10 Kiefern (261 bis 270 = Referenz).	147
Diagramm 3.4-2: Summarische PER- und TCA-Belastung einjähriger Kiefernadeln (<i>Pinus</i> <i>sylvestris</i> L.) nach PER-Applikation über den Luftpfad an einem Waldstandort. Untersuchungszeitraum 06.03.2001 bis 30.10.2001. Nadeljahrgang 2000. 10 Kiefern (251bis 260 = PER-Applikation); 10 Kiefern (261 bis 270 = Referenz).	148
Diagramm 3.5-1: Entwicklung der TCA-Gehalte in Birkenblättern (<i>Betula pendula</i> ROTH) am Untersuchungsstandort Grube Antonie (Region Bitterfeld-Wolfen). [µg/kg BTG].	153
Diagramm 3.5-2: TRI-, PER- und TCA-Gehalte im Blattmaterial und Astholz von Birkenpflanzen (<i>Betula pendula</i> ROTH) am Untersuchungsstandort Grube Antonie. Probenahmetermin 03.06.02.....	155

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.2.1-1: Anwendungsbereiche ausgewählter leichtflüchtiger LCKW.....	5
Tabelle 1.2.1-2: Globale, jährliche Stoffflüsse für wichtige troposphärische Quellen und Senken ausgewählter LCKW [Mt Cl / a], Auszug aus Keene et al. [1999].....	10
Tabelle 1.2.2-1: Weltweite Anwendungsbereiche für TCA und Na-TCAA.....	12
Tabelle 2.1.2-1: Technische Spezifikationen der Headspace-GC-Analytik zur Bestimmung von TCA/TCAA und verschiedener LCKW.....	35
Tabelle 2.1.3-1: Messbedingungen ICP-OES mit Nachweisgrenzen, gemessenen Emissionslinien und mittleren Standardabweichungen.	36
Tabelle 2.1.3-2: Wiederfindungsraten bei Nadelprobenstandard (National Bureau of Standards Certificate of Analysis; Washington D.C. 20234, Standard Reference Material 1575 - Pine Needles). [µg/g].....	37
Tabelle 2.1.3-3: Die Pflanzennährstoffe: Aufnahme- und Bindungsform, Funktion und Gehalte in Pflanzen, nach: Ulrich [1987/88] - Auszug aus Lyr et al., [1992]	37
Tabelle 2.2.1-1: Technische Spezifikationen der Expositions-kammern am Untersuchungsort Taura, Sachsen	42
Tabelle 2.2.1-2: Technische Parameter der meteorologischen Messstation Taura, Freistaat Sachsen.....	45
Tabelle 2.2.1-3: PER-Applikationsregime in Expositions-kammer; Untersuchungsstandort Taura, Sachsen. PER-Startkonzentration bezogen auf schlagartige Verdampfung des PER und Gleichverteilung in der Kammeratmosphäre (idealisiert).	48
Tabelle 2.2.2-1: Über den Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefern (<i>Pinus sylvestris</i> L.) applizierte TCAA-Mengen. (Gießversuch 2000 und Gießversuch 2001). In 2001 jeweils 2 Kiefern-pflanzen in einer Konzentrationsstufe.	54
Tabelle 3.1.2-1: Summarische und mittlere TCA- und PER-Belastungen von Kiefern-nadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) nach PER-Applikation über den Luftpfad. Untersuchungszeitraum Juni/2001 = Juli/2003. 13A, 14A, 16A, 17A – PER-Applikation; 20R und 21R = Referenz. [µg/kg NTG].....	67
Tabelle 3.1.3-1: Pflanzliche Vitalität des NJ 2000 [PJ _(ABS)] vor Beginn der PER-Applikation am 13.03.02 und PER- Nadelkonzentrationen des NJ 2000 und NJ 2001 bei Kiefer (<i>Pinus sylvestris</i> L.).....	74
Tabelle 3.1.6-1: Durchschnittliche und summierte TCA/PER-Belastungen in Kiefern-nadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) während und nach PER-Applikation über Luftpfad für den Untersuchungszeitraum Juni/2001 bis Juli/2003. Nadeljahrgänge NJ 2001 und NJ 2002. [µg/kg NTG]	89
Tabelle 3.1.6-2: Vergleich der Nadelelementgehalte halbjähriger, PER-begaster Kiefern-nadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) (Probenahmezeitraum November/2001 bis Januar/2002) mit Literaturwerten [aus Lyr et al., 1992] zur mittleren Elementkonzentration halbjähriger Kiefern-nadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.).....	91
Tabelle 3.2.2-1: TCA/PER-Konzentrationen im Astmaterial von Birken-pflanzen (<i>Betula pendula</i> ROTH) nach vorjähriger PER-Applikation über den Luftpfad. Holzjahrgänge 2000/2001 (in drei Gruppen – entsprechend Diagramm 3.2.2-1). Probenahmedatum 04.04.2002 – ca. 6 Wochen vor PER-Applikation in 2002. [µg/kg ATG]	118
Tabelle 3.3.1-1: Mittlere jährliche TCAA-Konzentration in Kiefern-nadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) nach einmaliger Applikation von TCAA-Na über den Boden/Wurzel- Pfad.	127

Tabelle 3.3.3-1: TCAA-Konzentration in Kiefernnadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) der NJ 1999 und NJ 2000 nach TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel-Pfad im Mai 2000. Stand 26.04.2001	139
Tabelle 3.3.4-1: Individuenabhängige Unterschiede des TCAA-Anreicherungsverhalten in Kiefernnadeln (<i>Pinus sylvestris</i> L.) des NJ 2000 nach TCAA-Applikation über Boden/Wurzel- Pfad im Mai 2000.	142
Tabelle 3.3.5-1: Mittelwerte summarischer PER- und TCA-Nadelgehalte nach PER-Applikation über Luftpfad bei Kiefernpflanzen (<i>Pinus sylvestris</i> L.) an einem Waldstandort. Untersuchungszeitraum März/2001 bis September/2001. [$\mu\text{g}/\text{kg}$ NTG]	149
Tabelle 3.3.5-1: Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser der Grundwassermessstellen 199, 122 und 231. Probenahmetermin 23.04.02. Lage der GMW entsprechend Abbildung 2.2.3-3. [$\mu\text{g} / \text{l}$].....	152
Tabelle 3.3.5-2: LCKW- und TCA-Gehalte in Birkenblättern (<i>Betula pendula</i> ROTH) am und im Bereich der Untersuchungsstandortes Grube Antonie (Region Bitterfeld-Wolfen). [$\mu\text{g}/\text{kg}$ BTG]	153
Tabelle 3.3.5-3: LCKW- und TCA-Gehalte im Astmaterial der Jahrgänge 2000, 2001 und 2002 bei Birkenpflanzen (<i>Betula pendula</i> ROTH) am Untersuchungsstandort Grube Antonie (Bitterfeld-Wolfen) [$\mu\text{g}/\text{kg}$ ATG].....	154
Tabelle 3.3.5-4: Korrelation von TCA-, PER und TRI-Gehalten in Birkenblättern und – zweigen (<i>Betula pendula</i> ROTH) am Untersuchungsstandort Deponie Antonie. Probenahmetermin 03.6.02. (vgl. Tabelle 3.5-2 und 3.5-3)	156

1 Einführung

Spätestens seit Beginn der industriellen und insbesondere der wissenschaftlich-technischen Revolution Anfang des 20. Jahrhunderts beeinflusst der Mensch in immer stärkerem Maße seine direkte und indirekte Umwelt.

Nahezu sämtliche produzierten Substanzen verbleiben letztlich zumindest teilweise in der Umwelt, werden dort akkumuliert und/oder in die natürlichen Stoffkreisläufe eingebunden. Dabei handelt es sich oftmals um Substanzen oder deren Folgeprodukte, mit deren Art oder Menge die betroffenen Umweltkompartimente im Laufe der Evolution nicht konfrontiert waren und welche gegebenenfalls destabilisierend auf Ökosysteme wirken können.

Die Folge sind Verschiebungen innerhalb des ökologischen Gleichgewichtes, welche vom Menschen früher oder später als zumeist negative Veränderungen der gewohnten Umwelt wahrgenommen werden. Dabei sind die Geschwindigkeiten, mit denen sich diese Veränderungen vollziehen, höchst variabel und die den jeweiligen Ursache-Wirkungs-Beziehungen zugrundeliegenden Einflussfaktoren aufgrund deren Vielzahl und Interaktionen oft nicht eindeutig voneinander abzugrenzen.

Das ursprünglich aus der Forstwirtschaft stammende Prinzip der Nachhaltigkeit wird zunehmend auch auf die Umweltpolitik übertragen und besagt hier im wesentlichen, dass die Entnahme von Rohstoffen aus der Natur und die Einbringung von (Schad)stoffen in die Natur nur in dem Umfang erfolgen darf, in dem die Natur bzw. das entsprechende Ökosystem diese Änderungen auffangen kann. Hierzu ist es jedoch notwendig, die Belastbarkeit des betrachteten Systems auch auf längere Perspektive und hinsichtlich der Wirkungen und Interaktionen verschiedenster Einflussfaktoren einzuschätzen.

In diesem Zusammenhang stellt sich zunehmend die Frage, wie oder inwieweit pflanzliche Ökosysteme in der Lage sind, auf künftige weltweite klimatische Veränderungen zu reagieren und welche Rolle dabei zusätzliche chemische Stressoren spielen könnten.

Die Stoffgruppe der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) ist seit Mitte der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts verstärkt in das Interesse von Wissenschaft, Industrie und Politik gerückt. Die im Millionen-Tonnen-Maßstab produzierten Substanzen, die weltweit in vielfältigster Weise zum Einsatz kommen, entweichen dabei bisher überwiegend unkontrolliert in die Umwelt und reichern sich in den verschiedenen Umweltkompartimenten an. Neben den industriellen Anwendungen stellen auch Altlasten eine wichtige, oftmals lokal begrenzte Quelle für LCKW dar.

Sowohl die ursprünglich in die Umweltkompartimente eingetragenen LCKW als auch einige ihrer möglichen Abbauprodukte stehen im Verdacht oder sind bereits identifiziert, den Menschen, wie auch dessen Umwelt in verschiedenster Art und Weise negativ zu beeinflussen.

Für Trichlorethen (TRI) und Tetrachlorethen (PER), zwei der wichtigsten Vertreter der LCKW, wurde Trichloressigsäure (TCA) als eines der möglichen Abbauprodukte in der Atmosphäre, der Hydrosphäre und der Geosphäre identifiziert. TCA bzw. deren Salze und Homologen fand als Herbizid u.a. gegen monokotyle Gräser bis Ende der 80er Jahre (20. Jh.) weltweit in der Land- und Forstwirtschaft Verwendung.

Mittlerweile sind verschiedene negative phytotoxische Effekte der TCA auf Nutz- und Forstpflanzen bekannt, weshalb die Verwendung zumindest in Europa eingestellt wurde.

Dennoch können weltweit auch heute noch zum Teil stark erhöhte pflanzliche TCA-Gehalte festgestellt werden. Bisher wird dies auf den direkten Eintrag von in der Atmosphäre, z.B. aus PER und TRI, gebildeter TCA zurückgeführt, welche sich über den Luft/Blatt-Pfad oder den Boden/Wurzel-Pfad in der Pflanze anreichert. Zudem kann TCA direkt im Boden gebildet werden (z.B. aus PER oder TRI) und anschließend ebenfalls über den Boden/Wurzel-Pfad aufgenommen werden.

Da Trichloressigsäure in wässriger Lösung nahezu vollständig dissoziiert, handelt es sich für die bisher beschriebenen Aufnahmepfade jedoch richtiger Weise nicht um TCA, sondern um deren Salz, dem Trichloracetat (TCAA).

Ein für terrestrische Pflanzen bisher nicht oder nur ansatzweise diskutierter Eintragungspfad für TCA besteht in der Aufnahme eines TCA-Vorläufers (z.B. PER) über den Luft/Blatt- oder Boden/Wurzel-Pfad und der anschließenden Umsetzung zu TCA direkt in der pflanzlichen Matrix. Die Umsetzung von PER zu TCA könnte dabei, ähnlich wie in der Atmosphäre, durch Angriff reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) initiiert werden. Wesentlichen Einfluss auf die TCA-Bildungsraten in der Pflanzenmatrix sollten daher die verfügbaren Konzentrationen von PER und ROS am Ort der Reaktion haben. Die pflanzlichen ROS-Konzentrationen können sich bei photosynthetisch aktiven Pflanzen, insbesondere bei Trockenstress und im Bereich der Chloroplasten, stark erhöhen, während luftgetragenes PER die Blattmatrix nahezu vollständig durchflutet und dem physikalischen Gleichgewicht folgend, je nach klimatischen Bedingungen, mehr oder weniger große Verweilzeiten in der Blattmatrix aufweist.

Die Umsetzung von PER zu TCA (durch ROS initiiert) ist daher besonders im Bereich der Chloroplasten zu vermuten, wobei die klimatischen Verhältnisse des Standortes einen erheblichen Einfluss auf die Umsetzungsraten von PER zu TCA haben dürften.

Für die auf diese Weise direkt in der Pflanzenmatrix gebildete TCA müsste sich eine bezüglich des über den Boden/Wurzel-Pfad aufgenommenen TCAA erhöhte phytotoxische Relevanz ergeben, da zu den bekannten phytotoxischen Effekten des TCAA noch die direkte Säurewirkung der TCA hinzukäme und zudem der Ort der Wirkung aufgrund der verschiedenen Eintragspfade variiert.

Im Landkreis Bitterfeld (Sachsen-Anhalt) befinden sich großräumig emittierende Altstandorte und Altablagerungen, von welchen mehr oder weniger starke LCKW-Kontaminationen der Atmo-, Hydro- und Geosphäre ausgehen.

Im Zuge der weltweiten klimatischen Veränderungen wird für die mitteldeutschen Regionen östlich des Harzes ein Rückgang der Niederschlagsmengen diskutiert [PIK, 2002]. In einem derartigen Szenario würden sich u.a. langanhaltende Trockenperioden ausbilden, welche geeignet wären die Vegetation der betroffenen Gebiete zu destabilisieren.

Es stellt sich daher die Frage, welches derzeitige phytotoxische Risiko von den LCKW-Emittenten des mitteldeutschen Raumes hinsichtlich der sich in deren Lee befindlichen Vegetation ausgeht und inwieweit sich die zukünftig zu erwartenden veränderten klimatischen Bedingungen auf dieses Risiko auswirken.

1.1 Zielstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Umsetzung von luftgetragendem PER zu TCA in der Pflanzenmatrix unter besonderer Berücksichtigung der Witterungseinflüsse in umweltrelevanten PER-Konzentrationsbereichen nachzuweisen und mögliche phytotoxische Effekte am Beispiel der Birke (*Betula pendula* ROTH) und der Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) zu erfassen.

Weiterhin sollte die Anreicherung von über den Boden/Wurzel-Pfad aufgenommenem TCAA in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen, unter Berücksichtigung der klimatischen Bedingungen und in der natürlichen Umgebung der Versuchspflanzen untersucht und mögliche resultierende phytotoxische Effekte erfasst werden.

Anhand des Beispiels Deponie Antonie, einer industriellen Altablagerung im Landkreis Bitterfeld (Sachsen Anhalt), sollte die Gefahr, welche von TCA- bzw. LCKW-kontaminierten Grund- und Oberflächengewässern ausgeht, untersucht und deren Einfluss auf die sich im Lee befindliche Vegetation erfasst werden.

Das phytotoxische Risiko der in der Umwelt detektierbaren PER-, TRI- und TCA-Gehalte sollte unter Berücksichtigung der derzeitigen und der zukünftig zu erwartenden klimatischen Bedingungen eingeschätzt werden.

1.2 Wissensstand LCKW und TCA

1.2.1 Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

1.2.1.1 Historie / Produktion / Verwendung

Als Anfang der 30er Jahre (20.Jh.) in den Labors von General Motors Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) entwickelt wurden, glaubte man zunächst, die idealen Kälte- und Lösemittel gefunden zu haben. FCKW sind für Menschen weitgehend ungiftig, unbrennbar, nichtexplosiv und zeichnen sich durch geringes Reaktionsbestreben mit anderen Stoffen und für Kältemittel ideale thermodynamische Eigenschaften aus.

Von den weltweit bis 1992 über 20 Mio. t produzierten FCKW gelangten über 90 % in die Atmosphäre [AFEAS, 1993]. Molina und Rowland erkannten bereits 1974 die zerstörerische Wirkung der Fluor-Chlormethane auf stratosphärisches Ozon, jedoch wurde die Brisanz dieser Reaktionen erst mit der Entdeckung und Erforschung des Ozonloches über der Antarktis durch FARMAN et al. [1985] und SOLOMON [1990] und vielen anderen richtig verdeutlicht.

Das Wiener Übereinkommen vom März 1985 zum Schutz der Ozonschicht hat die internationale Staatengemeinschaft, besorgt über den Abbau der Ozonschicht, 1987 in Montreal zur Verabschiedung eines Zusatzprotokolls veranlasst, mit dem Ziel, den Einsatz einiger FCKW und Halone schrittweise zu verringern. 165 Staaten ratifizierten seitdem dieses Protokoll.

1990 in London und 1992 in Kopenhagen wurde das Protokoll grundlegend revidiert und im Zuge dessen ein vollständiges Verbot der Herstellung und des Verbrauchs einer umfangreichen Liste ozonschichtabbauender Stoffe innerhalb angemessener Fristen beschlossen.

Dieses Verbot trat am 1. Januar 1996 für die Industrieländer in Kraft. Für die Entwicklungsländer wird es ab dem 1. Januar 2010 bindend sein.

Die seit 1994 festzustellende langsame Verringerung der Chlorkonzentration in der Atmosphäre ist vor allem auf die seit 1989 um mehr als 80 % gesunkene weltweite Produktion der wichtigsten ozonschichtabbauenden Stoffe zurückzuführen.

Bei strikter Einhaltung der derzeitigen Bestimmungen des Protokolls und der zusätzlichen Maßnahmen bezüglich Methylbromid und teilhalogener Kohlenwasserstoffe ist mit einem Erreichen des Zustandes von 1980, aufgrund der teilweise hohen atmosphärischen Halbwertszeiten der FCKW (bis zu 100 Jahre), nicht vor Mitte des 21. Jahrhunderts zu rechnen.

Die Klimarahmenkonventionen - zuletzt in Johannesburg - haben nunmehr auch teilhydrierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (H-FCKW) und perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW/PFC)

als potenzielle Treibhausgase erkannt und verbindliche mengenmäßige Ziele für deren Begrenzung festgelegt.

Der schnelle Austausch der im Montrealer Protokoll und dessen Folgeabkommen sowie den Klimarahmenkonventionen aufgeführten Substanzen durch entsprechende Ersatzstoffe brachte mit sich, dass zunächst nur wenig über deren Umweltverhalten bekannt war.

Derzeit steht unter anderem die Gruppe der LCKW im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Sie stellt eine Untergruppe der Chlorkohlenwasserstoffe dar und wird hauptsächlich durch chlorierte Methane, Ethane u. Ethene repräsentiert; also Substanzen mit Siedepunkten $< 160\text{ °C}$. Mit Ausnahme der bei Normalbedingungen gasförmigen monochlorierten Verbindungen sind alle LCKW farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung. Sie sind überwiegend unbrennbare und gute Lösungsmittel für viele lipophile Substanzen (Fette, Wachse, Harze). Ihre Wasserlöslichkeit, im Promille-Bereich und darunter, ändert sich je nach Chlorierungsgrad und Strukturmerkmalen [RÖMPP, 2000].

Tabelle 1.2.1-1: Anwendungsbereiche ausgewählter leichtflüchtiger LCKW

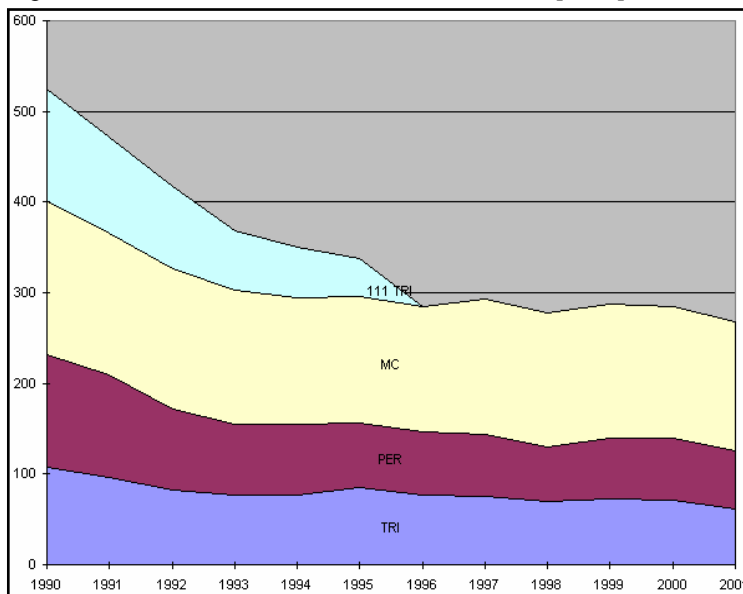
Verbindung	Formel	Anwendung
Chlormethan (Methylchlorid)	CH_3Cl	Zwischenprodukt in der chemischen Industrie
Dichlormethan (Methylenchlorid - MC)	CH_2Cl_2	Abbeiz- und Lösungsmittel, Extraktionsmittel, Elektro- und Pharmaindustrie
Trichlormethan (Chloroform)	CHCl_3	Extraktionsmittel, Lsm. für Öle, Harze, Kautschuk, FCKW- Herst., Tierkörperverwertung, Herstellung von Speiseöl und Nahrungsfett
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	CCl_4	FCKW-Herstellung, Löse- und Extraktionsmittel
1,1,1- Trichloethan (1,1,1-TRI)	$\text{Cl}_3\text{C} - \text{CH}_3$	Metallentfettung, Komponente in Lösungsmittelgemischen
1,1,2- Trichlorethan (1,1,2-TRI)	$\text{Cl}_2\text{CH} = \text{CH}_2\text{Cl}$	Herstellung von Vinylchlorid, chirurgisches Nahtmaterial, Speise- ölen und Nahrungsfetten, Lösungsmittel für Chlorkautschuk
Trichlorethen (TRI)	$\text{Cl}-\text{CH} = \text{CCl}_2$	Metallentfettung, Extraktionsmittel, Chemieindustrie, optische- und Textilindustrie, Glasindustrie, Herstellung von Speiseölen, Nah- rungsfetten und Pharmaprodukten
Tetrachlorethen (PER)	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$	Chemische Reinigung, Metallentfettung, Extraktionsmittel, chem. Zwischenprodukt, Herst. von Speiseölen und Nahrungsfetten, aze- trophe Trocknung, Pharmaka

Perchlorethen, Methylenchlorid und Trichlorethen sind die derzeit anstelle der FCKW- bzw. H-FCKW meistverwendeten Ersatzstoffe. 1,1,1-Trichlorethan wird aufgrund seines Ozonabbaupotenzials in der oberen Atmosphäre seit 1996 im Bereich der Europäischen Union so gut

wie nicht mehr verwendet. Neueinstufungen hinsichtlich der toxikologischen Relevanz für Mensch und Umwelt, zumindest auf europäischer Ebene, werden auch für PER, TRI und MC erwogen. TRI wurde bereits 2002 hinsichtlich seiner Kanzerogenität von Kategorie 3 auf Kategorie 2 hochgestuft und wird nunmehr als „kann Krebs erzeugen“ bezeichnet. 1998 wurden weltweit ca. eine Million Tonnen an chlorierten Lösungsmitteln hergestellt, wovon allein auf Westeuropa etwa 300'000t entfielen. Ein Überblick der weltweiten Produktionszahlen zwischen 1980 und 1996 findet sich bei MIDGLEY und MCCULLOCH [1999].

Recycling, der Einsatz von Alternativverfahren und technische Optimierung der Industrieanlagen hin zu geschlossenen Arbeitskreisläufen haben seit 1990 zu einem kontinuierlichen

Diagramm 1.2.1-1: Entwicklung des Lösemittelsabsatzes in Westeuropa im Zeitraum 1990 – 2001, nach: EUROCHLOR [2002].



Rückgang der Verkaufszahlen für chlorierte Lösungsmittel in Westeuropa geführt. Allerdings dürfte auch die geringe weltwirtschaftliche Konjunktur der letzten Jahre einen entsprechend dämpfenden Einfluss auf diese Produktionszahlen ausgeübt haben.

Zukünftig ist sowohl für den nordeuropäischen und nordamerikanischen Raum als auch für den mittleren Osten im Zuge

einer wirtschaftlichen Belebung mit steigenden Absatzzahlen zu rechnen. Für Asien, Südostasien, Russland und Afrika (mit Ausnahme von Südafrika) können diesbezüglich derzeit nur recht ungenaue Angaben gemacht werden, da hier nur wenige gesicherte Informationen zur Verfügung stehen, jedoch wird sich auch hier die wirtschaftliche Entwicklung in entsprechender Steigerung von Produktion und Absatz niederschlagen. Die Bruttoinlandsprodukte haben sich als gute Parameter zur Abschätzung der Halogenkohlenwasserstoff-Verbräuche einzelner Staaten herausgestellt [MCCULLOCH et al., 1994].

Eine Alternative zum Einsatz chlorierter Lösungsmittel zur Extraktion und Reinigung synthetischer und natürlicher Substanzen besteht z.B. in der Verwendung von nahezu kritischem und superkritischem Kohlendioxid. Erfolgreich etabliert sind diese Verfahren seit längerem bei der Entkoffeinierung von Kaffee und Tee (CO₂ an Stelle von Methylenchlorid – DCM), bei der Extraktion biologischer Produkte aus Heilkräutern, Gewürzen und Gemüse sowie bei der

chemischen Reinigung. Flüssiges CO₂ wird hierbei komprimiert und erhitzt, bevor es in den Extraktionsbehälter gebracht wird. Das mit dem gelösten Wertstoff beladene CO₂ durchläuft anschließend einen Abscheider, in welchem das Lösevermögen von CO₂ durch entsprechendes Einstellen von Druck und Temperatur stark vermindert wird, was zum Ausfallen der Extrakte führt. Durch mehrstufige Druckeinstellungen können so verschiedene Extrakte abgetrennt werden [u.a. DAHMEN, 2003; DAHMEN et al., 1998].

Wichtigen Anwendungsbereiche für PER sind u.a. bei NICNAS [2001] aufgeführt.

1.2.1.2 Quellen und Senken

Quellen

Die ubiquitär verbreiteten LCKW sind überwiegend anthropogenen Ursprungs, wobei besonders die Staaten der nördlichen Hemisphäre, insbesondere im Winter, den Hauptteil der atmosphärischen LCKW-Konzentrationen verursachen [WIEDMANN, 1994; KOPPMANN, 1993].

Ballungsgebiete, Altlasten und Industriezentren gelten gemeinhin als großflächige Emittenten, zusätzlich werden vor allem in Zweit- und Drittstaaten, wo Restmüll zum Heizen und zur Befuerung von offenen Kochstellen verwendet wird, erhebliche Mengen chlororganischer Verbindungen (u.a. auch CKW) emittiert.

GARCIA et al. [1992] fanden in den Abgasen von Kohlekraftwerken in Abhängigkeit von den Verbrennungsbedingungen unter anderem PER, TRI und 1,1,1-TRI. Der Anteil atmosphärischen Chlormethans, welches von Müllverbrennungsanlagen, Hausfeuerung und Kohlekraftwerken ausgeht, ist bei MCCULLOCH et al. [1999] umfassend behandelt.

PER, TRI und 1,1,1-TRI wurden von LOPEZ et al. [1987] und HVOC (halogenierte, volatile organische Kohlenwasserstoffe) von GILLI et al. [1988, 1990] in Abgasen von Kraftfahrzeugen bestimmt. Die Menge der von benzinbetriebenen KFZ insgesamt emittierten LCKW ist seit Einführung der Katalysatortechnik (bleifreies Benzin) und dem Verbot der sogenannten Scavenger im Jahre 1992 (20. VO BimschG) jedoch vernachlässigbar gering.

Die sogenannten „Desinfection By-Products“ (DBP), welche bei der Chlorierung von Wasser als Nebenprodukte entstehen können [WILLIAMS, 1999; ALLONIER, 1999], sind höchstens von lokaler Bedeutung. JUUTI et al. [1995, 1996] führten die Anreicherung von TCA bei in der Nähe von Zellstofffabriken beprobten Pflanzenspezies (u.a. *Pinus sylvestris*) auf industrielle Emissionen atmosphärischer TCA- Präkursoren zurück. Biomassebrände sind schon länger als potenzielle Quelle verschiedener halogenorganischer Verbindungen, vor allem MC, bekannt [RUDOLPH, 1995 und 1999; BLAKE, 1999].

Da 90 % dieser Brände durch Menschen induziert werden [LOBERT, 1999], sind die daraus resultierenden COC trotz der zugrundeliegenden natürlichen Bildungsprozesse nicht als natürlichen Ursprungs einzustufen.

MCCULLOCH et al. [1999] stellen die weltweiten industriellen Emissionen für TRI, PER und MC zusammen.

Die für Risikoabschätzungen unabdingbare Identifizierung und Bilanzierung natürlicher Synthesewege der HVOC erweist sich aufgrund des hohen anthropogenen HVOC-Anteils in den Umweltkompartimenten als besonders schwierig.

MCCULLOCH et al. [1999] stellen für Methylenchlorid eine gute Übereinstimmung zwischen dokumentierten anthropogenen Emissionen und atmosphärischen MC- Konzentrationen fest, wohingegen für PER etwa 25 % der atmosphärischen Konzentrationen nicht durch anthropogene Emissionen erklärt werden können. Nach HOEKSTRA [1995] und WEVER [1991] kann der Anteil natürlich gebildeter HVOC unter Umständen die anthropogenen Emissionen um mehrere Größenordnungen übertreffen.

Verständlicherweise besteht vor allem bei Produzenten und industriellen Anwendern ein großes Interesse an der Identifizierung und Bilanzierung natürlicher HVOC- Quellen, um die Relevanz der in der Umwelt detektierbaren Konzentrationen und der damit verbundenen Verantwortlichkeiten möglichst eindeutig zu klären [LECLOUX, 2003].

Die Zahl derzeit bekannter, natürlich gebildeter halogenorganischer Verbindungen, vorwiegend chloriert und bromiert, wird bei GRIBBLE [2003] mit 3800 angegeben. Systematische Betrachtungen der bis vor kurzem noch als generell xenobiotisch angesehenen chlororganischen Verbindungen finden sich u.a. bei ÖBERG [2002], SCHÖLER [2000] sowie VAN PÈE und BALLSCHMITTER [2003]. Das Bildungspotenzial verschiedener HVOC in natürlichen Böden haben u.a. KEPPLER et al. [2000, 2002, 2003], HOEKSTRA et al. [1998] sowie HASELMANN et al. [2000] untersucht.

Marine Algen wurden u.a. von ABRAHAMSSON et al. [1995] UND ABRAHAMSSON und PEDERSEN [2000] als Quelle für PER- und TRI identifiziert, was jedoch von MARSHALL et al. [2000] in Frage gestellt wurde.

SUNDSTRÖM et al. [1996] fanden TRI-Produktion bei Rotalgen und sowohl SCARATT und MOORE [1998] als auch LATURNUS [1996] konnten VOC-Produktion bei Phytoplankton und arktischen Mircoalgen feststellen. Hinweise auf marine Quellen für TCE und PER erhielten DIMMER et al. [2001] auch durch Bestimmung atmosphärischer TCE- und PER-

Konzentrationen über dem Nordatlantik und dem arktischen Ocean. Durch Analysen von Eisbohrkernen ließen sich nach BUTLER et al. [1999] historische, atmosphärische Halogenkohlenstoffkonzentrationen nachweisen.

GRIBBLE [2003] und KHALIL et al. [1999] stellten Daten zu natürlichen Quellen von HVOC (z.B. Pilze, Böden, Pflanzen und Ozeane) zusammen.

WEIBFLOG et al. [2004] identifizieren Salzseen in Südrussland als natürliche Quelle verschiedener LCKW (u.a. TRI, PER, 1,1,1-TRI).

JORDAN [2003] gab unter anderem einen Überblick über den derzeitigen Wissensstand hinsichtlich der vieldiskutierten vulkanischen LCKW-Emissionen. Entsprechend seinen Untersuchungen stellen vulkanische Emissionen keine signifikanten Quellen für LCKW im globalen Maßstab dar.

Senken

Die angesprochenen Substanzen (LCKW) sind aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften in allen Umweltkompartimenten nachweisbar, wobei ihre Lipophilie die Verteilung sowohl hin zu pflanzlichen und tierischen Geweben als auch zu humusreichen Böden verschiebt. Gäbe es keine entsprechenden Abbauewege, würden sie sich im Laufe der Zeit immer stärker anreichern. Da dies nicht der Fall ist, muss von der Existenz entsprechender, kompartimentabhängiger Abbauewege ausgegangen werden.

Der atmosphärische Abbau, als eine der wichtigsten Senken für leichtflüchtige halogenorganische Verbindungen, ist u.a. bei FRANKLIN [1994], FOLBERTH et al. [2003], SIDEBOTTOM und FRANKLIN [1996], THÜNER et al. [1999] sowie PRINN et al. [1995] beschrieben. Während der OH-Radikal initiierte Abbau von PER bzw. TRI u.a. ITOH et al. [1991] und TICHENOR et al. [2001] beschäftigte, untersuchten beispielsweise THÜNER et al. [1999] den durch Chlorradikale initiierten atmosphärischen Abbau.

Nach Anreicherung der HVOC im Boden (aus der Atmosphäre) ist sowohl ein anorganischer bzw. organischer Abbau als auch eine biologische Degradation denkbar. Vor allem Bakterien und Pilze stehen hierbei im Mittelpunkt des derzeitigen wissenschaftlichen Interesses. Bei HAN et al. [1999] und LONTOH und SEMRAU [1998] war die Biodegradation von 1,1,1-TRI und TRI durch methanotrophe Bakterien Gegenstand der Arbeiten. Auch bei BORCH et al. [2003] finden sich Hinweise auf bodengebundene Abbauewege (für 1,1,1-TRI, PER, TRI) und KAO et al. [2001] nutzen Torf zur Reinigung PER- belasteter Abwässer.

Terrestrische Pflanzen gelten schon länger als potenzielle Senken für VOC und sind sowohl hinsichtlich der Einträge über den Boden/Wurzel-Pfad als auch über den oberirdischen

Luft/Biomasse-Pfad von Interesse. Die mit dem Transpirationsstrom aufgenommenen LCKW können in den Pflanzenkompartimenten angereichert und teilweise metabolisiert werden, was insbesondere für die biologische Reinigung belasteter Grund- und Abwässer von Interesse ist (Phytoremediation). Nach ANDERSON und WALTON [1995] und NARAYANAN et al. [1995] kommt der Rhizophäre im Wurzelraum von Pflanzenarten, welche auf chemischen Altlasten wachsen (Kiefer und Klee), eine besondere Rolle bei Anreicherung, Verteilung und Metabolisierung bodenbürtiger LCKW zu.

Die vor allem über die Atmosphäre ubiquitär verbreiteten LCKW reichern sich aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften auch und vor allem in oberirdischen Pflanzenteilen an.

FRANK et al. [z.B. 1986, 1990] sowie PLÜMACHER und SCHRÖDER [1994] untersuchten ebenso wie BROWN et al. [1999] und WEISS [2000] die Bedingungen der Akkumulation von PER, TRI, 1,1,1-TRI und anderen LCKW bei Kiefern, Fichten und anderen terrestrischen Pflanzen in unterschiedlich belasteten Regionen. Einen Überblick über weltweit gefundene, pflanzliche Konzentrationen von u.a. PER, TRI und 1,1,1-TRI bieten auch die Arbeiten von WEIßFLOG et al. [1999, 2001] und EUROCHLOR [2001].

Eine Bilanz zwischen natürlichen und anthropogenen Quellen und Senken für den Bereich der Troposphäre (Erdoberfläche bis Tropopause in 8-17km Höhe) anhand ausgewählter leichtflüchtiger chlororganische Verbindungen erstellten KEENE et al. [1999] – Tabelle 1.2.1-2.

Tabelle 1.2.1-2: Globale, jährliche Stoffflüsse für wichtige troposphärische Quellen und Senken ausgewählter LCKW [Mt Cl / a], Auszug aus Keene et al. [1999]

Species	Sources									Sinks			Composite			
	Sea-salt			Terrestrial						Transport			Sources			
	Open	Coastal	Product. and Dechlor.	Fungi	Soils	Volcanos	Biomass Burning	Fossil-fuel Combust.	Incineration	Industry	Surface Reaction	Chemical	to Stratos.	Total Sources	Sinks	minus Sinks
CH3Cl	0.46	0.0001		0.11			0.64	.	0.032	0.007	0.18	2.4	0.2	1.3	2.8	-1.4
CHCl3	0.32	0.0002		0.18			0.002			0.062		0.41	0.002	0.56	0.41	0.15
CH2CCl3							0.013			0.572	0.04	0.30	0.05	0.59	0.39	0.20
C2Cl4	0.016							0.002		0.313		0.44	0.00	0.33	0.44	-0.11
C2HCl3	0.020							0.003		0.195		0.35	0.00	0.22	0.35	-0.13
CH2Cl2	0.16	0.0003					0.049			0.487		0.49	0.01	0.70	0.50	0.20
CHClF2										0.080		0.03	0.01	0.08	0.04	0.04

1.2.2 Trichloressigsäure und Trichloracetat

1.2.2.1 Historie / Produktion / Verwendung

Der französische Chemiker und Politiker Dumas postulierte 1839 zusammen mit seinem Schüler Laurent die sogenannte unitarische Deutung, welche im Wesentlichen die Substituierbarkeit einzelner Atome eines Moleküls beinhaltet. Wie er bereits 1834 feststellte, lassen sich die Wasserstoffatome in organischen Verbindungen oftmals durch Chlor ersetzen, ohne jedoch die wesentlichen chemischen Eigenschaften der Verbindung zu verändern. So gelang es ihm 1839 durch Überleiten von Chlor über Essigsäure, nacheinander die Mono-, Di- und Trichloressigsäure darzustellen und zu charakterisieren [HERDER-LEXIKON, 1907].

Lösungen der starken, nichtoxidierenden TCA werden seither u.a. als Ätzmittel zur Behandlung von Warzen und Wundgranulationen eingesetzt, sind jedoch hinsichtlich ihrer Verwendung im kosmetischen Bereich (Dermatologie, Peeling) seit 1998 stark eingeschränkt. Ihre chemischen Eigenschaften (stark dissoziierend, aber nichtoxidierend) werden u.a. auch in Biochemie, Medizin und Pharmazie genutzt (u.a. Eiweißfällung, Fe-Bestimmung im Blut).

Bei ZULE et al. [1997] wird die Verwendung von TCA zur Delignifizierung von Pulpe (Holzbrei) in der Papierindustrie beschrieben. Die hohe Azidität der nichtoxidierenden Trichloressigsäure führt hiernach zum sofortigen Auslösen des Lignins aus der Holzstruktur, wobei die für die Qualität der vom Lignin getrennten Zellulose entscheidende Länge der Zellulosefasern nicht durch Oxidation herabgesetzt wird.

Die zunehmend industrialisierte Landwirtschaft, mit ihren zum Teil erheblichen Ertragssteigerungen einerseits und großflächig angelegten Monokulturen andererseits, führten spätestens mit Beginn der 50er Jahre (20.Jh.) zu einem immer unumschränkteren weltweiten Einsatz von Herbiziden und Insektiziden. Eines der wichtigsten und erfolgversprechendsten (Total)herbizide der Land- und Forstwirtschaft war die Trichloressigsäure bzw. deren Salze und Homologen. Das hauptsächlich angewendete, nahezu pH-neutrale Natriumsalz (Na-TCAA) wurde 1947 von Dupon und Dow-AgroSciences als selektives Herbizid eingeführt und war unter den verschiedensten Bezeichnungen auch in Österreich und BRD (Nata, Pantopur) sowie in der DDR (3Ef) erhältlich. Trichloracetate kamen auch in Verbindung mit anderen Herbiziden wie Dalapon (Dichlorpropionsäure, BASF ab 1953) und 2,4-D (Dichlorphenoxyessigsäure) zum Einsatz [KURTH, 1961].

Vor allem monokotyle Gräser [BRIAN, 1976; TAUCHNITZ, 1969; 1963] und Quecke [KURTH, 1963; KRÜGER, 1959], aber auch Schilf [WELTE, 1958] und verschiedene dikotyle Kräuter

[KURTH, 1961] wurden mit Na-TCA bekämpft. Der mögliche Einsatz verschiedener chemischer Unkrautvernichtungsmittel (u.a. NaTa, Pontapur) zur Unterstützung der natürlichen Verjüngung von Monokulturen in österreichischen Wäldern wird von REPP [1959] untersucht.

Die 1989 in der Bundesrepublik ausgelaufene Zulassung für Na-TCA (NaTa) bedingt seitdem ein Verbot für Import und Verkauf des Herbizids in Deutschland, womit auch die Produktion von Na-TCA zur Verwendung als Herbizid eingestellt wurde. Ein Anwendungsverbot für Na-TCA-haltige Pflanzenschutzmittel besteht jedoch nicht, was den Verbrauch von Restbeständen ermöglicht [BUA-STOFFBERICHT 167].

Die wichtigsten Anwendungsbereiche für TCA und Na-TCA sind in Tabelle 1.2.2-1 zusammengestellt [z.B. RÖMPP, 2000; KOENIG, 1986; BUA-STOFFBERICHT 167].

Tabelle 1.2.2-1: Weltweite Anwendungsbereiche für TCA und Na-TCAA

TCA	Na-TCAA
Pharmaprodukte, Kosmetische Produkte	Herbizid (auch in Kombination)
Herstellung von TCA-Ethylester (org. Synthesen)	Fixiermittel (Textilbranche, Drucktechnik)
Herstellung von Na-TCA	Katalytische Polymerisation von Vinylverbindungen
Eiweißfällung (Biochemie, Medizin, Biologie)	
Quell- / Lösungsmittel (Kunststoffindustrie)	
Behandlung von Metalloberflächen (Ätz- /Beizmittel)	
Farbreagenz in Papierchromatographie	
Adstringens + Antiseptikum (Kirk-Othmer)	
Delignifikation von Pulpe (Holzbrei)	

Bei der Erfassung von Produktionsmengen ist, entsprechend Tabelle 1.2.1-1, eine Unterscheidung in TCA und Na-TCAA sinnvoll, da letzteres vorwiegend als Herbizid zur Anwendung kam bzw. kommt. Nach SCHÖLER [1998] summierten sich die Produktionszahlen an Trichloressigsäure in Deutschland seit Ende der 40er Jahre (20.Jh.) bis etwa 1990 auf ca. 30 kt, allerdings ohne Angabe auf welchen Teil Deutschlands (Ost/West) sich diese Zahlen beziehen. Weltweit wurden jährlich bis zu 20 kt Na-TCA als Herbizid eingesetzt [KOENIG et al., 1986], wohingegen KOTOVA et al. [1990 - in BUA-STOFFBERICHT 167] allein den Verbrauch in der UdSSR für 1985 mit ca. 50 kt angibt. Auch heute noch wird Na-TCAA weltweit als Herbizid eingesetzt (z.B. USA), jedoch sind gesicherte Angaben über Menge und Umfang der weltweiten Verwendung nicht bekannt [OECD, 1998].

Da heute einerseits vermehrt effizientere und selektivere Herbizide auf den Markt drängen und andererseits teilweise Verbote und Beschränkungen bestehen (z.B. Deutschland und Schweiz seit 1989), rückt die Verwendung von Na-TCAA als Herbizid vor allem in der westlichen Welt in den Hintergrund. Absatzmärkte für TCAA-haltige Herbizide finden sich jedoch nach wie vor in Drittstaaten und Schwellenländern, da hier neue, teurere Produkte aufgrund fehlender Finanzkraft nicht oder nur in geringem Umfang zum Einsatz kommen können.

1.2.2.2 Quellen und Senken

Seit Beginn der zunächst landwirtschaftlichen und später auch industriellen Nutzung, verschiedener Trichloracetate wurden verschiedentlich Untersuchungen zu Aufnahme, Verteilung, Abbau und Wirkung dieser Substanzen bei verschiedenen Gräsern und Nutzpflanzen durchgeführt. Dabei standen vor allem die der herbiziden Wirkung zugrundeliegenden Mechanismen im Focus des Interesses. Die zunächst als selektive Herbizide gepriesenen Trichloracetate offenbarten jedoch zunehmend sowohl ihre phytotoxischen Wirkungen auf höhere Nutzpflanzen als auch Toxizitäten im aquatischen Bereich. Hinzu kamen auch humantoxische Aspekte, was insgesamt zur Initiierung umfangreicher Studien hinsichtlich des ökotoxikologischen Potentials von TCA bzw. TCAA führte (vgl. Kapitel 1.2.2).

Während natürliche Abbauwege für TCA in Pflanzen, Böden, Wässern und Lebewesen bereits früh erkannt wurden, zeichneten sich erst seit Mitte der 80er Jahre (20.Jh.) auch entsprechende natürliche Quellen für TCA ab.

Da bereits verschiedene, auch sehr aktuelle Zusammenfassungen existieren, sollen im Folgenden die anthropogenen und natürlichen Quellen und Senken für TCA bzw. TCAA übersichtsweise zusammengestellt werden.

Zusammenfassende, aktuelle Arbeiten zu Trichloressigsäure und Trichloracetat in verschiedenen Umweltkompartimenten finden sich bei AHLERS et al. [2003], SCHÖLER et al. [2003 und 1998], HOEKSTRA [2003], MCCULLOCH [2003], EUROCHLOR [2001], OECD [1998], BUA-STOFFBERICHT 167 [1996] sowie PETERS [2003].

Quellen

Da TCA und TCAA sehr geringe Flüchtigkeiten aufweisen, kann für Produktion und Verarbeitung, bei entsprechender Abluft- und Abwasserreinigung, eine Kontamination von Geo-/Hydro- und Atmosphäre weitgehend ausgeschlossen werden.

Beim Einsatz von TCA-haltigen Herbiziden, welche in fester (Granulate) oder flüssiger, gelöster Form ausgebracht werden, erfolgt nahezu immer eine teilweise Verteilung dieser Sub-

stanzen über den eigentlichen Anwendungsbereich hinaus. Die Verbreitung in der Umwelt erfolgt dabei vorwiegend über den Wasserpfad, da sie zumindest in feuchten Böden merkliche Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen und so durch abfließende Oberflächenwässer und Boden- bzw. Grundwässer ausgetragen werden können. Ausgehend von belasteten Böden oder Pflanzen ist auch der Lufttransport von Bodenpartikeln und Pflanzenteilen denkbar.

Trichloracetate treten auch als Desinfection By-Products (DBP) auf, wo sie während bzw. nach der Chlorung aus im zu reinigenden Wasser enthaltenen Humin- und Fulvosäuren gebildet werden und in den behandelten (Trink)-Wässern in merklichen Konzentrationen detektierbar sind [z.B. ARAI et al., 1984; UDEN und MILLER, 1983; WILLIAMS et al., 1997; LEBEL et al., 1997; SINGER, 1999; DOJLIDO et al., 1999 und ZHUO et al., 2001].

Dies führt u.a. auch bei der Wasserchlorung in Schwimm-/Hallenbädern und im Zuge der Chlorbleiche bei der Zellstoff-/Papierherstellung zur Bildung von TCA. Sofern diese Wässer nicht in kommunalen oder industriellen Kläranlagen gereinigt werden, können sie zur Kontamination vor allem der Hydro- und Geosphäre beitragen.

Wie die meisten industriellen chlororganischen Verbindungen sind auch Trichloracetate in Sickerwässern und Grundwasserprofilen industrieller Altlasten zu finden. Einerseits können im Deponiekörper befindliche Trichloracetate (z.B. aus Produktionsrückständen) einen direkten Beitrag zur Gesamtkontamination leisten, andererseits wird TCA auch nach Austrag entsprechender Vorläufer (z.B. PER, TRI) aus dem Deponiekörper in Deponiesickerwässern oder in verunreinigten Böden gebildet [z.B. THIEKEN, 2001; MDSE, 2001].

Eine derzeit viel diskutierte Source für atmosphärische TCA-Konzentrationen ist die Umsetzung entsprechender Präkursoren in der Troposphäre [FOLBERTH et al., 2003; FRANKLIN, 1994; SIDEBOTTOM und FRANKLIN, 1996; HEAL et al., 2003]. In diesem Zusammenhang werden vor allem PER, TRI und 1,1,1-TRI genannt, welche, wie bereits ausgeführt (Kapitel 1.2.1), sowohl anthropogenen, als auch natürlichen Ursprungs sein können. Insofern können die daraus resultierenden TCA-Gehalte in feuchten und nassen Depositionen [z.B. MARTIN et al., 2003; HEAL et al., 2003] nicht als ausschließlich anthropogenen Ursprungs gewertet werden. Jedoch liegt der Schluss nahe, dass anthropogene Emissionen, je nach Art und Menge, einen deutlichen Teil der atmosphärischen Präkursoren für TCA ausmachen [z.B. SCOTT et al., 2000; RÖMPP et al., 2001]. LCKW-Emissionen von Zellstofffabriken in Finnland sind nach JUUTI [1995, 1996] Ursache für lokal erhöhte TCA-Konzentrationen bei in der Nähe dieser Industrieanlagen beprobten Pflanzenspezies.

Die Anfang der 90er Jahre (20.Jh.) berechneten bzw. geschätzten atmosphärischen Trichloressigsäuregehalte (aus PER, TRI, 1,1,1-TRI gebildet) werden heute, nach genaueren Untersuchungen zu Konzentration und Verteilung atmosphärischer Reaktionspartner (Cl- und OH – Radikale), mit deutlich geringeren Werten angegeben [FRANK et al., 1990; EUROCHLOR, 2000; BUA-STOFFBERICHT 167, 1996]. Andererseits publizierte HEAL et al. [2003] Ergebnisse von Langzeituntersuchungen zu atmosphärischen TCA- Gehalten in Schottland, welche die Wichtigkeit der Atmosphäre als TCA-Quelle ausdrücklich betonen. Als Quelle sind hierfür bisher unbekannte Reaktionen atmosphärischer Präkursoren in wässrigen atmosphärischen Phasen (Wolken) angeführt.

Die existierenden Bilanzen zu TCA-Gehalten in den Umweltkompartimenten (Boden, Wasser, Luft, Flora) zeigen, dass unabhängig von anthropogenen Einträgen noch andere, natürliche Quellen existieren müssen. Entsprechende Arbeiten beschäftigen sich unter anderem mit der Bildung von TCA und anderen Haloacetaten in humusreichen Böden [z.B. HAIBER et al., 1996; FAHIMI et al., 2003].

Ebenso wie verschiedene LCKW [BUTLER et al., 1999] lassen sich auch Chloracetate (MCA, DCA, TCA) in historischen, vorindustriellen Eisbohrkernen nachweisen [VON SYDOW et al., 2000]. Da diese TCA-Gehalte gemäß dem heutigen Wissensstand atmosphärischen Ursprungs sind und über nasse Depositionen in die arktischen Breiten eingetragen wurden, müssen für deren atmosphärische Bildung wie in Kapitel (1.2.1.2) ausgeführt, auch entsprechende (natürliche) Vorläufer existieren. Da sich Trichloracetate nicht in den Umweltkompartimenten anreichern, müssen entsprechende natürliche TCA-Abbaupfade existieren.

Senken

Die in der Troposphäre gebildete TCA wird, sofern nicht vorher umgesetzt (z.B. zu CO₂ und CHCl₃), vorwiegend über nasse und feuchte Depositionen in Böden und Pflanzen eingetragen [z.B. BERG et al., 2000; VON SYDOW et al., 1999; RÖMPP et al., 2001; SCOTT et al., 2000].

Der Sorption im Boden folgt, abgesehen von entsprechender Translokation (Grundwasseraus-
trag; Leaching), eine chemische, biochemische oder biologische Degradation. Der bodenbür-
tige TCA-Abbau (z.B. Mineralisierung, Dehalogenierung, Decarboxylierung) wird durch
Temperatur, Feuchte, Bodenmatrix, Bodenstruktur und TCA-Konzentration beeinflusst [z.B.
MATUCHA et al., 2003; WEVER et al., 2000 sowie KOLBE und SCHÜTTE, 1982].

Der TCA-Abbau im aquatischen Bereich ist gut belegt, wobei auch hier, ähnlich wie im Bo-
den, das Verhältnis von Neuf ormation und Degradation von den Milieubedingungen abhängt

[ausführlich in BUA-STOFFBERICHT 167, 1996].

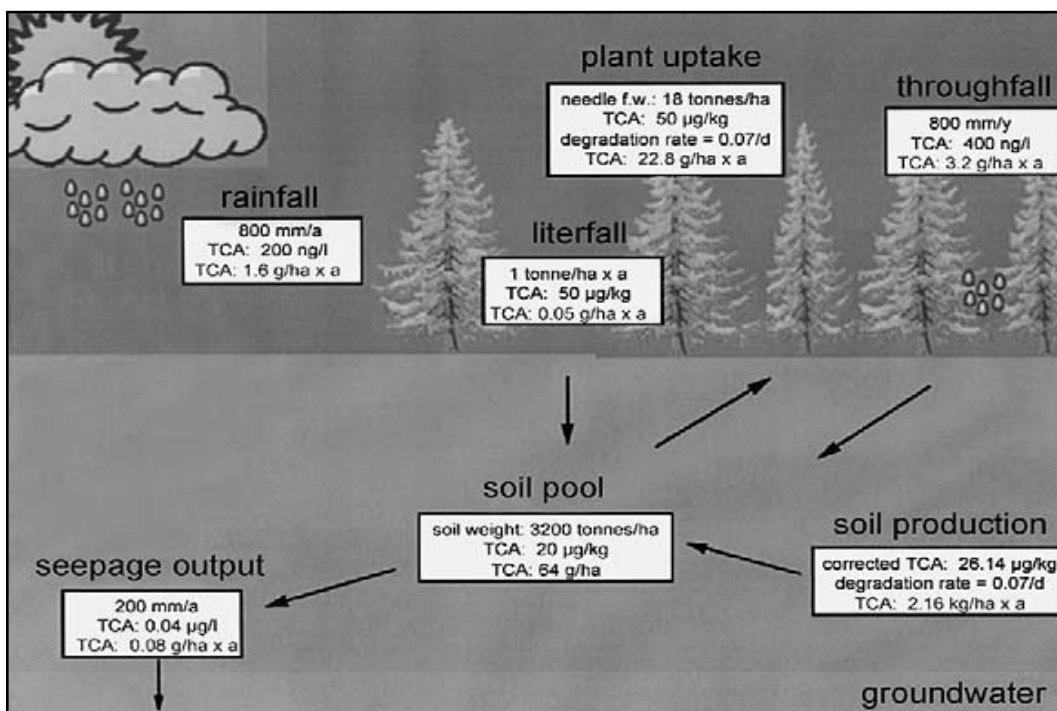
Der Austrag über nasse und feuchte Depositionen gilt als die wichtigste Senke für atmosphärische TCA bzw. TCAA.

Abgesehen von der direkten Anreicherung über oberirdische Pflanzenteile (Nebel, Regen, Schnee) wird atmosphärische TCA von terrestrischen Pflanzen nach nassen und feuchten Depositionen vorwiegend indirekt über den Boden/Wurzel- Pfad aufgenommen.

Die anschließende Verteilung und Metabolisierung in der Pflanzenmatrix variiert je nach Pflanzenspezies und Umweltbedingungen sehr stark.

Bei SCHÖLER [2003] sind bekannte Quellen und Senken für TCA in einer aktualisierten Bilanz zusammengefasst (Abbildung 1.2.2-1).

Abbildung 1.2.2-1: Stoffflüsse von TCA zwischen Atmosphäre, Biosphäre, Boden und Grundwasser, nach: SCHÖLER et al. [2003]



1.2.3 Ökotoxikologische Relevanz von TCA, TCAA und PER

Die vorliegende Arbeit befasst sich im Wesentlichen mit der phytotoxischen Relevanz von TCA/TCAA und PER bei höheren terrestrischen Pflanzen. Deshalb werden die humantoxische Aspekte der TCA/TCAA sowie deren Wirkungen auf oberirdische aquatische Systeme und die terrestrische Fauna nicht eingehender betrachtet.

Spätestens seit dem Einsatz von TCA bzw. deren Salzen und Homologen als Herbizide steht die grundsätzliche phytotoxische Relevanz dieser Substanzen außer Frage.

Die zugrundeliegenden Wirkmechanismen sind jedoch bis heute nicht genau bekannt oder ergeben kein auf alle Pflanzen anwendbares Schema. Unstrittig ist dabei der Einfluss des Eintragspfades auf Wirkweise und Wirkungsschwelle. Untersucht sind hierbei vor allem der direkte Eintrag von TCA oder TCAA über den Boden/Wurzel-Pfad und den Luft/Blatt-Pfad (Kapitel 1.2.2). Die Anreicherung luftgetragener Stoffe über Rinde (Borke) und Astholz ist bereits aus Zeiten der Herbizidanwendung bekannt, jedoch wurde ihr in letzter Zeit wenig Beachtung geschenkt.

Darüber hinaus wird seit längerem eine Bildung von TCA/TCAA in der Pflanzenmatrix nach erfolgter Aufnahme entsprechender Vorläufer diskutiert [FRANK et al., 1992; PLÜMACHER und SCHRÖDER, 1994; WEIßFLOG et al., 1999 und 2003; FRANZARING et al., 2000]. Für den Eintrag der Vorläufer sind auch hier grundsätzlich 3 Wege denkbar: Boden/Wurzel, Luft/Blatt und Luft/Astmaterial.

Pflanzliche TCA/TCAA-Konzentrationen, wie sie nach Anwendung entsprechender Herbizide in Land- und Forstwirtschaft ermittelt wurden, sind heute selbst in Regionen mit hoher urbaner (anthropogener) Belastung kaum mehr detektierbar. Ausnahmen bilden hierbei lokale Extremwerte bei Pflanzen, welche auf oder nahe von durch Altlasten kontaminierten Bereichen wachsen.

Da die TCA/TCAA-Gehalte dennoch mit entsprechenden Schadbildern in Verbindung gebracht werden [z.B. FRANK, 1990], muss sich das phytotoxische Potential von TCA/TCAA in Abhängigkeit der Pflanzenspezies, des Eintragspfades, der klimatischen Bedingungen und vor allem in einem sehr viel geringerem Konzentrationsbereich entfalten.

1.2.3.1 TCA/TCAA - direkte Einträge

Aus der Bodenmatrix aufgenommene TCAA wird rasch in der Pflanze verteilt und besonders in den Blattorganen angereichert. Auch die Umlagerung der TCAA innerhalb der Pflanze und zwischen den Pflanzenteilen erfolgt je nach Pflanzenspezies bei dieser Applikationsform zu meist rasch und effektiv. Im Gegensatz dazu wird TCAA, welches in Nebelform auf einzelne Blätter aufgebracht wird, nicht oder nur sehr langsam in andere Pflanzenteile umgelagert, was durch deutlich geringere Aufnahmeraten seitens des Luft/Blatt-Pfades zu erklären ist. Die TCA/TCAA wirkt hier vornehmlich von „außen“ durch Veränderung der Wachsschichten und Hemmung der Spaltöffnungen [SUTINEN et al., 1995]. CAPE et al. [2003] hingegen finden für TCA-Applikation über den Luft/Nadel-Pfad eine ebenso intensive Anreicherung wie über den Boden/Wurzel-Pfad. Zur Begründung werden hier u.a. die Ausbildung dünner Wasserfilme auf der Nadeloberfläche [nach BURKHARDT und EIDEN, 2001] und die TCA-Anreicherung über den Pfad Luft/Astmaterial angeführt.

Nasse und feuchte TCA/TCAA-Depositionen über den Luft/Blatt- Pfad zeigen bei geringeren Konzentrationen eine deutlich höhere phytotoxische Effizienz [KRISTEN et al., 1992; SUTINEN 1997] als größere, über den Boden aufgenommene Substanzmengen. Jedoch existieren kaum Untersuchungen, welche unter naturnahen Bedingungen und mit entsprechend niedrigen Konzentrationen durchgeführt wurden bzw. ergeben sich dabei keine Signifikanzen hinsichtlich einer Wirkung von TCA/TCAA-Depositionen.

Die Untersuchungen zur Anwendbarkeit von TCA/TCAA als Herbizid haben bereits gezeigt, dass starke phytotoxische Effekte besonders dann erzielt werden, wenn während bzw. nach der Ausbringung der Herbizide ausgedehnte Trockenperioden zu verzeichnen waren.

Aufgrund der derzeit detektierbaren atmosphärischen TCA/TCAA-Gehalte wären jedoch sehr umfangreiche Nass- bzw. Feuchtdepositionen nötig, um entsprechend große und wirksame Substanzmengen an TCA/TCAA in die pflanzlichen Systeme einzutragen. Die Ausbildung der geforderten Trockenperioden wäre damit allerdings ausgeschlossen, so dass der Weg der TCA/TCAA-Applikation über feuchte und nasse Depositionen hinsichtlich der Abschätzung der in der Atmosphäre detektierten TCA/TCAA-Gehalte schnell in die Irre führen kann.

Es existieren verschiedentlich Hinweise, wonach die Metabolisierung von TCA/TCAA in der Pflanze besonders gut unter pflanzenphysiologisch günstigen Bedingungen (warm, feucht) abläuft. Dahingegen sind die TCA/TCAA-Abbauraten z.B. in trockenem oder kaltem Klima deutlich geringer. Nebel- und Taudepositionen sind daher in niederschlagsreichen, gemäßigt-

ten Klimaregionen als weniger relevant anzusehen, was nicht für aride/semiaride oder arktische/subarktische Vegetationszonen gelten muss!

Bei der Quantifizierung konzentrationsabhängiger Wirkungen nach TCA/TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel- Pfad müssen bei Verwendung umweltrelevanter Konzentrationen auch Überlagerungen durch natürliche Aufbau- und Abbauprozesse der TCA/TCAA im Boden berücksichtigt werden, was zusätzlich hohe Anforderungen an Versuchsanordnung und die der TCA/TCAA-Bilanzierung zugrunde liegenden Modelle stellt.

In umweltrelevanten Konzentrationsbereichen liegt atmosphärische TCA nahezu vollständig dissoziiert vor, weshalb sich die von ihr ausgehenden pflanzenphysiologischen Wirkungen sich nicht von denen einer TCA-Lösung (also TCAA) unterscheiden sollten. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen mit TCA anstelle von Na-TCAA jedoch birgt die Verwendung hoher TCA- Konzentrationen das Risiko direkter Säurewirkungen in sich, welche dann nicht als umweltrelevante Wirkungen von TCA/TCAA bezeichnet werden können – wie z.B. bei KRISTEN et al. [1992]; HAFNER et al. [2002], SCHMIDT [2003].

Einen Überblick über die wesentlichen phytotoxischen Effekte von TCA bzw. TCAA unter mehr oder weniger standardisierten Bedingungen bieten FOY [1975], ASHTON und CRAFTS [1981], BERGMANN et al. [1981], KOLBE und SCHÜTTE [1982], NILSSON [1985], BUA-STOFFREPORT 167 [1996] und EUROCHLOR [2001]:

- Beeinflussung des Wachstums (vorwiegend Wachstumshemmung)
- Stimulierung von Wachstum und Photosyntheseapparat bei geringen Konzentrationen
- Beeinflussung von Bildung und Struktur kutikulärer Pflanzenteile und Wachse [z.B. FRANICH, 1980]
- verstärkte pflanzliche Transpiration
- Schwächung des Photosyntheseapparates [u.a. SUTINEN, 1997; LANGE et al., 2004]
- Einfluss auf GST und POX [u.a. SCHRÖDER et al., 1991 und 1997]
- Koordination an Sulfhydryl- und Aminogruppen [u.a. ASHTON und CRAFTS, 1981]
- Beeinflussung des Stoffwechselhaushaltes (Pantothensäurehemmung; Coenzym A)

An verschiedenen Stellen der Literatur wird in Zusammenhang mit höheren TCA-Konzentrationen bei Nadelgehölzen von Fehlentwicklungen bei Nadeln und Zweigen berichtet, z.B. Nadelkrümmung, verspätetes Abwerfen der Jungtriebhäute und Astkrümmung. Es wird allgemein vermutet, dass der TCA-seitige Eingriff in den Stoffhaushalt unter anderem zu einer Störung der Ligninsynthese führt.

Die Verwendung von TCA als Delignierungsmittel wurde bereits erläutert (Kapitel 2.2.1). Es ist denkbar, dass ähnliche Ligninlöseprozesse stark verlangsamt und weniger selektiv auch unter Normaltemperatur und bei geringeren TCA/TCAA-Konzentrationen ablaufen. Die phytotoxische Wirkung der TCA/TCAA bestünde damit nicht nur in der Ligninsynthesehemmung sondern auch in der Desintegrierung bereits bestehender Holzstrukturen.

Die in Kapitel 1.2.2.2 aufgeführten natürlichen Bildungspfade für TCA/TCAA, welche einen nicht zu vernachlässigenden Teil der in der Umwelt detektierbaren Gehalte ausmachen können [z.B. SCHÖLER et al., 2003], lassen eine gewisse Adaptation oder Toleranz bei terrestrischen Pflanzen gegenüber TCA/TCAA vermuten. Ein Hinweis darauf ist die Existenz aktiver metabolischer Abbaupfade für TCA/TCAA in der Pflanze, wobei die Halbwertszeiten je nach Spezies und klimatischen Bedingungen stark differieren.

Es ist auch denkbar, dass neben der metabolischen Dehalogenierung und Mineralisierung durch die Pflanzen eine zusätzliche C-Source erschlossen wird.

1.2.3.2 PER – direkte Einträge und Umsetzung zu TCA/TCAA

Im Gegensatz zu TCA/TCAA sind bezüglich der phytotoxischen Relevanz von PER nur sehr wenig Informationen verfügbar. CAPE [2003], FRANZARING et al. [2000], SCHRÖDER [1998] und SMIDT [1994] fassen den derzeitigen Wissensstand bezüglich Eintrag und Wirkung von PER auf terrestrische Pflanzen zusammen.

Seit Mitte der 80er Jahre (20. Jh.) werden atmosphärische LCKW, vorwiegend PER, TRI und 1,1,1-TRI, als potenzielle Vorläufer für atmosphärische TCA/TCAA-Gehalte diskutiert.

Dieser Pfad ist zwar mittlerweile unumstritten, jedoch gehen die Meinungen hinsichtlich der daraus resultierenden TCA/TCAA-Frachten weit auseinander [z.B. CAPE et al., 2003; EUROCHLOR, 2001; FRANK et al., 1998].

Atmosphärisches PER kann auch nach Anreicherung in oder an der Bodenmatrix zu TCA/TCAA umgesetzt werden, woraus ein indirekter Eintragspfad für TCA/TCAA resultiert, die entsprechenden Wirkungen aber nicht als primär durch PER verursacht gelten können.

Abgesehen von aus PER resultierenden TCA/TCAA-Einträgen (Luft, Boden, Grundwasser) wird derzeit verstärkt das phytotoxische Potenzial von PER diskutiert. Hierbei sind ähnlich wie für TCA/TCAA auch für PER drei potenzielle Eintragspfade denkbar: Boden/Wurzel, Luft/Blatt und Luft/Astmateriale (Abbildung 1.2.3-2).

Die Verteilung verschiedener VOCs zwischen Atmosphäre und Nadel wurde für Kiefer und Fichte u.a. von FRANK [1989], WELKE et al. [1998] bzw. BROWN et al. [1998] untersucht. Sie

kommen zu dem Ergebnis, dass die Anreicherung von PER aus der Atmosphäre nicht in allen Konzentrationsbereichen linear, aber dennoch sehr effektiv abläuft. Nach FRANK [1989] wird PER aus geringen Luftkonzentrationen effektiver angereichert als aus höheren, wobei die Aufkonzentration sowohl innere als auch äußere Nadelanteile betrifft und sämtliche lipophile Zellteile betroffen sind. Verglichen mit den inneren Blatt/Nadel-Anteilen hat PER aufgrund seiner Lipophilie eine deutlich höhere Affinität zu den epikutikulären Wachsen, diese sind jedoch nur zu einem kleinen Teil an Gesamtvolumen bzw. Gesamtmasse der Nadeln (Blätter) beteiligt.

Bei hohen PER-Konzentrationen in pflanzlichen Lipidanteilen sind auch Lösungsmittelleffekte des PER denkbar, welche zu strukturellen und funktionellen Veränderungen der Lipidschichten führen können – z.B. veränderte Transpiration durch geschädigte epikutikuläre Wachse oder physiologische Störungen durch Membran- oder Zellwandschäden.

FRANK und FRANK [1985] untersuchten die Zerstörung pflanzlicher Pigmente nach starker UV-Bestrahlung an PER-belasteten Fichtennadeln. Das in den Pflanzenzellen rasch angereicherte atmosphärische PER soll so über reaktive Intermediate bzw. durch Anstoß entsprechender Kettenreaktionen direkt auf die pflanzlichen Pigmente und Teile des Photosyntheseapparates einwirken [SCHRÖDER und WEISS, 1991]. Die Effektivität derartiger Reaktionen wurde von GRIMMER und SCHMIDT [1986] auch bei β -Carotin nachgewiesen.

Von NOROKORPI und FRANK, FRANK et al. und FRANK werden Anfang der 90er Jahre (20.Jh.) Korrelationen zwischen Waldschäden (in Finnland bzw. Deutschland) und erhöhten pflanzlichen TCA/TCAA-Konzentrationen gefundenen, deren Ursprung in den atmosphärischen Präkursoren (unter anderem PER) gesehen wird.

Es wird dabei jedoch nicht zwischen den möglichen Eintragungspfaden für TCA/TCAA (Boden oder Luft) unterschieden, so dass nicht klar ist, ob die detektierten TCA/TCAA-Nadelgehalte evtl. auch erst in der Pflanzenmatrix aus dort angereicherten LCKW (PER, TRI, 1,1,1-TRI) gebildet worden sein könnten. Ebenso wird eine mögliche Umsetzung von im Boden aus der Atmosphäre angereicherten LCKW zu TCA/TCAA nicht in Betracht gezogen. Die von Frank et al. Anfang der 90er Jahre (20.Jh.) angefertigten Arbeiten, welche TCA als eine Ursache neuartiger Waldschäden identifizieren, gehen auch nicht auf mögliche andere Schadstoffquellen oder Stressoren ein, weshalb der postulierte direkte Zusammenhang zwischen TCA und Waldsterben derzeit umstritten ist.

Die Frage, inwieweit die innerpflanzliche Umsetzung von LCKW (besonders PER und TRI) hinsichtlich der detektierten TCA/TCAA eine Rolle spielt, wird seit Mitte der 1980iger Jahre immer wieder aufgeworfen [u.a. FRANK et al., 1992; PLÜMACHER und SCHRÖDER, 1994; Weißflog et al., 2001]. Die Arbeiten von FRANK und FRANK [1985] lassen eine eher passive, lichtinduzierte Umsetzung der LCKW vermuten. Dagegen weisen jahreszeitlichen Schwankungen der detektierten TCA- und LCKW-Konzentrationen bei verschiedenen Pflanzenspezies in der Umwelt eher auf eine aktive, metabolische Umsetzungen der LCKW zu TCA/TCAA hin.

SCHRÖDER ET AL. [1991] begasen Fichtenzweige mit TRI und finden verringerte CO₂-Fixierung und Photosyntheseraten bei gleichzeitig gesteigerter pflanzlicher Transpiration. Die GST-Aktivität der untersuchten Kiefernadeln steigt besonders im jüngsten Nadeljahrgang deutlich an, was auf eine aktive Entgiftung des TRI im pflanzlichen System schließen lässt. Die GST-Aktivitäten älterer Nadeljahrgänge hingegen reagierten wesentlich unempfindlicher auf die TRI-Begasung.

Bei SMIDT [1998] sind bis dahin gelaufenen Untersuchungen zur phytotoxischen Relevanz von PER zusammengefasst. Effekte in Stoffhaushalt und Wachstum, wie sie etwa KRISTEN et al. [1992] und SCHRÖDER [1991] feststellen, wurden bei nicht umweltrelevanten PER-Konzentrationen erzielt. Diese und andere Untersuchungen welche in nicht umweltrelevanten Konzentrationsbereichen durchgeführt wurden, führen bei SMIDT [1998] zu dem Schluss, dass die derzeitigen PER-Konzentrationen in der Umwelt als nicht phytotoxisch gelten können.

FRANZARING et al. [2000] untersucht in sehr umfangreichen Experimenten den Einfluss von luftgetragendem PER auf 12 unterschiedliche Pflanzenspezies aus Land- und Forstwirtschaft sowie Moose und Gräser in Abhängigkeit der PER-Luftkonzentration mit dem Ziel, speziesabhängige NOECs (No-observed-effect-concentrations) zu ermitteln.

Am Rande dieser Untersuchungen wird auch auf die atmosphärische und pflanzliche Umsetzung von PER zu TCA eingegangen. Die Ergebnisse wurden jedoch nicht hinsichtlich unterschiedlicher Eintragspfade von PER und TCA/TCAA ausgewertet, wodurch die aufgezeigten phytotoxischen Effekte als Summe der Einzelsubstanzen (PER; TCA/TCAA) und der entsprechenden Eintragspfade gewertet werden müssen.

Bei den unterschiedlichen atmosphärischen PER-Konzentrationen zeigten sich in Abhängigkeit der betrachteten Spezies und des saisonalen Zeitpunktes der Betrachtung unterschiedliche Sensitivitäten und Schadmerkmale. Die kleinste verwendete PER-Konzentration, welche noch

über den derzeit in der Umwelt detektierbaren atmosphärischen PER-Konzentrationen liegt, führte selbst bei PER-sensitiven Spezies im Laufe einer Vegetationsperiode nicht oder kaum zu chronischen Effekten. Insofern besteht nach FRANZARING et al. [2000] kein kausaler Zusammenhang zwischen den derzeit in der Umwelt detektierbaren atmosphärischen PER-Belastungen und möglichen phytotoxischen Effekten.

Kritisch betrachtet stellt sich jedoch die Frage, inwieweit Veränderungen der Versuchsanordnung diese Ergebnisse hätten beeinflussen können – z.B. :

- PER-Applikation über mehrere Vegetationsperioden
- veränderte klimatische Bedingungen (z.B. Trockenheit, Kälte)
- Einfluss biologischer Kostressoren (z.B. Pilze, Schadinsekten)
- Einfluss chemischer Kostressoren (z.B. Ozon, NO_x)

Die bei FRANZARING et al. [2000] verwendeten Prüfmethode sind zudem möglicherweise nicht geeignet, längerfristige und subtilere Schäden zu erkennen und zu quantifizieren.

Bei LANGE et al. [2003] und WEIBFLOG et al. [2003] wird die effektive Umsetzung von PER zu TCA/TCAA in oberirdischen Pflanzenteilen bzw. Assimilationsorganen bei Kiefern und Birken unter variierenden klimatischen Bedingungen beschrieben. Bedingt durch die Versuchsanordnung wird eine PER-Kontamination der Bodenmatrix und somit auch der pflanzliche Eintrag von TCA/TCAA bzw. PER über den Boden/Wurzel-Pfad ausgeschlossen.

Die eingesetzten atmosphärischen PER-Konzentrationen liegen im einzelnen kurzzeitig etwas über den derzeit in der Umwelt detektierbaren PER-Konzentrationen, werden jedoch bei diskontinuierlicher Applikation schnell verdünnt, so dass die in den Nadeln/Blättern detektierten, mittleren PER-Gehalte in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen angesiedelt sind. Erstmals wurden derartige Untersuchungen unter naturnahen Wachstums- und Witterungsbedingungen (in OTC's) durchgeführt.

Sommerliche Trockenperioden führten bei ansonsten unveränderten Versuchsbedingungen zu verstärkter TCA/TCAA-Akkumulation in den PER-begasten Versuchspflanzen (Kiefer *Pinus sylvestris* L. und Birke *Betula pendula* ROTH) und in Folge zu detektierbaren, teilweise optisch sichtbaren pflanzenphysiologischen Effekten.

Der PER- Eintrag über das pflanzliche Boden/Wurzel- System bekommt durch neuerlich gefundene natürliche LCKW-Quellen (Kapitel 1.2.1) und die von industriellen Altlasten ausgehenden Risikopotenziale [THIEKEN, 2001; BVV, 2001; GROSSMANN, 2000] eine immer größere Bedeutung.

Zumindest für auf oder nahe Altlasten wachsenden Pflanzen, kommen neben atmosphärischen auch erhebliche bodenbürtige bzw. grundwasserbürtige PER-Belastungen in Betracht.

PER wird dabei mit dem Transpirationsstrom über die Wurzel aufgenommen, ähnlich wie TCA/TCAA bis in die oberirdischen Pflanzenteile delokalisiert und aufgrund seiner hohen Lipophilie in den Lipidkompartimenten der Pflanze angereichert. Dabei kann PER aber auch direkt aus der Bodenmatrix oder während des Transports durch die Pflanzenmatrix in die Umgebungsluft entweichen (hohe Flüchtigkeit).

Die (Rück)-Deposition aus der Atmosphäre in die oberirdischen Pflanzenteilen (Rinde, Phyllosphäre) entspräche dann wiederum einem luftbürtigen Eintrag (Abbildung 1.2.3-2).

Die teils erheblichen Transpirationsraten einiger Pflanzenspezies (z.B. Birken, Pappeln) führen trotz der geringen maximalen Löslichkeit von PER in Wasser zu hohen pflanzlichen PER-Frachten.

Wissenschaftliche Untersuchungen zur LCKW-Anreicherung über den Boden/Wurzel-Pfad folgten bisher weniger der Intention, phytotoxische Effekte zu charakterisieren. Vielmehr wird bei den verschiedenen Phytoremediationstechniken die „Fähigkeit“ höherer Pflanzen zur „Entgiftung“ belasteter Wässer genutzt. Bei SCHNOOR [1997] und EPA [2000] sind einige dieser Verfahren näher erläutert.

Bei NEWMAN et al. [1999, 1997] sowie BURKEN und SCHNOOR [1998] u.a. wird TRI mit Hilfe von Pappeln aus belasteten Wässern entfernt. Während der bodenseitige Abbau durch Mikroorganismen und Pilze nahezu ausgeschlossen ist, werden TRI und einige metabolische Abbauprodukte (z.B. TCA) in der Pflanzenmatrix detektiert. Es wurde festgestellt, dass TRI von keimfreien Pappelzellen effektiv abgebaut werden kann.

Die sehr hohen TCA/TCAA- und TRI- Konzentrationen in den untersuchten Pflanzenteilen (Wurzeln, Äste, Blätter) der Versuchspappeln führten dabei, verglichen mit der Referenz, auch nach mehreren Vegetationsperioden nicht zu sichtbaren phytotoxischen Effekten. Die beschriebene Technik wird auch bei COLLINS et al. [2002] als vielversprechend dargestellt.

SCHNABEL et al. [1997] finden bei verschiedenen Gemüsesorten nach TRI-Applikation über den Boden/Wurzel- Pfad weder TRI noch die beschriebenen Abbauprodukte (DCA, TCA u.a.) in der Pflanzenmatrix. Ein sehr kleiner Anteil von TRI scheint hier von den Pflanzen metabolisiert und verstoffwechselt worden zu sein. Der Hauptteil des über den Transpirationsstrom aufgenommen TRI entweicht demnach durch Transpiration in die Umgebungsluft.

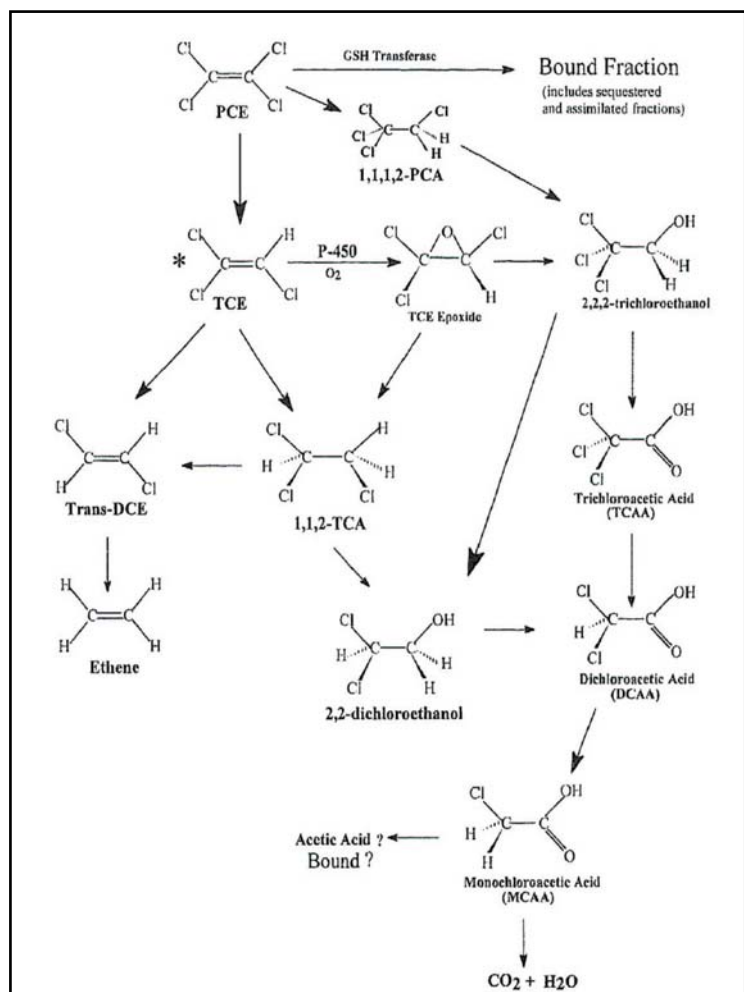
Ziel der Untersuchungen von CORNEJO et al. [1999] war die Entfernung verschiedener VOC aus der Luft von Innenräumen. TRI wurde hier unter optimalen Wuchsbedingungen aus der Umgebungsluft durch Anreicherung in die Pflanzenmatrix entfernt. Durch Untersuchung der Stomata wurde festgestellt, dass Struktur, Anzahl und Größe der Spaltöffnungen wahrscheinlich einen Einfluss auf Anreicherungsprozess und Anreicherungsraten der VOC in der Pflanzenmatrix haben.

Die Ergebnisse, welche für TRI gefunden wurden, können natürlich nicht ohne weiteres auf PER übertragen werden. Dennoch sind schon aufgrund der ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften entsprechende Rückschlüsse auf das Verhalten von PER unter vergleichbaren Bedingungen möglich.

NZENGUNG und JEFFERS [2001] untersuchten die Aufnahme, Anreicherung und Umsetzung von PER über den Boden/Wurzelpfad aus belasteten Grundwässern bei Weide und Pappel. Der Abbau

des PER in der Pflanze erfolgt hiernach auf zwei Wegen – Phytooxidation und Phytoreduktion. Die Phytoreduktion bezeichnet die sequentielle Dechlorierung des PER unter Beteiligung pflanzlicher Dehalogenasen (GSH) zu TRI, Vinylchlorid u.a., bis hin zum Ethen. Als Reaktionsprodukte der Phytooxidation, welche durch enzymatische Oxidation eingeleitet werden soll (z.B. Zytochrom P-450), wurden u.a. verschiedene Chlorethanole und Chloressigsäuren identifiziert (Abbildung 1.2.3-1). Ein Abbau von PER in den Blattorganen durch Angriff von ROS wurde nicht diskutiert.

Abbildung 1.2.3-1: Phytodegradation von PER (hier PCE) im System terrestrischer Pflanzen anhand identifizierter Metabolite unter Gewächshausbedingungen, nach NZENGUNG und JEFFERS [2001].



Die in den verschiedenen Pflanzenkompartimenten detektierten PER-Gehalte und deren reduktive Abbauprodukte (z.B. TRI, Vinylchlorid) verringerten sich mit zunehmender Entfernung von Boden, sodass in den Zweigen und Blättern der untersuchten Pflanzen kaum mehr LCKW gefunden wurden.

Die Produkte der Phytooxidation des PER (z.B. TCA, DCA) hingegen wurden vorwiegend in den oberen Pflanzenteilen nachgewiesen (Zweige und Blätter).

Versuche mit anderen LCKW haben gezeigt, dass mit sinkendem Chlorierungsgrad der Ausgangssubstanz der Anteil der Phytooxidation gegenüber dem der Phytooxidation abnimmt.

Alle Phytoremediationstechniken haben gemein, dass zur Gewährleistung optimaler Wachstumsbedingungen möglichst alle Costressfaktoren ausgeschlossen werden müssen, um die Effektivität und Gesundheit der verwendeten Pflanzen nicht zu beeinträchtigen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu Anwendbarkeit der Phytoremediation sind demnach nicht ohne weiteres zur Abschätzung ökotoxikologischer Risiken verwendbar. Wegen des Fehlens externer Einflüsse wie z.B. extremer Witterungsbedingungen (Trockenheit, Kälte, Strahlung) oder Nährstoffmangel und anderen chemischen Stressoren (O_3 , NO_x) ist die einfache Übertragung der Ergebnisse in die natürliche Umwelt nicht möglich.

Entsprechend Abbildung 1.2.3-1 kann PER im Rahmen des pflanzlichen Metabolismus auch zu Ethen dechloriert werden. Das Phytohormon Ethen wird normalerweise von den Pflanzenzellen selber gebildet und ist in allen Pflanzenkompartimenten anzutreffen. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft der Homologen PER und Ethen sind phytohormonelle Wirkungen sowohl für das in der Pflanzenmatrix angereicherte PER, als auch für das daraus resultierende Ethen denkbar.

Es wird angenommen, dass Ethen eine Schlüsselstellung im Stoffhaushalt und bei der Entwicklung zukommt, so wird u.a. die Fruchtreife und verschiedene andere Seneszenzprozesse durch Ethen beeinflusst. Es kann im Rahmen von Stressreaktionen gebildet werden und führt nach Begasung von Versuchspflanzen unter anderem zur sogenannten „Triple-Reaktion“. Dabei reagieren die Sprossachsen von etiolierten Keimlingen auf Ethylenbegasung mit reduziertem Längenwachstum, gesteigertem Dickenwachstum und der Umstellung vom vertikal zum horizontal ausgerichteten Wachstum. Die Wirkungsmechanismen der phytohormonellen Wirkungen von Ethen sind im Einzelnen oft nicht geklärt [SCHOPFER und BRENNICKE, 1999].

1.2.3.3 Zusammenfassung

Selbst sehr hohe pflanzliche TCA/TCAA- oder PER-Konzentrationen können nicht als generell phytotoxisch angesehen werden. Vielmehr haben vor allem Pflanzenspezies, Eintragspfad, Wuchsbedingungen und Jahreszeit entscheidenden Einfluss auf die phytotoxische Relevanz. Chemische Kostressoren müssen auch berücksichtigt werden.

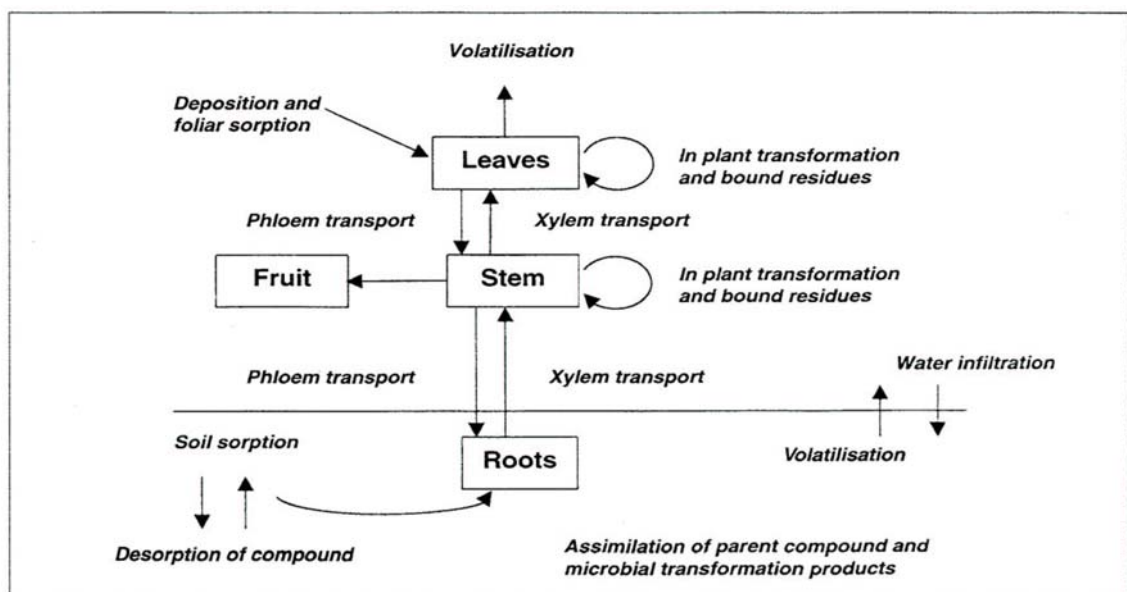
TCA/TCAA wird seit Anfang der 1990iger Jahre in stetig sinkendem Maße in der Umwelt detektiert. Die derzeitigen Konzentrationen sind unter optimalen Wuchsbedingungen als nicht oder nur sehr begrenzt phytotoxisch einzustufen.

Phytotoxische Effekte nach Eintrag von PER in die terrestrische Pflanzenwelt sind bisher wenig untersucht. Bei den derzeit in den Umweltkompartimenten detektierbaren PER-Gehalten ist für optimal versorgte Pflanzen von sehr geringen phytotoxischen Effekten auszugehen. Standorte mit überdurchschnittlichen PER-Belastungen (z.B. Altlasten, industrielle Altstandorte) bedürfen einer gesonderten Betrachtung.

Dahingegen ist eine erhöhtes phytotoxisches Risiko für Vegetationszonen außerhalb gemäßigter Klimazonen (z.B. trocken, kalt, heiß) wahrscheinlich. Hierbei sind vor allem semiaride/aride und arktische/subarktische Vegetationszonen von Interesse.

In Abbildung 1.2.3-2 sind Transport- und Abbaupfade in und um pflanzliche Systeme für (Schad)-Stoffe verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften noch einmal zusammengestellt.

Abbildung 1.2.3-2: Transport- und Abbaupfade im Bereich pflanzlicher Systeme, nach Schnabel et al. [1997] in COLLINS et al. [2002].



Die mittlerweile für die verschiedensten Umweltkompartimente nachgewiesene Existenz natürlicher Bildungs- und Abbauewege für TCA/TCAA und LCKW lassen eine differenziertere Betrachtung der in den Pflanzenmatrizes detektierten Gehalte angebracht erscheinen.

Parallele Untersuchungen an Geo-, Hydro-, Bio- und Atmosphäre bieten diesbezüglich deutlich sicherere Diskussionsgrundlagen und die Möglichkeit der umfassenden Bilanzierung von Quellen und Senken sowie der realistischen Abschätzung ökotoxikologischer Risiken für die betroffenen Umweltkompartimente.

1.3 Kiefer und Birke - Charakterisierung der Pflanzenspezies

1.3.1 Gemeine Kiefer (*Pinus sylvestris* L.)

Die mit etwa 80 Arten auf der gesamten Nordhalbkugel vertretene Gattung *Pinus* ist in ganz Europa bis hin zu den polaren Waldgrenzen, in weiten Teilen Sibiriens und im nordasiatischen Raum zu finden und kann ein Alter von bis zu 600 Jahren erreichen. Im Vergleich mit anderen heimischen Baumarten hat sie das größte natürliche Verbreitungsgebiet, ist jedoch aufgrund der hohen Konkurrenz auf bodensaure, nährstoffarme, trockene und sandige Standorte mit geringen Niederschlagsmengen (bis 600 mm/Jahr) beschränkt. Der hohe Verbreitungsgrad der Kiefer ermöglicht vergleichende Untersuchungen in unterschiedlichsten klimatischen Regionen [WEIBFLOG et al., 2003].

Zwischen 1790 - 1910 und nach den Kriegen erfolgten flächenhafte Aufforstungen, wodurch sich der Anteil der Kiefer von ehemals 5 % auf heute ca. 27 % der Gesamtwaldfläche der heutigen Bundesrepublik erhöhte, womit sie die nach der Fichte zweithäufigste Waldbaumart und gleichzeitig wichtigste Wirtschaftsbaumart in Deutschland ist.

Neben der Gemeinen Kiefer (*Pinus sylvestris* L.), auch als Föhre, Forche oder Waldkiefer bezeichnet, wachsen in Deutschland u.a. die in der Mittelmeerregion beheimatete Schwarzkiefer (*Pinus nigra*) und in den Höhenlagen die Bergkiefer (*Pinus mugo*) sowie die Zirbelkiefer (*Pinus cembra*).

Entsprechend dem sächsischen Waldschadensbericht 2002 ist die Kiefer in Sachsen mit 30,1 % nach der Fichte (42,6 %) die zweitstärkste Waldbaumart, wohingegen der Waldzustandsbericht 2002 für Sachsen-Anhalt die Kiefer mit 53,0 % als die stärkste Waldbaumart ausweist, gefolgt von Fichte (12,0 %).

In natürlichen Waldgesellschaften ist die Kiefer im Flachland häufig mit Birken oder Eichen vergesellschaftet, in subalpinen Höhen mit Buche und Fichte. Die heute oft praktizierte Anreicherung reiner Kiefernbestände mit Laubbaumarten fördert u.a. Stabilität und Nährstoffkreislauf in den nachwachsenden Waldgenerationen.

Wirtschaftliche Anwendung findet das dauerhafte und vielseitig verwendbare Kiefernholz vor allem im Baubereich, im Möbel- und Innenausbau sowie in der Papier- und Zellstoffindustrie. Seit dem 12. Jahrhundert wird durch trockene Destillation von Kiefernholz Kienöl (Terpentin), Teer und Schiffspech gewonnen. Durch Wasserdampfdestillation der frischen Kiefernadeln und Zweigspitzen kann das u.a. in Kosmetik und Pharmazie verwendete Kiefernadelöl gewonnen werden. Kiefernharz ist auch eine wichtige Quelle zur Herstellung von Kolophoni-

um, welches u.a. auch zur Weinherstellung (Retsina) und in der Nahrungsmittelindustrie (Kaugummi) Verwendung findet [u.a. SCHÜTT et al., 1992; KREMER, 1984].

1.3.2 Gemeine Birke (*Betula pendula* ROTH)

Ähnlich der Kiefer ist auch die Birke mit ihrer ca. 50 Arten umfassenden Gattung der Betulaceae, zu der auch Hainbuche, Haselnuss und Erle zählen, sehr weit auf der nördlichen Halbkugel verbreitet.

Die baumförmigen Birken *Betula pendula* (Sand-, Hänge- oder Warzenbirke) und *Betula pubescens* (Moor- oder Haarbirke) sind in Mitteleuropa vorherrschend. Auf Mooren kommen auch die strauchförmige *Betula humilis* (Strauchbirke) und *Betula nana* (Zwergbirke) vor.

Moor- und Sandbirken sind aufgrund ihrer hohen Standortamplitude und der Fähigkeit, sich an spezielle Standortverhältnisse anzupassen, bis Sibirien und weit nach Asien anzutreffen. Dabei reicht das Verbreitungsgebiet der Sandbirke weiter nach Süden bis in den Mittelmeerraum und im Alpenraum bis 2000 m ü. NN. Die Moorbirke findet man weiter im Norden und Osten, wo sie die subarktische Waldgrenze nördlich der borealen Nadelwälder (Taiga) bildet. Außerhalb trockener und nasser Sonderstandorte sind die baum- und strauchförmigen Birkenarten in der gemäßigten Zone der nördlichen Hemisphäre wenig oder gar nicht konkurrenzfähig, jedoch werden sie zunehmend waldbildend und vegetationsbestimmend je weiter man nach Norden kommt. Hierzulande ist die Gemeine Birke (*Betula pendula* ROTH) aufgrund ihrer Anpassungsfähigkeit und des großen Lichtbedarfes besonders auf Lichtungen, Ödland und Brachflächen zu finden. Sie besiedelt Heiden, Moore sowie lichte Laub- und Nadelwälder (auch Kalamitätsflächen) ohne jedoch bestandesbildend zu werden. Laut der Waldzustandsberichte 2002 ist die Birke in Sachsen mit >13 % und in Sachsen-Anhalt mit >15 % am Gesamtwald beteiligt.

Ist die Gemeine Birke seit der Jugend an trockene Standortverhältnisse gewöhnt, werden ausgedehnte Trockenperioden aufgrund der Dürrefestigkeit gut vertragen, jedoch führt eine plötzliche Verschlechterung des Wasserhaushaltes zum Absterben der Bäume. Die Lichtbaumart Birke zeigt vor allem bei mangelndem Licht und zu niedriger Luftfeuchte in trockenen und warmen Klimagebieten geringe Konkurrenzfähigkeit. Viele Birkenarten haben eine durch den Rindeninhaltsstoff Betulin weiß gefärbte Rinde, welche so gegen Fraßschäden geschützt wird und die einfallende Sonnenstrahlung zum Schutz vor Rindenbrand reflektiert.

Die relativ kurzlebige Gemeine Birke (*Betula pendula*; max. 120 Jahre) ist eine typische Pionierbaumart, galt lange Zeit als Zeichen für „faule Förster“ [STEINECKE und SCHUBERT, 2000] und wurde zu Unrecht als Unkraut des Waldes bezeichnet. Ihre waldbauliche Bedeutung be-

steht heute u.a in der Verwendung als Birkenvorwald gegen Frostschäden, Vergrasung und Mausschäden. Auf feuchten und wechselfeuchten Standorten wirken sie durch ihre teils sehr hohen Transpirationsraten ($9,50 \text{ [g H}_2\text{O]}/[\text{g FG} \cdot \text{d}]$) als Wasserpumpe [KÄTZEL, 2000]. Zudem kann ihre bodenverbessernde Wirkung durch Anreicherung von Humus und Nährstoffen (Laubfall) auf armen Böden genutzt werden.

In Deutschland ist die wirtschaftliche Bedeutung des Birkenholzes eher gering, wohingegen es vor allem im Möbelbau- und Innenausbau in den nördlicheren Regionen Europas einen hohen Stellenwert einnimmt. Weiterhin wird Birke u.a. in der Papier- und Zellstoffindustrie und als Feuerholz verwendet.

Der bereits in der Antike für seine heilende Wirkung bekannte, zuckerhaltige Saft der Birkenstämme dient heute, ebenso wie die Extrakte andere Pflanzenteile der Birke, als pharmazeutischer Rohstoff. Die Wirkung der Extrakte geht vorwiegend auf die enthaltenen ätherischen Öle, Mineralien, Flavone, Flavonide und Phenolcarbonsäuren zurück. Birkenteer, gewonnen aus der betulinhaltigen Rinde, wird u.a. für die Herstellung von Kosmetika und Juchtenöl verwendet. [u.a. SCHÜTT et al., 1992; KREMER, 1984; KÄTZEL, 2000; GÖRITZ, 1976].

2 Material und Methoden

2.1 Probenahme und Analytik

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Einschätzung der phytotoxischen Relevanz atmosphärischer PER-Konzentrationen basieren u.a. auf einer sehr hohen Zahl analysierter Pflanzenproben während eines Zeitraumes von etwa 3 Jahren.

Dabei wurde an verschiedenen, in dieser Arbeit nur teilweise darzustellenden Untersuchungsstandorten mindestens monatlich, meist 14-tägig oder wöchentlich, entsprechendes Pflanzenmaterial entnommen und mit verschiedenen chemischen, holzchemischen, biochemischen und pflanzenphysiologischen Analyseverfahren untersucht.

Die anorganischen Analysen der LCKW- und TCA-Gehalte (Headspace-GC) wurden mit Unterstützung von Frau Pfennigsdorff (UFZ, Sektion Analytik, AG Dr. Weißflog) realisiert. Die Untersuchungen der Spuren- und Nährelementgehalte (ICP-OES) wurden durch Herrn Steffen (UFZ, Sektion Analytik, AG Dr. Wennrich) unterstützt.

Im Folgenden sollen die routinemäßigen Probenahmen und chemischen Analysen kurz vorgestellt werden. Die biochemischen, holzchemischen und pflanzenphysiologischen Untersuchungen werden erst in den entsprechenden Kapiteln des Ergebnisteiles erläutert.

2.1.1 Entnahme von Pflanzenmaterial

Zur Bestimmung der TCA/LCKW-Nadelgehalte und verschiedener Nadelelemente wurden bei den untersuchten Kiefernpflanzen repräsentativ Nadelproben entnommen. Der Probenahmeort am Baum (Wirtel, Himmelsrichtung) variierte dabei je nach Fragestellung, wobei außer bei getopften Kiefernpflanzen (Kapitel 4.4.2) zumeist der 2 bis 4 Wirtel der Kiefernpflanzen beprobt wurde.

Die hierzu per Hand (PE-Handschuhe) vom Zweig entfernten Nadeln wurden, getrennt nach entnommenem Jahrgang ('99, '00, '01, '02), in vorher bei ca. 280 °C für 24 h ausgeheizte Glasvials gepackt und luftdicht verschlossen. Die Nadelproben wurden während des Transportes ins Labor kühl gelagert und dort bei –20 °C bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt. Vergleichsproben wurden bei –60 °C für einen längeren Zeitraum eingelagert.

Die Entnahme von Blättern bei getopften Birken erfolgte repräsentativ über den gesamten Kronenbereich (Kapitel 4.4.2) mit Hilfe einer breiten Pinzette, mit welcher die Blätter an der Stilbasis gefasst, vom Zweig entfernt und in ausgeheizte Glasvials verpackt wurden.

Zur Beprobung der etablierten Birken (Kapitel 8) wurden mit Hilfe einer Teleskopbaumschere ganze Zweigabschnitte vom Baum getrennt und die sich daran befindlichen Birkenblätter in ähnlicher Weise wie bei den getopften Birken entnommen. Dabei variierten beprobte Insertionshöhe (5 m) und Himmelsrichtung (Süd) je nach wissenschaftlicher Fragestellung.

Zur Entnahme von Kiefern- und Birkenzweigen wurden die betreffenden Äste mit Hilfe einer Teleskopbaumschere von Baum getrennt und in ihre einzelnen Jahrgänge ('00, '01, '02) zerlegt. Während dies bei Kiefern naturgemäß recht einfach ist, gestaltet sich die korrekte Bestimmung der Jahrgänge des Astholzes bei Birken wesentlich schwieriger.

Aufgrund ihrer Länge und Breite mussten die Zweigabschnitte für den Transport in Glasvials teilweise vorher zerkleinert werden.

Um die untersuchten Kiefern- und Birkenpflanzen nicht unnötigem Probenahmestress auszusetzen, wurden die Probenahmemengen möglichst gering gehalten und meist nur etwa 3 g der Nadeln oder Blätter entnommen (Frischgewicht). Die aus der organischen Analytik zurückerhaltenen, bereits geschnittenen und getrockneten Pflanzenproben wurden anschließend der anorganischen Analytik zugeführt. Organische und anorganische Analysen konnten so jeweils anhand desselben Nadelmaterials durchgeführt werden, wodurch eine direkte Vergleichbarkeit der LCKW/TCA- und Nadelelementgehalte gewährleistet wurde.

2.1.2 Organische Analytik – Headspace/GC-ECD

Die Bestimmung der LCKW-Konzentrationen in den Pflanzenproben erfolgte durch gaschromatographische Analyse der bei erhöhten Temperaturen quantitativ aus der Probenmatrix in die Luftphase übertretenden LCKW-Anteile (Headspace-GC). Hierbei wurden routinemäßig PER (C_2Cl_4), 1,1,1-TRI (1,1,1- $C_2H_3Cl_3$), TRI (C_2HCl_3) und TETRA (CCl_4) erfasst.

Zur Bestimmung der TCA- bzw. TCAA-Gehalte wurde der Umstand genutzt, dass TCA unter thermischer Belastung zu Chloroform ($CHCl_3$) und CO_2 decarboxyliert. Der Chloroformgehalt der Probe wird im ersten Analysendurchgang gemessen und mit dem Chloroformgehalt derselben Probe nach thermischer Decarboxylierung der TCA bilanziert [PLÜMACHER und RENNER, 1993; WEIßFLOG et al., 1999].

Das Pflanzenmaterial (Kiefernadel und -äste, Birkenblätter und -äste) wurde mit einer Keramikschere zerkleinert, in 5 bis 10 mm Stücke geschnitten und zu je 2,5 g (FG) in frische, bei 280 °C für 24 h ausgeheizte 20 ml Headspacevials eingewogen. Die geschnittenen Proben

repräsentierten dabei für Birkenblättern die gesamte Blattmatrix (ohne Stil), für Kiefernadeln jedoch nur etwa 80 % der Nadel, gerechnet ab Nadelspitze, so dass die jeweiligen Anteile der Nadelbasen nicht in die Messergebnisse einfließen konnten. Das Astmaterial wurde incl. der Rinden/Borken-Anteile untersucht.

Die Vials wurden mit Teflonsepten luftdicht verschlossen und bis zur Weiterverarbeitung (GC-Analyse) bei -20 °C aufbewahrt. Die Analyse der Pflanzenproben erfolgte unter den Tabelle 2.1.2-1 aufgeführten Headspace- und GC-Bedingungen. Nach dem ersten Analysendurchgang wurden die Septen gewechselt und die Proben für 71 h im Trockenschrank auf 65 °C temperiert, wobei die in der Probenmatrix enthaltene TCA quantitativ zu CO_2 und CHCl_3 decarboxylierte. Die darauf folgende zweite Analyse der Probe diente dann zur Bestimmung des in der Gasphase angereicherten Chloroforms, aus dessen Gehalt sich nach Bilanzierung mit dem CHCl_3 -Nullwert des ersten Analysendurchgangs die vormals in der Probe enthaltene TCA rein rechnerisch ergab [vgl. WEIBFLOG et al., 1999].

Tabelle 2.1.2-1: Technische Spezifikationen der Headspace-GC-Analytik zur Bestimmung von TCA/TCAA und verschiedener LCKW.

Hersteller	Hewlett Packard
Gerätespezifikation	HP 6890 GC System HP 7694 Headspace Sampler
Analysenmethode	Headspace-GC mit μ -ECD
Trennsäule	HP-1 30 m x 0,32 mm ID x 4 μm
Temperaturprogramm	40 °C (3 min), 15 °C/min = 200 °C (1 min), 30 °C/min = 260 °C (3,5 min)
Injektortemperatur	280 °C
Detektortemperatur	280 °C

2.1.3 Anorganische Analytik – ICP-OES

Dieselben Kiefernnadeln, welche zuvor hinsichtlich ihrer LCKW- und TCA-Gehalte untersucht wurden, wurden nach Ende der organischen Analysen (Kapitel 3.2) fallweise zur Bestimmung der Nadelelemente Al, Ca, Na, K, Fe, Mg, Mn und Zn verwendet.

Hierzu wurden die bereits zerkleinerten Nadelproben bei 85 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend mit einer Planeten-Mühle mit Achatmahlwerk ca. 20 Minuten gemahlen. Von dem so erhaltenen Kiefernnadelpulver wurden jeweils 0,3g eingewogen, in Quarzgefäßen mit je 2 ml HNO₃-konz. (suprapur 65 %, Merck) versetzt und in einem Mikrowellenaufschluss vollständig in Lösung gebracht. Die klare Aufschlusslösung wurde mit H₂O_{bidest} auf 10 ml aufgefüllt und bis zur Analyse gekühlt [vgl. PFENNIGSDORFF et al., 1993].

Für die ICP-OES-Analysen kam ein Spectro Ciros CCD mit radialem Plasma und Cross-Flow-Zerstäuber der Firma Spectro A.I. (Kleve) zu Einsatz. Die entsprechenden Messbedingungen sind in Tabelle 2.1.3-1 aufgeführt. Kalibriert wurde mit einem Multielementstandard (ICP-Mehrelement-Standardlösung IV; Merck).

Anhand von jeweils 4 Einzelaufschlüssen von 10 unterschiedlichen Kiefernnadelmischproben wurden mittlere, prozentuale Standardabweichungen für die untersuchten Nadelelemente ermittelt. Außer bei Kupfer, welches immer hart an der NWG detektiert wurde, bewegen sich die Mittelwerte der elementspezifischen Standardabweichungen zwischen 3,3% und 8,4%. Minimalwerte liegen dabei zwischen 0,5 % und 3,5 %, Maximalwerte wurde zu 6,8 % bis 16,4% ermittelt. Eine Standardabweichung von teilweise weit unter 20 % kann als für Umweltproben sehr gut betrachtet werden (Tabelle 2.1.3-1).

Tabelle 2.1.3-1: Messbedingungen ICP-OES mit Nachweisgrenzen, gemessenen Emissionslinien und mittleren Standardabweichungen.

Element	Kalibrationsbereich*	Wellenlänge	mittlere Standardabweichung	
	[mg/L]		[nm]	[%]
Al	0,02 - 10	167,078	5,2	(2,5 / 7,8)
	10 - 100	394,401		
K	0,3 - 100	766,490	4,9	(2,7 / 7,6)
Ca	0,04 - 10	396,847	3,3	(0,5 / 9,7)
	10 - 100	317,933		
Mg	0,04 - 10	279,553	4,1	(1,3 / 6,9)
	10 - 100	279,079		
Mn	0,01 - 10	257,610	3,6	(0,8 / 10,6)
	10 - 100	403,076		
Fe	0,05 - 10	259,940	8,4	(3,5 / 14,8)
	10 - 100	261,187		
Cu	0,06 - 10	324,754	30,1	(17,0 / 51,4)
Zn	0,04 - 10	213,856	7,0	(2,1 / 16,4)
Na	0,3 - 100	588,995	4,7	(2,0 / 13,3)

* unterer Wert entspricht NWG

Um Probeaufschluss und Messsystem zu testen, wurden Wiederfindungsraten für die Elemente Al, Ca, Fe, K und Mn anhand eines zertifizierten Nadelprobenmaterials (National Bureau of Standards Certificate of analysis; Washington D.C. 20234, Standard Reference Material 1575 - Pine Needles) bestimmt (**Tabelle 2.1.3-2**).

Tabelle 2.1.3-2: Wiederfindungsraten bei Nadelprobenstandard (National Bureau of Standards Certificate of Analysis; Washington D.C. 20234, Standard Reference Material 1575 - Pine Needles). [µg/g]

	Herstellerangaben	0,3 g Einwaage		0,15 g Einwaage	
		Messwert	% Kontrolle	Messwert	% Kontrolle
Al	545 +- 30	428	78	522	96
Ca	4100 +- 200	4130	101	4.123	101
Fe	200 +- 10	160	80	170	85
K	3700 +- 200	3367	89	3.301	89
Mn	675 +- 15	591	88	620	92

Zur Verdeutlichung der pflanzenphysiologischen Relevanz der betrachteten Nadelemente sind in Tabelle 2.1.3-3 grundsätzliche Informationen zu deren pflanzlicher Aufnahme, Bindungsform und Funktion aufgeführt.

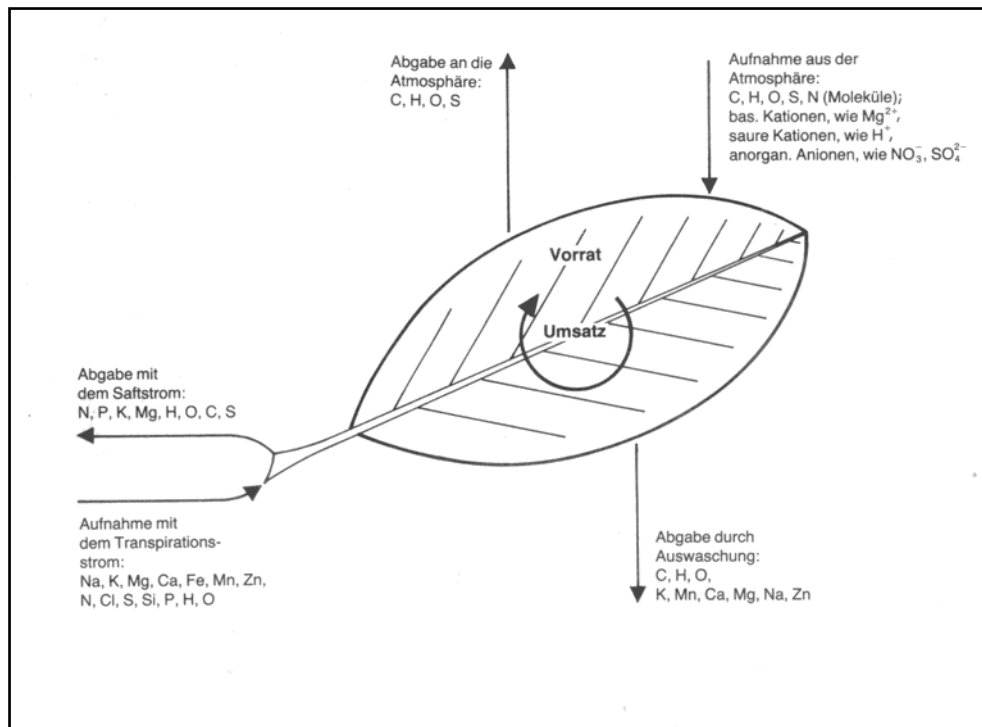
Tabelle 2.1.3-3: Die Pflanzennährstoffe: Aufnahme- und Bindungsform, Funktion und Gehalte in Pflanzen, nach: ULRICH [1987/88] - Auszug aus LYR et al., [1992]

Element	Nährstoffgruppe	Aufnahmeform	Bindungsformen	Funktion	Gehalt in % der Trockensubstanz									
					10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	100 %			
(Na)	Alkali- und Erdalkalimetalle	Na ⁺	Ionen in Lösung austauschbar,	unspezifische kolloidehem. Wirkung (Hydratur)									Na	
K		K ⁺			Enzymaktivierung (Photosynthese, Phosphorylierung)									K
Ca		Ca ²⁺	Ca u. Mg als Chelate,		Zellwand- und Zellwandmembranstruktur									Ca
Mg		Mg ²⁺	Ca als Salz (Oxalat)		Phosphorylierung (Chlorophyll bei Photosynthese)									Mg
(Al)		Al(OH) _x ^{(3-x)+}	Al als Phosphat										Al	
Fe	Schwermetalle	Fe ²⁺ , Fe(OH) ²⁺ , Fe ³⁺	Ionen in Lösung, Metallchelate	Metallkomponente von Enzymen	Bestandteil von Oxidoreduktasen (z.B. bei Atmung)									Fe
Mn		Mn ²⁺ , Mn(OH) ⁺			Aktivator von Oxidoreduktasen und Transferasen									Mn
Cu		Cu ²⁺ , Cu(OH) ⁺			Bestandteil von Oxidasen									Cu
Zn		Zn ²⁺ , Zn(OH) ⁺			Wirkung auf viele Enzymsysteme, Beeinflussung des Wuchsstoffhaushaltes									Zn

Grundsätzlich lassen sich die vom Xylem in die verschiedenen Pflanzenorgane transportierten Substanzen in phloembewegliche, wenig phloembewegliche und phloemunbewegliche unterteilen. Die phloembeweglichen (z.B. K, Na, Mg, P, S, Cl) können von den Orten, zu denen sie durch das Xylem transportiert wurden, wieder zurückgeführt und bei Bedarf in andere Pflan-

zenteile umgelagert werden – z.B. von älteren in jüngere Nadeln (K, Mg). Für die phloembeweglichen (z.B. Ca, Sr, Ba, B) ist ein derartiger Rücktransport nicht möglich, so dass sie an den Orten ihrer ersten Speicherung angereichert werden (z.B. Si und Ca in Blättern). Die wenig beweglichen Stoffe (z.B. Fe, Mn, Zn, Cu) können durch das Phloem nur sehr eingeschränkt umgelagert werden (Abbildung 2.1.3-1).

Abbildung 2.1.3-1: Aufnahme, Abgabe, Umlagerung ausgewählter Blattinhaltsstoffe, aus: LYR et al., [1992]



2.1.4 Biomonitoring mit Pflanzenproben

Da die in der Umwelt detektierbaren pflanzlichen TCA/LCKW-Konzentrationen unter Umständen auch auf natürliche TCA- oder LCKW-Quellen zurückzuführen sind (Kapitel 1.2), müssen die Pflanzenspezies im Laufe ihrer Evolution bereits mit diesen Substanzen in Berührung gekommen sein und entsprechende Toleranzen aufgebaut haben. Dabei liegen tolerierte und phytotoxische (Schad)-Stoffkonzentrationen häufig sehr eng beieinander und werden von natürlichen oder anthropogenen Einflüssen mitbestimmt (z.B.: Klima, chem. Costressoren). Für die Beurteilung der phytotoxischen Relevanz von (Schad)-Stoffen anthropogenen Ursprungs ist es daher unerlässlich, die sich tatsächlich in den pflanzlichen Systemen befindlichen Stoffkonzentrationen möglichst genau zu beschreiben und zum Zwecke der Vergleichbarkeit in standardisierten Konzentrationsangaben darzustellen.

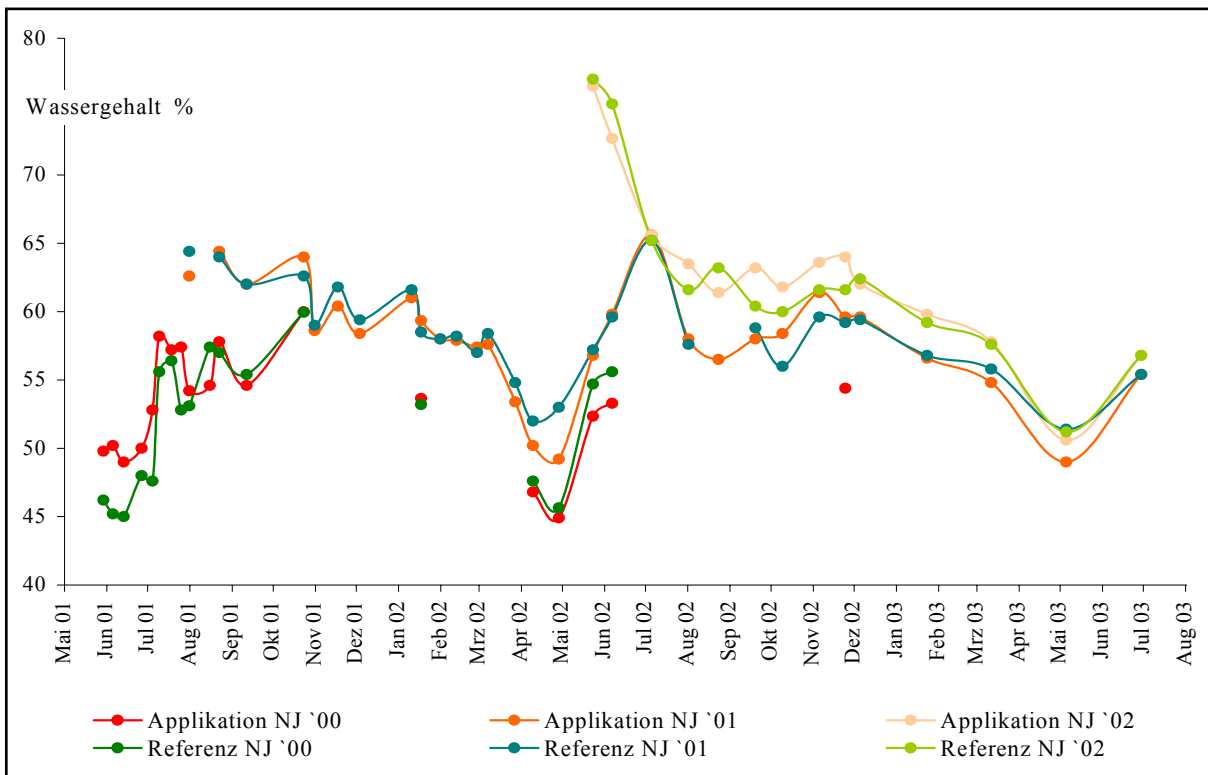
Die Exposition volatiler Substanzen (z.B. LCKW) in pflanzlichen Matrices ist besonders stark durch das Klimageschehen beeinflusst, wird jedoch nur selten unter den Gesichtspunkten temperaturabhängiger Sorptionseffekte diskutiert. Unter der Voraussetzung, dass LCKW vorwiegend über Gasphase in der Pflanzenmatrix akkumuliert werden und dieser Prozess im wesentlichen durch Sorption an bzw. durch lipophile Blattoberflächen vonstatten geht, führen niedrige Umgebungstemperaturen zu verstärkter Sorption der LCKW an der Oberfläche der Pflanzenmatrix [u.a. SCHREIBER und SCHÖNHERR, 1993; SIMONICH und HITES, 1995; RIEDERER, 1991]. Da diese, durch *cold condenser effects* auf den Oberflächen angereicherten LCKW-Anteile nur begrenzt bioverfügbar sind, können sie nicht ohne weiteres zur Beurteilung der phytotoxischen Relevanz pflanzlicher LCKW-Gehalte herangezogen werden [FRANZARING, 1998]. Ebenso hat das Volumen/Oberflächen-Verhältnis, welches sich mit Größe und Ausprägung der Pflanzenkompartimente (z.B. Nadel, Blatt) verändert, einen erheblichen Einfluss auf massenbezogene Konzentrationsangaben.

Im Rahmen der dieser Arbeit zugrundeliegenden Versuche wurde eine ganzjährige atmosphärische Schadstoffapplikation über mehrere Vegetationsperioden realisiert und die resultierenden Gehalte an LCKW bzw. TCA auch unter den Gesichtspunkten temperaturabhängiger Sorptionseffekte diskutiert (Kapitel 5). Dabei wurde auch der Frage nachgegangen, inwieweit neben der Akkumulation von LCKW durch Sorption an/durch epikutikuläre Wachsschichten auch andere, vornehmlich durch die pflanzliche Vitalität bestimmte Anreicherungsprozesse existieren.

Die in der Literatur angegebenen, weltweit gefundenen pflanzlichen TCA- und LCKW-Gehalte werden bisher, unabhängig des tatsächlichen Wassergehaltes der Probenmatrix, in der Regel auf das Feuchtgewicht (FG) des untersuchten Pflanzenmaterials bezogen [z.B. EUROCHLOR, 2003; FRANZARING, 2000]. Es wird hierbei jedoch zumeist nicht beachtet, dass der Wassergehalt der Pflanzenmatrix zum Teil erheblichen Schwankungen unterliegt, da dieser u.a. von der Witterung, den Standortbedingungen, dem Alter der untersuchten Pflanzenmatrix und dem Zeitpunkt der Probenahme beeinflusst wird.

In Diagramm 2.1.4-1 soll beispielhaft die Entwicklung der Wassergehalte von im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kiefernnadeln in Abhängigkeit des Nadelalters und des Probenahmezeitpunktes dargestellt werden. Die aufgezeigten Nadelproben entstammen etablierten Kiefernpflanzen, welche in zwei Expositionskammern stockten, wobei die Applikationsvariante verschiedenen atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt war (vgl. Kapitel 2.2.1).

Diagramm 2.1.4-1: Änderung des Wassergehaltes von Kiefernnadeln unterschiedlicher Nadeljahrgänge (NJ) bei Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) in Expositionskammern. Ausschluss nasser Depositionen bis November 2002. Variante Applikation war zusätzlich atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt. [Gew.% / NFG]



Wie aus Diagramm 2.1.4-1 hervorgeht, lassen die sich jeweils im Mai frisch etablierenden Nadeljahrgänge hinsichtlich ihres Wassergehaltes erst ca. 6 Monate nach Austrieb mit den älteren Nadeljahrgänge vergleichen. Die meisten in der Literatur aufgeführten Probenahme-strategien greifen daher auf ältere Nadeljahrgänge zurück, wodurch u.a. eine bessere Vergleichbarkeit der Untersuchungen gewährleistet werden soll.

Anhand Diagramm 2.1.4-1 wird jedoch sehr deutlich, dass auch der Jahresgang der Wassergehalte einen erheblichen Einfluss auf das jeweilige Nadelfeuchtgewicht bezogene Stoffkonzentrationen hat. Der Wassergehalt der hier untersuchten Kiefernnadeln sinkt bei allen Nadeljahrgängen jeweils zwischen Dezember und Mai auf 45-50 % ab und steigt bis zum Ende der Vegetationsperiode wieder auf ca. 60-65 % der Gesamtnadelmasse an.

Da sich also allein aus den jahreszeitlichen Schwankungen der Wassergehalte erhebliche Änderungen der auf das Feuchtgewicht bezogenen Stoffgehalte ergeben können, ist es im Sinne der Vergleichbarkeit wesentlich sinnvoller, die Konzentrationsangaben für (Schad)-Stoffe in pflanzlichen Proben auf deren Trockengewicht zu beziehen.

2.1.5 Untersuchung der Holzanatomie

Die Untersuchungen zur Holzanatomie und der Ligningehalte bei Kiefernpflanzen wurden in enger Zusammenarbeit mit Herrn Bäucker (Institut für Forstnutzung und Forsttechnik, Professur Forstnutzung, TU Dresden) realisiert.

Im Oktober 2002, also nach Ende der Vegetationsperiode, wurde bei Kiefernpflanzen ein Bohrspan (5 mm) des Kiefernstammes aus ca. 150 cm über Grund entnommen und unter dem Auflichtmikroskop (NIKON SMZ-U) mit der anatomischen Querschnittsebene nach oben orientiert. Ein Gefriermikrotom (LEIKA 1206) diente zur Anfertigung 30 µm dicker Querschnitte, wobei der Kühlisch des Mikrotoms zur Kryoarretierung (-20 °C) bei exakter anatomischer Ausrichtung der Bohrspäne oder Bohrspanabschnitte diente. Die Mikroschnitte wurden mit einer Safranin-Astrablau-Doppelfärbung [GERLACH, 1984] kontrastiert und durch Einbettung in Glyceringelatine (MERK) lichtmikroskopische Dauerpräparate hergestellt. Die Mikroschnittpräparate wurden mit einem Lichtmikroskop Zeiss JENAMED untersucht, von jedem vorhandenen Jahrring digitale Mikroaufnahmen (NIKON COOLPIX 950) in mehreren Vergrößerungsstufen angefertigt und diese mit Hilfe der Software TipImage (Softwarebüro Weirauch) entsprechend der Mikroskopvergrößerung geeicht und ausgewertet.

Auf den geeichten digitalen Bildern wurden Jahrringbreiten sowie Früh- und Spätholzanteile der einzelnen Jahrringe in exakter anatomischer Orientierung (holzstrahlparallel) vermessen. Die Früh-/Spätholzgrenze wurde auf den Bildern entsprechend der Änderung der Zellgrößen und Zellwanddicken optisch eingeschätzt und der Messpunkt als Beginn und Ende der Messlinie im Bild markiert. Jahrringbreite, absolute und prozentuale Früh- und Spätholzanteile wurden ermittelt und Besonderheiten im Wachstumsverlauf (Dichteschwankungen; falsche Jahrringe) beschreibend festgehalten.

Im März 2003 wurden Astholzproben, welche die Jahrringe 1999 (Mark) bis 2002 enthielten, u.a. von Kiefernpflanzen entnommen. Von diesen Ästen wurden lichtmikroskopische Querschnittspräparate angefertigt und diese in den Varianten gefärbt (Safranin) bzw. ungefärbt eingebettet (siehe oben). Die Lignineinlagerung wurde anhand der Farbreaktion eingeschätzt und die Verteilung des besonders stark verfärbten Druckholzes untersucht.

2.2 Untersuchungsstandorte

In Kapitel 2.2 sollen die in dieser Arbeit aufgeführten Untersuchungsstandorte charakterisiert und die technische Umsetzung der Versuche erläutert werden.

2.2.1 Expositions-kammern (PER-Applikation)

Der Fragestellung folgend, ob, in welchem Maße und unter welchen Bedingungen sich atmosphärisches PER in oberirdischen Pflanzenteilen anreichert und anschließend zu TCA umgesetzt, wurden zwei Expositions-kammern an einem Waldstandort errichtet. In diesen Kammern wurden Kiefern- und Birkenpflanzen erhöhten atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt. In Kapitel 2.2.1 werden Anlage und Durchführung dieser PER-Applikationsversuche näher beschrieben und die untersuchten Pflanzenspezies charakterisiert.

Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden sämtliche Arbeiten an bzw. in den Expositions-kammern (z.B. Probenahme, Bewässerung, Reinigung, bauliche Veränderungen) in jeweils gleicher Art und Weise vorgenommen.

2.2.1.1 Betrieb und Spezifikation der Expositions-kammern

2.2.1.1.1 Technische Spezifikation

Die vorgesehenen, langjährigen Untersuchungen verlangten ein Pflanzenmaterial, bei welchem eine intensive Probenahme keine oder nur geringe pflanzenphysiologische Nebenwirkungen erwarten ließ. Im Sommer 2000 wurden deshalb in einem Waldstück der Dahleiner Heide in Sachsen zwei Expositions-kammern um, aus Naturverjüngung hervorgegangene, ca. 8-jährige Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) errichtet (Abbildung 2.2.1-1).

Tabelle 2.2.1-1: Technische Spezifikationen der Expositions-kammern am Untersuchungsort Taura, Sachsen

Standort	Forstamt Taura, Dahleiner Heide, Sachsen, Revier Taura – Flugschleife, Abt.20/22, (51°28:55 N, 013°01:44 O)
Standzeit	Juli 2000 – Juli 2003
L / B / H / Volumen	ca. 5 m / 3,3 m / 3,6 m / ca. 60 m ³
Rahmen	Holz
Kammerwände	Gewächshausfolie Folitec UV Politherm AF, transparent, 180 µm,
Kammerdach	Polyacrylplatten, starr, transparent, 150 x 50 x 0,5 cm

Die beiden mit 4 Kiefern (Applikation) bzw. 2 Kiefern (Referenz) bestückten Kammern lagen ca. 30 m voneinander entfernt und wiesen jeweils sowohl oben als auch unten seitliche Öffnungen auf, durch welche permanent Außenluft von unten nach oben durch die Kammer strömte. Der so entstehende Kamineffekt bewirkte einen raschen Austausch der sich im Inneren der Kammer befindlichen Luftmassen.

Abbildung 2.2.1-1: Expositions-kammer zur Applikation von Tetrachlorethen über Luftpfad auf Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) und Birken (*Betula pendula* Roth); Untersuchungsstandort Taura, Freistaat Sachsen



Aufgrund der Überdachung können für die sich in der Kammer befindlichen Pflanzen nasse atmosphärische Depositionen (Regen) ausgeschlossen werden, was nicht für feuchte Depositionen (Nebel, Tau) gilt.

2.2.1.1.2 Beleuchtungsverhältnisse

Das gewählte Material der Kammerumhausung (Tabelle 2.2.1-1) zeichnete sich einerseits durch sehr hohe Widerstandsfähigkeit gegen Wetter- und Strahlungseinflüsse aus, jedoch verminderte sich andererseits die einfallende und somit pflanzenverfügbare Strahlung. Um diesen lichtabsorbierenden Effekt genauer beschreiben zu können, wurde unter Verwendung des Spectroradiometersystem IL-2000 (International Light Inc., Newburyport, USA) eine

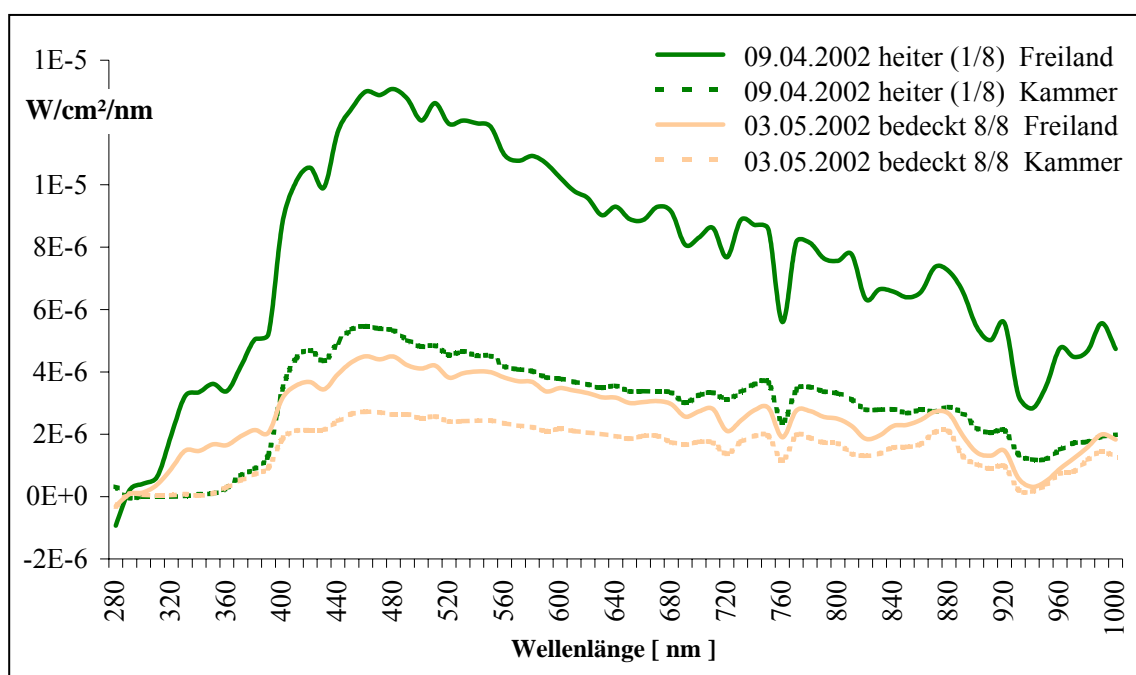
Aufnahme des Lichtspektrums im Wellenlängenbereich 300-1000 nm angefertigt (Diagramm 2.2.1-1).

Die exemplarischen Messungen ergaben für den 09.04.02 (heiter, Bedeckungsgrad 1/8) eine Minderung der einfallenden Strahlung in der Kammer um im Mittel 44 %. Eine Wiederholungsmessung am 03.05.02 bei einem Bedeckungsgrad von 8/8 (bewölkt) führte zu einer Minderung der einfallenden Strahlung im Mittel um 69 %.

Der bei Starklichtverhältnissen (Lichtstress) unter Umständen pflanzenphysiologisch günstige Beschattungseffekt der Kammer kann sich somit in Zeiten geringerer Beleuchtung auch negativ auswirken.

Die in den Expositionskammern befindlichen Pflanzen wurden daher je nach Beleuchtungsgrad stärker beschattet als freistehende Pflanzen im Freiland.

Diagramm 2.2.1-1: Vergleich von Qualität und Quantität der Globalstrahlung in Expositionskammer und Freiland am Untersuchungsstandort Taura bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden. 09.04.02 und 03.05.02



2.2.1.1.3 Meteorologie des Standortes

Um möglichst genaue Aussagen hinsichtlich des Einflusses der meteorologischen Verhältnisse am Untersuchungsstandort machen zu können, wurde eine autarke Wetterstation direkt zwischen den beiden Untersuchungskammern installiert (Abbildung 2.2.1-2).

Die im 10 Minuten-Takt aufgenommenen Einzelparameter wurden über eine temporäre Funkstrecke (D1-Funkmodem) auf eine zentrale Datenbank übertragen und mit Hilfe der Software Comgraph32 V3.17 ausgewertet (Tabelle 2.2.1-2, Diagramm 2.2.1-2).

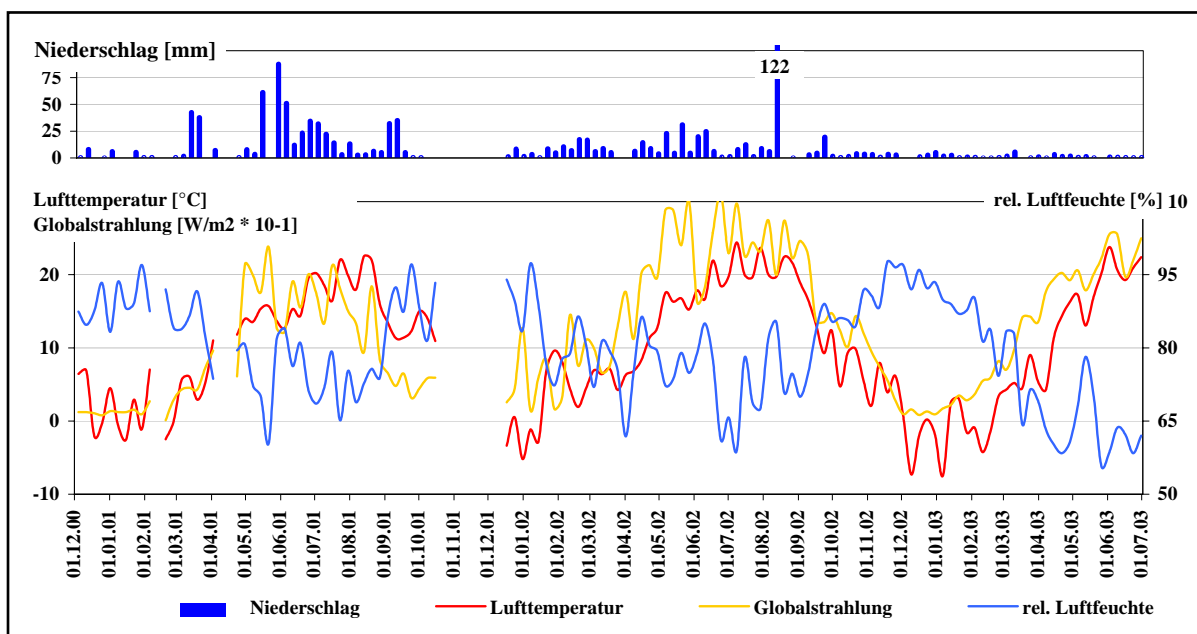
Abbildung 2.2.1-2: Meteorologische Messstation am Standort Taura, Freistaat Sachsen



Tabelle 2.2.1-2: Technische Parameter der meteorologischen Messstation Taura, Freistaat Sachsen

Servicepartner	Eismann & Stöbe GBR, Biofiltersysteme und Umweltmesstechnik, Leipzig
Hersteller und Software	Theodor Friedrichs & Co, Meteorologische Geräte und Systeme GmbH, Hamburg
Energieversorgung	Netzunabhängig mit Solarpaneel + Akku
Parameter	Lufttemperatur, rel. Luftfeuchte, Niederschlag, Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Globalstrahlung, PAR-Strahlung

Diagramm 2.2.1-2: Klima am Untersuchungsstandort Taura (Sachsen). Zeitraum Dez/00 – Jul/03. Lufttemperatur, Globalstrahlung und Luftfeuchte sind als Wochenmittelwerte, Niederschlag als Wochensumme dargestellt. Fehlzeiten in 2001: 7. Woche, 15.-16. Woche, 43.-50. Woche.



2.2.1.1.4 Klimatische Bedingungen

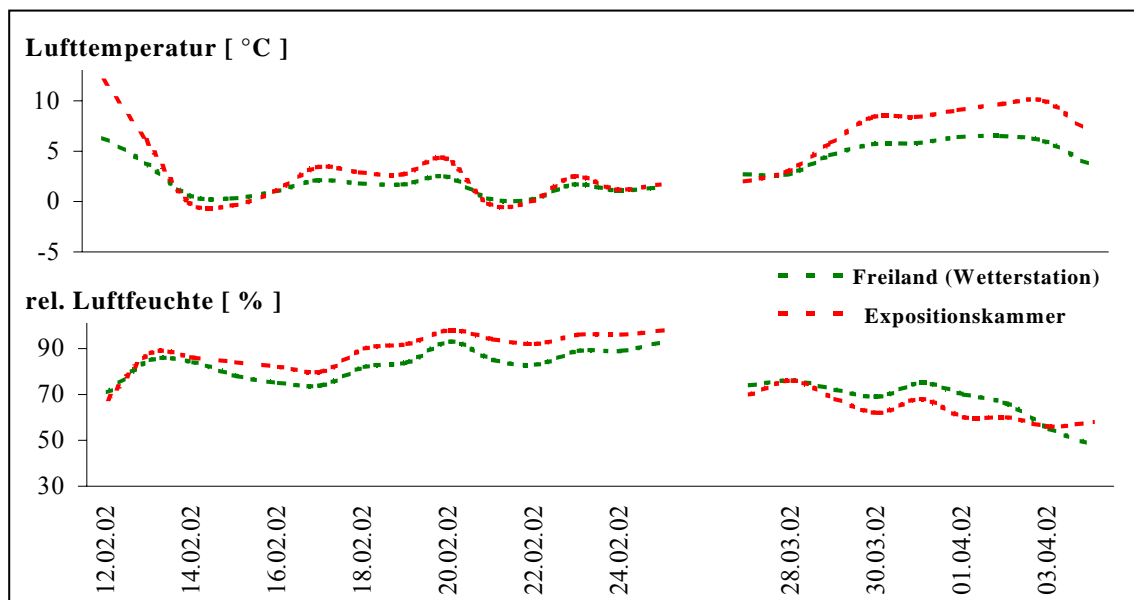
Ein bekanntes Problem bei Expositionskammern (auch bei OTCs) sind die im Kammerinneren im Vergleich zur natürlichen Umwelt der Pflanzen teils stark differierenden klimatischen Bedingungen.

Abgesehen von den Beleuchtungsverhältnissen mussten für die hier beschriebenen Experimente auch Temperatur und Luftfeuchte der Kammeratmosphäre mit der des Freilandes verglichen werden.

Hierzu konnte ein zusätzlicher, von zwei Temperatur-Feuchte-Sensoren (GHTU1R-Greisinger electronic GmbH, Regenstau) gespeister Datenlogger in der Applikationskammer installiert und so Temperatur und Feuchte im Kammerinneren und Freiland simultan, aber zeitlich nur sehr begrenzt aufgezeichnet werden. Die Auswertung der so erhaltenen Klimadaten erfolgte mit Hilfe der Software Boxcar 3.6 (Onset Computer Corp.).

In Diagramm 2.2.1-3 sind die klimatischen Bedingungen für Expositionskammer und Freiland anhand zweier exemplarischer Messzeiträume vergleichend dargestellt.

Diagramm 2.2.1-3: Exemplarischer Vergleich der klimatischen Bedingungen in Expositionskammern und Freiland am Untersuchungsstandort Taura (Sachsen). Zeitraum: 12.02.02 - 24.02.02 und 28.03.02 - 03.04.02



In Zeiten geringer Sonneneinstrahlung (Herbst/Winter) differierten Lufttemperatur und rel. Luftfeuchte im Vergleich Kammerinneres – Freiland nur geringfügig.

Mit Ansteigen von Sonnenscheindauer und Strahlungsintensität ab dem zeitigen Frühjahr zeigte sich ein deutlicher, durch erhöhte Lufttemperaturen gekennzeichneter Kammereffekt. Die relative Luftfeuchte differierte vergleichsweise gering.

2.2.1.1.5 PER-Applikationsregime

Im Zeitraum Juni/2000 bis Oktober/2002 wurden in einer der beiden Expositions-kammern (Kammer 1 = Applikationskammer) unterschiedliche Mengen an PER in variierenden Rhythmen freigesetzt. Unterstützt durch elektrische Ventilatoren verteilte sich das leichtflüchtige PER, von 2 Verdampfungsschalen ausgehend (Kammermitte, 120 cm über Bodenoberkante), nahezu schlagartig und mit zirkulierenden Luftmassen gleichmäßig um die Versuchspflanzen (PER, reinst 99 % – MERCK).

Eine PER-Anreicherung aus der Kammeratmosphäre in den oberen Bodenschichten kann aufgrund der Versuchsanordnung ausgeschlossen werden (Kamineffekt, Applikationshöhe).

Durch regelmäßige Reinigung des Kammerbodens wurde darüber hinaus eine TCA/PER-Kontamination des Oberbodens durch herabfallende, PER/TCA-haltige Kiefernadeln oder Birkenblätter verhindert.

Nach wöchentlicher PER-Begasung mit 1 ml PER im Jahr 2000 (Juni bis Oktober) erfolgte die PER-Applikation in den Jahren 2001 und 2002 in kürzeren Abständen und mit größeren PER-Mengen. So wurden von Mai/2001 bis Dezember/2001 im Schnitt 1,5 x pro Woche (also 3 mal in 14 Tagen oder an jedem 5. Tage) jeweils 10 ml PER in die Kammeratmosphäre verdampft. Von Januar/2002 bis Oktober/2002 wurden jeweils 5 ml PER in einem 3-4 Tage - Zyklus (2 mal wöchentlich) appliziert.

Nach Zerstörung der Kammerdächer am 29.10.2002 durch Starkwindereignisse verringerten sich zwangsläufig die Verweilzeiten der PER-beladenen Luftmassen in der Kammer. Zur Kompensation wurden die Applikationsmengen bis Ende der Begasungsexperimente im November/2002 noch einmal auf 10 ml pro Applikation erhöht.

In sind die an den jeweiligen Applikationsterminen ausgebrachten PER-Mengen aufgeführt. Die aus den applizierten PER-Mengen resultierenden PER-Startkonzentrationen in der Kammeratmosphäre können Tabelle 2.2.1-3 entnommen werden. Es wird dabei idealisiert von einer schlagartigen Verdampfung und sofortiger Gleichverteilung des PER in der Kammeratmosphäre ausgegangen.

Der bereits beschriebene Kamineffekt (Kapitel 2.2.1.1.1) der Expositions-kammern bewirkte einen raschen Austausch der Kammeratmosphäre, so dass die oberen Pflanzenteile nur kurzzeitig mit den PER-beladenen Luftmassen in Berührung kamen. Der Kamineffekt konnte auch in Auswertung der Experimente in Kapitel 3.1.3 bestätigt werden.

Diagramm 2.2.1-4: Begasungsregime der PER-Applikation über den Luftpfad am Untersuchungsstandort Taura für den Zeitraum Juni/2000 bis November/2002. (PER – reinst 99 %, MERCK)

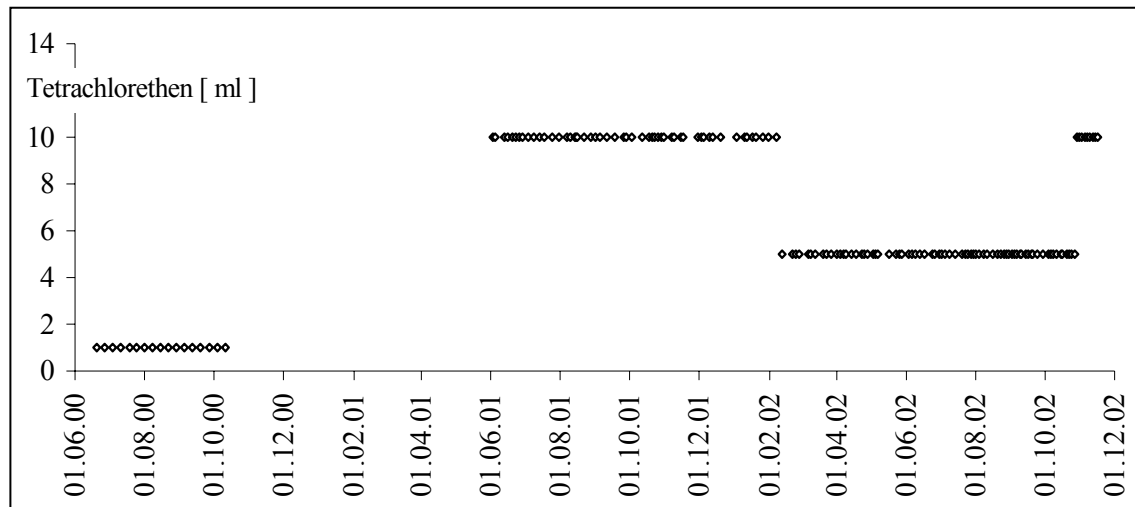


Tabelle 2.2.1-3: PER-Applikationsregime in Expositions-kammer; Untersuchungsstandort Taura, Sachsen. PER-Startkonzentration bezogen auf schlagartige Verdampfung des PER und Gleichverteilung in der Kammeratmosphäre (idealisiert).

Zeitraum	Frequenz	applizierte Menge PER (pro Termin) [ml]	PER-Startkonzentration Kammeratmosphäre [mg PER / m ³]
06 / 2000 – 10 / 2000	1 x wöchentlich	1	27
10 / 2000 – 05 / 2001		keine PER- Applikation	
06 / 2001 – 12 / 2001	1,5 x wöchentlich	10	270
01 / 2002 – 11 / 2002	2 x wöchentlich	5	135
11 / 2002 – 06 / 2003		keine PER- Applikation	

2.2.1.2 Charakterisierung des Pflanzenmaterials (Kiefer, Birke)

An dieser Stelle soll das in die PER-Applikationsversuche in Expositions-kammern einbezogene Pflanzenmaterial genauer beschrieben werden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen seit dem Jahr 2000 die umhausten und vor Ort etablierten Kiefernpflanzen, welche ab dem Jahr 2001 durch getopfte Birkenpflanzen bzw. getopfte Kiefern ergänzt wurden.

2.2.1.2.1 Etablierte Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.)

Die beiden Expositions-kammern auf dem Untersuchungsstandort des Messfeldes Taura wurden im Mai/2000 um jeweils ca. 9 Jahre alte, vor Ort aus Naturverjüngung hervorgegangene Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) herum errichtet (Abbildung 2.2.1-3).

Abbildung 2.2.1-3: Etablierte Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) - links noch freistehend; rechts in Expositions-kammer am Untersuchungsstandort. Zeitpunkt Sommer 2000



Von den 6 hinsichtlich Alter und Morphologie vergleichbaren Kiefernpflanzen befanden sich aufgrund der örtlichen Gegebenheiten 4 Kiefern in der Applikationskammer und lediglich 2 in der Referenzkammer.

Bei der Auswahl des Pflanzenmaterials wurde bewusst auf homogenere, getopfte, aber auch wesentlich kleinere und phytomasseärmere Kiefernpflanzen verzichtet, da die geplanten, sehr umfänglichen Untersuchungen nur an entsprechend phytomassereichen Kiefernpflanzen möglich gewesen wären. Trotz intensiver Beprobung der etablierten Kiefern über insgesamt $3\frac{1}{2}$ Jahre konnte Probenahmestress aufgrund der Größe der gewählten Versuchspflanzen weitgehend ausgeschlossen werden.

Nach Starkwindereignissen mussten die Dächer beider Expositions-kammern Ende Oktober/2002 entfernt werden. Im Januar/2003 wurden auch die Folien der Kammerwände zurückgebaut, so dass die Kiefern wieder den normalen Witterungsbedingungen des Standortes ausgesetzt waren. Die pflanzenphysiologischen und chemisch-analytischen Untersuchungen der etablierten Kiefernpflanzen endeten erst Ende Juni/2003.

2.2.1.2.2 Getopfte Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.)

Um den Mechanismus, welcher der Anreicherung von PER in Kiefernadeln zugrunde liegt, besser verstehen zu können, sollte die nach einer einmaligen PER-Applikation (Luft/Nadel) zu erwartende Dynamik des PER-Gehaltes in Nadeln von *Pinus sylvestris* L. nachvollzogen werden.

Abbildung 2.2.1-4: Getopfte Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.); im Freiland vor Referenzkammer; Herbst 2001



Da hierfür jedoch nicht die in 2000 und 2001 mit PER prädisponierten, etablierten Kiefernpflanzen der Expositions-kammern verwendet werden konnten, wurden in der Forstbaumschule BUSSENIUS (Schildau, Sachsen) insgesamt 12 Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) aus einem Kieferschulbeet ausgewählt.

Die in 50 l - Pflanzkübel getopften, etwa 120-150 cm großen (Höhe über Grund) und ca. 5-jährigen Kiefern wurden im Herbst 2001 auf das wenige Kilometer entfernte Messfeld im Tauraer Forst verbracht und regelmäßig mit ausreichend Wasser versorgt. Die Topfkiefern überwinterten von Oktober 2001 bis März 2002 am Untersuchungsstandort im Freiland in unmittelbarer Nähe der Referenzkammer ().

Im Frühjahr 2002 wiesen einige der getopften Kiefernpflanzen nach Untersuchung der Chlorophyll-a-Fluoreszenz (vgl. LANGE et al., 2003) eine deutlich verringerte Vitalität auf, was auf Pflanzstress (Wurzelschnitt, Verlust von Feinwurzeln) und mehrere Frostereignisse zurückzuführen war.

Drei unterschiedlich vitale Kiefernpflanzen wurden ausgewählt und Mitte März zu den etablierten Kiefern in die Applikationskammer gestellt.

Im Rahmen des normalen Begasungsregimes der Expositions-kammern (Diagramm 2.2.1-4) waren diese drei Topfkiefern einer einmaligen PER- Applikation (Luft/Nadel) ausgesetzt.

Die resultierenden PER- bzw. TCA/TCAA-Gehalte der Nadeln unterschiedlicher Jahrgänge konnten in zunächst halbstündlichen, später dann in stündlichen bzw. wöchentlichen Abständen detektiert werden.

Nach Beendigung dieses PER-Anreicherungsversuches verblieben die Topfkiefern zur weiteren Kontrolle auf dem Untersuchungsstandort im Freiland.

2.2.1.2.3 Getopfte Birken (*Betula pendula* Roth)

Ähnlich der Kiefer konnte auch die in Kapitel 2.4.2 näher beschriebene ökologisch, wirtschaftlich und kulturell wichtige heimische Birke (*Betula pendula* Roth) in die PER-Begasungsversuche in den Expositions-kammern einbezogen werden.

Auch hier wurden das An-/Abreicherungsverhalten von atmosphärischem Tetrachlorethylen in den oberen Pflanzenteilen, die dortige Umsetzung von PER zu TCA und resultierende pflanzenphysiologische Effekte in Abhängigkeit der Witterungsbedingungen untersucht.

Die zu diesem Zweck ausgewählten und in 10 l - Pflanzkübel getopften, etwa 5-jährige Birken (*Betula pendula* Roth) entstammten einem Birkenschulbeet der Forstbaumschule BUSSENIUS in Schildau. Zur Überwinterung und Adaptation an die neuen Standorts- und Wuchsbedingungen wurden diese Birkenpflanzen (Höhe 190 – 210 cm über Grund) bereits im Dezember 2000 in das Untersuchungsgebiet verbracht und Anfang Mai 2001 auf Applikationskammer, Referenzkammer und Freiland verteilt (Abbildung 2.2.1-5).

Im Zeitraum Mai/2001 – Oktober/2001 wurden die Topfbirken in der Applikationskammer halbkontinuierlich atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt (Tabelle 2.2.1-3).

Die Birkenpflanzen überdauerten den Winter 2001/2002 in einem Winterbeet am Untersuchungsstandort neben der Referenzkammer und wurden im Frühjahr/2002 entsprechend den veränderten wissenschaftlichen Fragestellungen umgruppiert und erneut in Expositions-kammern bzw. Freiland platziert.

Im Zeitraum Mai/2002 – Oktober/2002 waren die Birkenpflanzen der Applikationskammer erneut den atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt.

Die Untersuchungen der Birkenpflanzen endeten im Herbst 2002 nach abgeschlossener Abs-cission (Laubabwurf). Sie verblieben zur weiteren Beobachtung am Untersuchungsstandort.

Abbildung 2.2.1-5: Getopfte Birkenpflanzen August/2002

links: im Freiland. *rechts:* in Expositions-kammer neben vor Ort etablierten Kiefern-pflanzen.



2.2.2 Waldstandorte (Freiland)

2.2.2.1 TCAA-Applikation („Gießversuch“)

Im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss von luftgetragendem PER und daraus resultierender TCA auf höhere Pflanzen wurde das An- und Abreicherungsverhalten von über den Boden/Wurzel-Pfad applizierter TCAA in den Nadeln von Kiefern-pflanzen in deren natürlicher Umgebung beobachtet und hinsichtlich möglicher phytotoxischer Effekte untersucht.

Im Folgenden werden Versuchsanlage und Durchführung der TCAA-Applikationen über den Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) auch unter der Bezeichnung „Gießversuch“ dargestellt.

Es wurden 19, in 2000 ca. 9 Jahre alte Kiefern-pflanzen (*Pinus sylvestris* L.) ähnlicher Morphologie aus einem Kiefernreihenbestand (Dickung) im Bereich des Forstamtes Taura in Sachsen (Dahlener Heide) ausgewählt.

In den ersten Gießversuch im Jahr 2000 waren 9 Kiefernpflanzen involviert, während die restlichen 10 Kiefernpflanzen erst im Rahmen des zweiten Gießversuches im Jahr 2001 in die Untersuchungen einbezogen wurden. Der Umfang der Untersuchungen in 2000 erlaubte es nicht, mehrere Kiefernpflanzen identischen TCAA-Mengen auszusetzen. Dies konnte erst im Gießversuch 2001 durch eine stärkere Eingrenzung des untersuchten TCAA-Konzentrationsbereiches realisiert werden (Abbildung 2.2.2-1).

Das Versuchsanlage der Gießversuche 2000/2001 befand sich etwa 1 km südöstlich der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Versuchsanlage mit Expositionskammern im Bereich des Forstamtes Taura (Sachsen, Revier Taura-Flugschleife; 51°28:44 N, 013°02:14 O). Die klimatischen Bedingungen beider Standorte sind vergleichbar (vgl. Kapitel 2.21.1.3).

Die Benummerung der Versuchspflanzen und die zugehörigen TCAA-Applikationsmengen können Tabelle 2.2.2-1 entnommen werden. Die angegebenen TCAA-Mengen sind auf TCA und nicht auf Na-TCAA bezogen.

Abbildung 2.2.2-1: Luftbild der Versuchsanlage zur TCAA-Applikation über Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.). Standorte der Versuchspflanzen im Bestand sind gekennzeichnet.

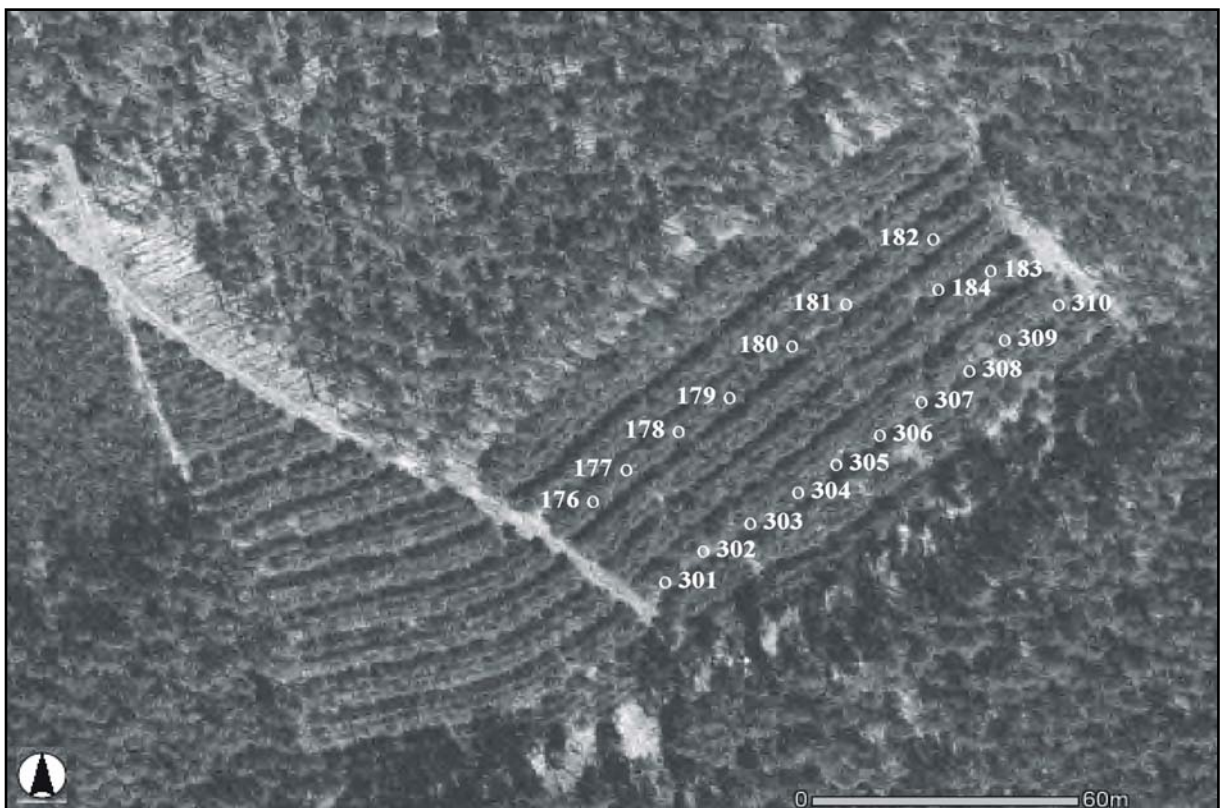


Tabelle 2.2.2-1: Über den Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) applizierte TCAA-Mengen. (Gießversuch 2000 und Gießversuch 2001). In 2001 jeweils 2 Kiefernpflanzen in einer Konzentrationsstufe.

Gießversuch 2000		Gießversuch 2001	
Baumnummer	applizierte TCAA-Menge [g]	Baumnummer	applizierte TCAA-Menge [g]
176	0,025	301 (Referenz)	0
177	0,05	302	0,1
178	0,1	303	0,2
179	0,2	304	0,4
180	0,4	305	0,8
181	0,8	306 (Referenz)	0
182	1,6	307	0,1
183 (Referenz)	0	308	0,2
184 (Referenz)	0	309	0,4
		310	0,8

Die TCAA-Applikationen in den Wurzelraum der Kiefernpflanzen erfolgten durch Auflösen genau eingewogener Na-TCAA-Mengen in jeweils 10 Liter Leitungswasser.

Der Boden im Bereich des Stammfußes wurde auf einer Fläche von jeweils ca. 1 m² von Pflanzenwuchs und Nadelstreu befreit und die TCAA-Lösungen auf den freigelegten Oberbo-

Abbildung 2.2.2-2: Kiefernpflanze (*Pinus sylvestris* L.) des 2000er Gießversuches kurz vor TCAA-Applikation (in 10 l Wasser) am 09.05.2000



den im Stammfußbereich ausgebracht, wo sie rasch in die Bodenmatrix eindringen (Abbildung 2.2.2-2).

Die Kiefernpflanzen waren nach dieser einmaligen TCAA-Applikation den normalen standörtlichen Witterungsbedingungen ausgesetzt.

Zur Verfolgung der An-/Abreicherung der TCAA in den Kiefernnadeln wurden diese anfangs wöchentlich und später in größeren Abständen beprobt.

Die Beprobung erfolgte an Nadelmaterial gleicher Insertionshöhe aus dem zweiten oder dritten Wirtel südlicher Richtungen. Es wurden zunächst nur jeweils einjährige Kiefernnadeln entnommen, später aber auch andere Nadeljahrgänge mit untersucht.

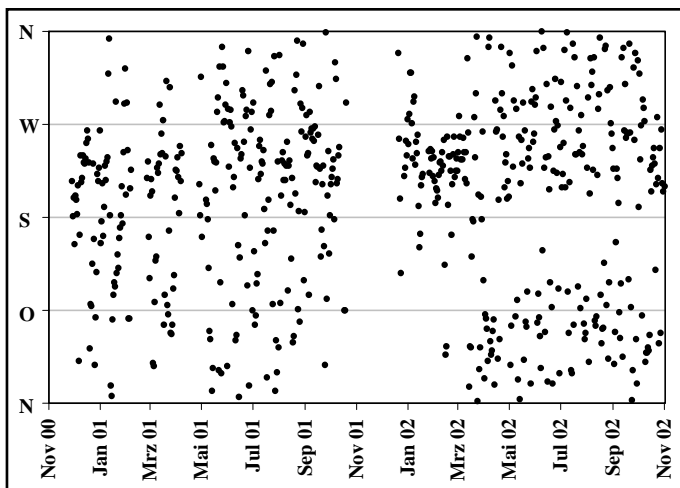
2.2.2.2 PER-Applikation („Starkastenversuch“)

Parallel zu den Untersuchungen zur PER-Applikation auf Kiefernpflanzen in Expositions-kammern (Kapitel 2.2.1) sollte die Anreicherung von PER in den Kiefernnadeln und die anschließende Umsetzung von PER zu TCA in der Nadelmatrix auch unter vollständig natürlichen Bedingungen nachvollzogen werden.

Zu diesem Zweck wurden insgesamt 20, im Jahr 2001 ca. 12 Jahre alte Kiefernpflanzen (*Pinus Sylvestris* L.) eines Kiefernreinbestandes ausgewählt und 10 von ihnen erhöhten atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt. Die restlichen 10 Kiefernpflanzen standen ca. 50-80 m von der Expositionsquelle entfernt und dienten als Referenzpflanzen. Der Kiefernbestand befand sich ebenso wie die Untersuchungsstandorte in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 im Bereich des Forstamtes Taura (Sachsen, Revier Taura-Flugschleife), etwa 150 m südwestlich der Expositions-kammern (Kapitel 2.2.1).

In der Luftbildaufnahme in Abbildung 2.2.2-3 sind die Versuchskiefern im Bestand und der Standort der PER-Expositionsquelle ausgewiesen. Die Expositionsquelle bestand in einem oben offenen und mit PER gefülltem 500 ml Becherglas, welches parallel zu den untersuchten Kiefernpflanzen an einer anderen Kiefernpflanze des Bestandes in ca. 6 m Höhe befestigt war (Abbildung 2.2.2-3). Da das Becherglas zum Schutz vor Witterungseinflüssen in einem eigens dafür angefertigten, speziellen Nistkasten stand, werden die Untersuchungen zur PER-Applikation über den Luftpfad bei Kiefer (*Pinus Sylvestris* L.) im Freiland auch als „Starkastenversuch“ bezeichnet.

Diagramm 2.2.2-1: Windrichtung (Tagesmittelwerte) am Untersuchungsstandort Starkastenversuch im Zeitraum November/2000 bis November/2002. Hauptwindrichtung ca. 230°(SW)

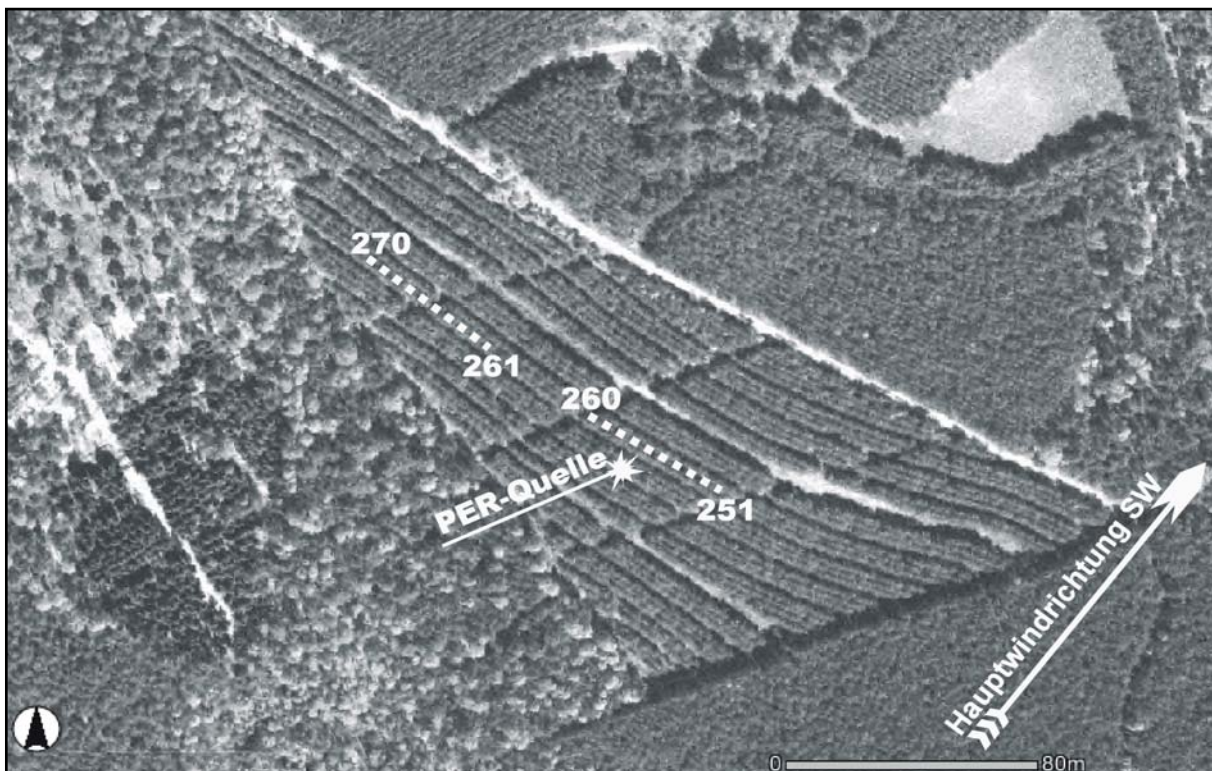


Unterstützt durch eine in das Becherglas gestellte Soxhlet-Extraktionshülse (Zellulose) verdampfte das PER je nach Umgebungstemperatur aus dem Becherglas und wurde mit den umgebenden Luftmassen in der jeweiligen Windrichtung in den Kronenbereich der umliegenden Bestandeskiefern eingetragen. Der PER-Vorrat im Becherglas wurde im Zeitraum 03.04.01 bis 26.10.01 durch regelmäßiges Auffüllen möglichst konstant gehalten, so

dass entsprechend der örtlichen Witterungsbedingungen permanent PER emittiert wurde. Die

klimatischen Bedingungen am Untersuchungsstandort Starkastenversuch sind mit denen am Standort der Expositions-kammer vergleichbar (Kapitel 2.21.1.3).

Abbildung 2.2.2-3: Luftbild der Versuchsanlage zur PER-Applikation über Luftpfad bei Kiefern-pflanzen (*Pinus sylvestris* L.). Untersuchte Kiefern-pflanzen sind im Bestand mit 251-260 (PER-Applikation) und 261-270 (Referenz) gekennzeichnet. Hauptwindrichtung entsprechend Diagramm 2.2.2-1.



Um die Entwicklung der PER- und TCA-Nadelgehalte beobachten zu können, wurde der NJ 2000 der Kiefern-pflanzen im Zeitraum März/2001 bis Oktober/2001 regelmäßig beprobt (2. bis 4. Wirtel aus südlicher Richtung; vgl. Kapitel 2.1.4). Beprobt wurde zumeist wöchentlich oder 14-tägig, mindestens jedoch monatlich. Die entnommenen Nadeln wurden, wie in Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 beschrieben, hinsichtlich ihrer LCKW-, TCA- und Elementgehalte untersucht.

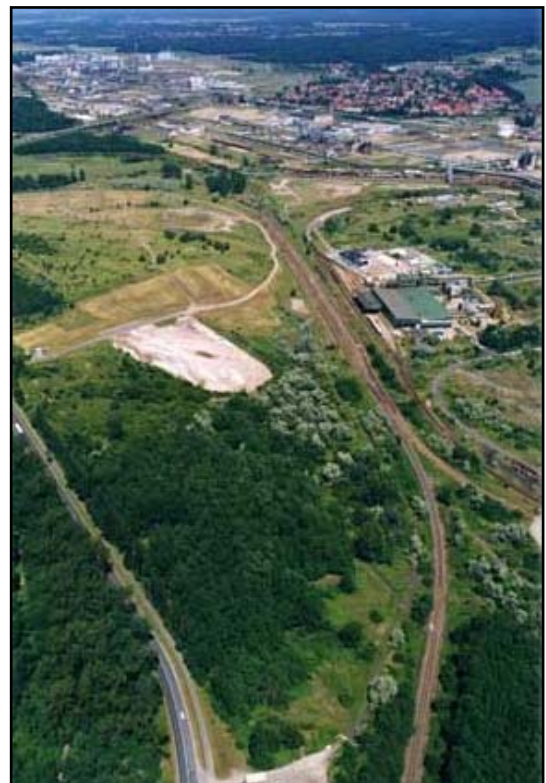
2.2.3 Grube Antonie - industrielle Altablagerung

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die „*Abschätzung des derzeitigen und des zukünftigen ökotoxikologischen Risikos luftgetragener chlororganischer Schadstoffe im Lee großräumig emittierender Sondermülldeponiestandorte des Landkreises Bitterfeld*“ im Rahmen des Forschungsprojekt **ARiBi**. Neben modellhaften Untersuchungen zur phytotoxischen Relevanz der untersuchten Substanzen (PER, TCA, TCAA) mussten auch die aus der örtlichen Emissions- bzw. Immissionssituation resultierenden pflanzlichen Schadstoffgehalte an verschiedenen Standorten in Bitterfeld bestimmt werden.

Altstandorte und Altablagerungen großer Chemiestandorte sind oftmals geprägt durch das Spektrum der eingesetzten, produzierten und als Abfall verbrachten Stoffe. Die Region Bitterfeld/Wolfen (Sachsen/Anhalt – Niederungsgebiet der Mulde) ist aufgrund ihrer industriellen und historischen Vergangenheit die weltweit größte Flächenaltlast der Chlorchemie. Die bei der Produktion von über 5000 Verkaufsprodukten angefallenen Produktionsrückstände und Chemieabfälle wurden während der mehr als 100jährigen chemischen Produktion (seit 1893) nahezu ungesichert in den in der Umgebung vorhandenen Restlöchern des Braunkohlebergbaues (1839-1993) abgelagert [BVV, 2001; Thielen, 2001].

Im Bereich des ehemaligen Chemiekombinates Bitterfeld und der ehemaligen Filmfabrik Wolfen existieren heute insgesamt 15 ungesicherte Altablagerungen. Mit einem Schadstoffinventar von mehr als 100.000 t Chlororganika stellt die Grube Antonie eine der wichtigsten Altablagerungen der Region dar. Durch den schrittweisen Anstieg des Grundwasserspiegels - bedingt durch Einstellung der Bergbautätigkeiten und Flutung von Tagebauen im Bitterfelder Umland [LASSL und SCHOLZ, 2002] - liegt die Grube Antonie heute zum Teil direkt im Grundwasser, wodurch Sickerwasser ungehindert in das Grundwasser eindringen kann und die Schadstofffrachten auch über den Bereich des Deponiekörpers hinaus transportiert werden. Im Bereich der Antonie und im näheren und ferneren Abstrom sind bereits Grundwasserschäden eingetreten derart, dass ein Schadstoffaustrag insbesondere in die im östlichen und nordöstli-

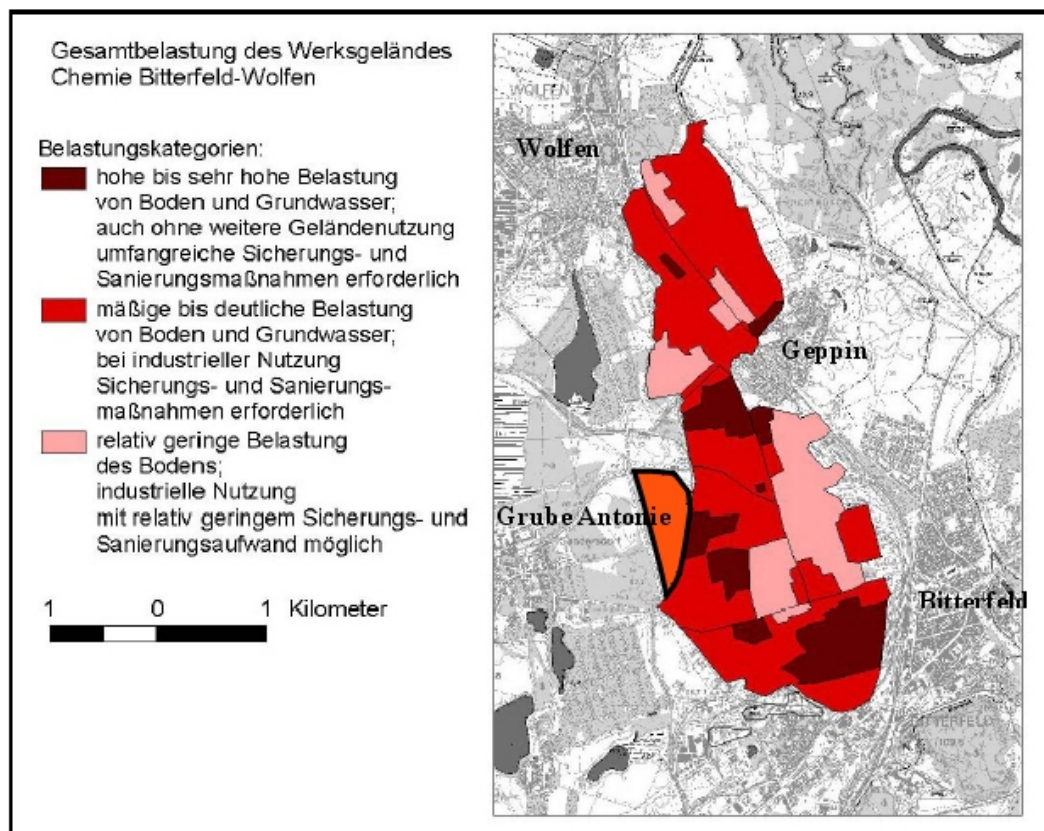
Abbildung 2.2.3-1: Luftbild Grube Antonie Bitterfeld – Sachsen/Anhalt, (51° 37' 56'' N; 012° 17' 07'' E). aus: MDSE [2003]



chen Abstrom gelegenen Grundwasserbereiche erfolgt [GROSSMANN, 2000]. Der anschließende Eintrag in angrenzende Oberflächengewässer, Gefahren durch Ausgasungen aus dem Deponiekörper und Kontaminationen oberflächennaher Grundwässer im weiteren Abstrom werden bei BVV [2001] behandelt. THIEKEN [2001] untersucht die Grundwasserkontaminationen der Region Bitterfeld-Wolfen und stellt unter anderem die regionale Verbreitung von LHKW, Chlorbenzenen, BTEX-Aromaten sowie HCH- und DDT-, DDD-, DDE-Isomeren fest, wobei die LHKW die wichtigste Stoffgruppe darstellen. Chlorphenole, Chloraniline, Nitrophenole, Nitrochlorphenole, Nitrochlorbenzene und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe treten demnach vorwiegend lokal auf, z.B. auf dem Gebiet der Chemie AG Bitterfeld-Wolfen (CAG).

Die Grube Antonie stellt eine markante Eintragsquelle für Schadstoffe in das Grundwasser des Bitterfelder Raumes dar und ist Ursache für etwa 200 Mio. m³ kontaminiertes Grundwasser auf einer Fläche von ca. 25 km² [BVV, 2001; Thieken, 2001; Lassi und Scholz, 2002; Grossmann, 2000]. Abbildung 2.2.3-2 zeigt die Boden- und Grundwasserbelastung auf dem Werksgelände der Chemie AG Bitterfeld-Wolfen.

Abbildung 2.2.3-2: Boden- und Grundwasserbelastungen auf dem Werksgelände der Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, nach: MUN [1994].



Die Historie der aus der Grube Marie(Südteil) und der Grube Antonie (Nordteil-Zentrum) bestehenden Grube Antonie (Abbildung 2.2.3-1), noch einmal kurz zusammengefasst [LANGE et al., 2003; BVV, 2001; THIEKEN, 2001] :

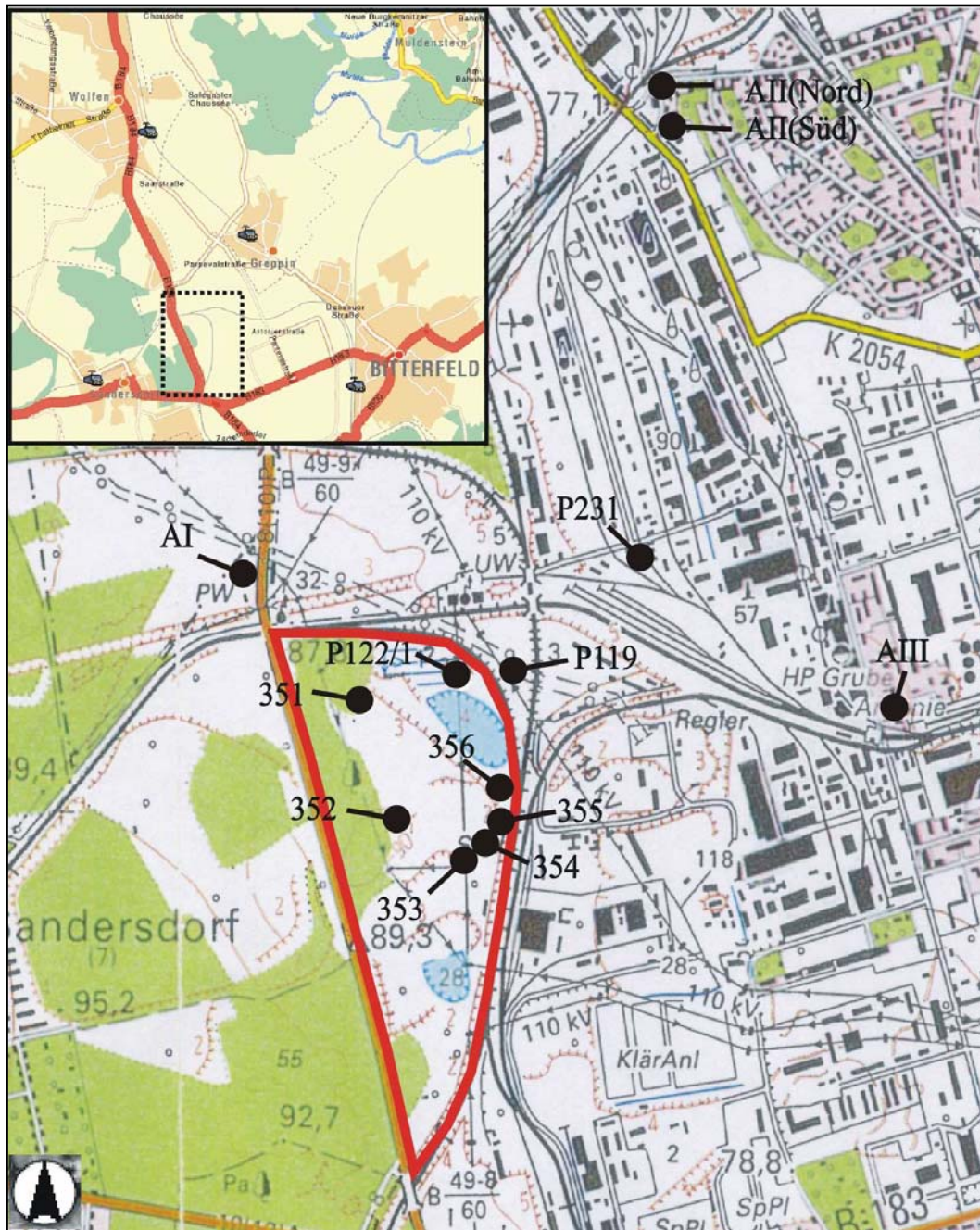
- 1870 bis 1935 – Abbau von Braunkohle im Bitterfelder Revier
- ab 1930 - Verfüllung des 31 ha großen und 20-25 m tiefen Tagebau- Restloches mit Bauschutt und Chemieabfällen
- seit 1945 – Einlagerung zunehmend problematischer Chemieabfälle, Hausmüll sowie Fäkalien, Fett- und Klärschlämme
- seit 1955 - Deponierung von u.a. 76000 t „Hexa“-abfällen (HCH-Isomere und Beiprodukte aus der Lindanproduktion), 13000 t Destillationsrückständen (u.a. Chlorbenzene, LCKW, Nitrochlorbenzol), sowie von Rückständen aus der Produktion des Pflanzenschutzmittels Bi58 u.a. (weiterführend in BVV [2001])
- seit 1990 Abdeckung mit Mutterboden und gering kontaminiertem Bauschutt als Schutz gegen Verwehung der an Bodenpartikel gebundenen, schwerflüchtigen Substanzen aus der Deponie.

Anhand einiger auf bzw. im Bereich der Grube Antonie stockender, aus Naturverjüngung hervorgegangener Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH) - im Jahre 2002 ca.12 Jahre alt - sollten die tatsächlichen Schadstoffkonzentrationen in der örtlichen Vegetation festgestellt werden. Die sich auf dem Deponiekörper befindlichen Birkenpflanzen 351 – 356 wurden im Zeitraum 03.06.2002 – 22.10.2002 mehrfach beprobt und deren Blätter bzw. Astmaterialien hinsichtlich LCKW- und TCA-Gehalte untersucht. Die sich im Umfeld der Deponie befindlichen Birkenpflanzen (AI bis AIII) wurden am 25.09.02 und am 22.10.02 beprobt und deren Blätter ebenfalls den organischen Analysen unterzogen.

Am 23.04.02 entnommene Wasserproben der drei in Abbildung 2.2.3-3 dargestellten Grundwassermessstellen (20 m) wurden hinsichtlich ihrer LCKW- und TCA-Gehalte untersucht.

In Abbildung 2.2.3-3 ist ein Übersichtsplan des Untersuchungsstandortes Grube Antonie und des östlich daran angrenzenden Bitterfelder Chemieparks aufgeführt. Es sind sowohl die Standorte der untersuchten Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH), als auch die Lage der untersuchten Grundwassermessstellen (GWM) enthalten.

Abbildung 2.2.3-3: Übersichtsplan des Untersuchungsstandortes Grube Antonie mit dem im Osten angrenzenden Chemiepark in Bitterfeld (Sachsen/Anhalt). 351- 356 = Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH) auf Deponiekörper; AI, AII(Nord), AII(Süd), AIII = Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH) im Umfeld der Deponie; P119, P122/1, P 231 = Grundwassermessstellen (GWM)



3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 PER-Applikation über den Luftpfad bei Kiefer in Expositionskammern

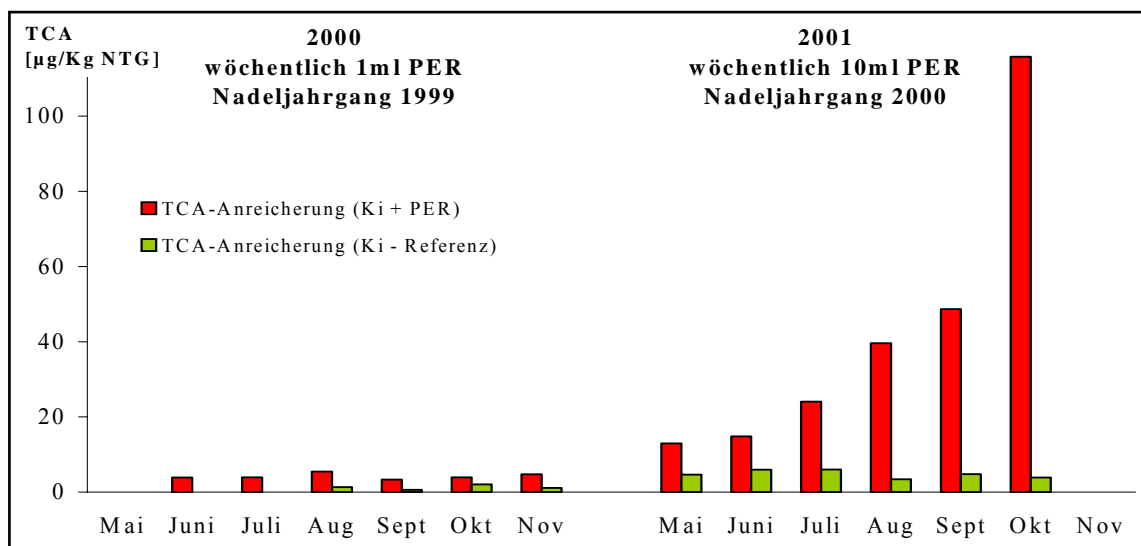
In den folgenden Kapiteln sollen die Ergebnisse der Untersuchung zur PER-Applikation über den Luftpfad bei Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) dargestellt werden. Dabei ist jedem Kapitel eine gesonderte Fragestellung zugeordnet, welche jeweils kurz erörtert wird.

Bewertung, Diskussion und eine kurze Zusammenfassung erfolgen jeweils direkt im Anschluss an die Darstellung der Ergebnisse.

3.1.1 TCA-Anreicherung in einjährigen Kiefernadeln in Abhängigkeit der PER-Luftkonzentration

Die in Kapitel 2.2.1.2.1 beschriebenen etablierten Kiefernpflanzen der Applikationskammer wurden in 2000 und 2001 den in Tabelle 2.2.1-3 aufgeführten atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt. Von Mai/2000 bis November/2000 waren dies wöchentlich 1ml PER und von Mai/2001 bis Oktober/2001 jeweils 1-2mal wöchentlich 10 ml PER. Nach Ausbringung des PER in den Applikationsschalen der Expositionskammer wurde die Kammer ca. eine Woche nicht mehr betreten. Die Beprobung der Kiefernadeln erfolgte jeweils erst 5-7 Tage nach PER-Applikation. In Diagramm 3.1.1-1 sind die TCA-Gehalte des einjährigen Kiefernadeln dargestellt. Es handelt sich um Monatsmittelwerte aus jeweils 4 Kiefernpflanzen (Applikation) bzw. 2 Kiefernpflanzen (Referenz). Ein Monatsmittelwert setzt sich dabei aus bis zu vier Wocheneinzelwerten zusammen.

Diagramm 3.1.1-1: Vergleich der TCA-Monatsmittelwerte [$\mu\text{gTCA}/\text{kg NTG}$] in jeweils einjährigen Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) bei unterschiedlichen PER-Applikationsmengen der Jahre 2000 und 2001



Bewertung und Diskussion

Im Untersuchungszeitraum des Jahres 2000 war eine lediglich sehr geringe TCA-Anreicherung in den PER-begasten Kiefernadeln (NJ 99) festzustellen, wobei sowohl die maximal 7 [$\mu\text{g TCA}/[\text{kg NTG}]$] bei der PER-Applikation, als auch die maximal 2 [$\mu\text{g TCA}/[\text{kg NTG}]$] der Referenz unter den in der Literatur angegebenen Hintergrundwerten von 10 [$\mu\text{g TCA}/[\text{kg NTG}]$] liegen.

Die in 2001 wesentlich gesteigerten PER-Applikationsmengen (von 1 ml PER/Woche auf 10 ml PER/Woche) führten im NJ 2001 der Applikationskiefern zu einer zunächst zögerlichen, später jedoch sehr deutlichen TCA-Anreicherung. Die TCA-Nadelkonzentrationen der Referenzpflanzen stiegen in 2001 im Vergleich zu den einjährigen Nadeln des Vorjahres (2000) leicht an, blieben jedoch mit 7 [$\mu\text{gTCA}/[\text{kg NTG}]$] noch unter den in der Literatur angegebenen Hintergrundwerten. Eine Kontamination der Referenzkammer mit PER oder TCA kann somit ausgeschlossen werden.

Da sich die Untersuchungen in 2000 und 2001 auf dasselbe Pflanzenmaterial (in Expositions-kammern etablierte Kiefernpflanzen) stützen, muss beachtet werden, dass der sich in 2000 neu etablierende NJ 2000 bereits seit Mai/2000 mit atmosphärischen PER-Konzentrationen in Berührung gekommen ist. Die 2000er Kiefernadeln wurden erstmals im Jahr 2001 chemisch untersucht, weshalb keine Aussagen hinsichtlich der PER/TCA-Belastungen für den Vorjahreszeitraum vorliegen. Es kann jedoch als sicher gelten, dass die in 2000 frisch herangewachsenen Kiefernadeln bereits PER aufgenommen haben. Der in 2001 untersuchte 2000er Nadeljahrgang kann deshalb im Mai 2001 als unbelastet angesehen werden.

Wie bereits bei LANGE et al. [2003] für diese Untersuchungen publiziert, konnte für die Anreicherung der TCA in der Nadelmatrix eine deutliche Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen der Standortes festgestellt werden. Bei ansonsten vergleichbaren Witterungsbedingungen in 2000 und 2001 war das Kammerklima von Anfang bis Mitte August 2001 von einer längeren Trockenperiode gekennzeichnet. Trotz regelmäßiger Bewässerung wurde dabei bei den untersuchten Kiefernpflanzen ein leichter Trockenstress induziert [LANGE et al., 2003]. Während dieses Trockenstresses und in den darauf folgenden Wochen stiegen die TCA-Nadelgehalte des NJ 2000 wesentlich stärker an, als im Zeitraum Mai/2001 bis Juli/2001 und erreichten im Oktober/2001 im Mittel 115 [$\mu\text{gTCA}/[\text{kg NTG}]$].

Da TCA in der Pflanze also grundsätzlich aus atmosphärischen Vorläufern generiert, mit den Phloem/Xylem-Strömen umgelagert und darüber hinaus metabolisch abgebaut werden kann,

ergeben sich die detektierten TCA-Nadelgehalte immer als Summe aus den laufenden Konkurrenzreaktionen.

Die der Umsetzung von PER zu TCA zugrundeliegenden Reaktionen sind bislang unbekannt, es gilt jedoch als wahrscheinlich, dass PER durch reaktive Sauerstoffspezies in der Pflanzenmatrix ähnlich den atmosphärischen Reaktionen umgesetzt wird. Dies würde eine von der Pflanze weitgehend unbeeinflusste Umsetzung des PER zu TCA in Abhängigkeit der Zahl von durch Sonnenstrahlung generierten Sauerstoffspezies bedeuten. Insofern wäre der Aufbau des PER im Gegensatz zum Abbau der TCA nicht an einen funktionierenden Metabolismus der Pflanze gebunden. Vielmehr konkurrieren die pflanzlichen Schutzmechanismen (z.B. SOD) mit PER um die für die Umsetzung des PER in der Pflanzenmatrix zur Verfügung stehenden, reaktiven Sauerstoffspezies (ROS).

Pflanzenphysiologisch ungünstige Witterungsbedingungen können einerseits dazu führen, dass die antioxidativen Entgiftungssysteme weniger effektiv arbeiten und andererseits der pflanzliche TCA-Metabolismus auch nur eingeschränkt tätig wird. Bei Anwesenheit des TCA-Precursors (PER) ist dann eine verstärkte Umsetzung des PER zu TCA bei gleichzeitig gehemmten TCA-Abbau denkbar. Im Ergebnis steigen die TCA-Nadelgehalte der Kiefernpflanzen während und nach der künstlichen Trockenperiode stark an.

Zusammenfassung

Nach Applikation unterschiedlich PER-beladener Luftmassen auf Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) konnte, verglichen mit der Referenz, ein Anstieg der TCA-Konzentrationen in einjährigen Kiefernnadeln festgestellt werden. Die Applikation von wöchentlich 1ml PER während der Vegetationsperiode 2000 führte hierbei zu einem sehr geringen Anstieg der TCA-Nadelgehalte, welche zwar deutlich über den TCA-Werten der Referenz lagen, aber dennoch im Bereich der in der Literatur angegebenen Hintergrundkonzentrationen.

Die Erhöhung der PER-Applikationsmengen in 2001 auf 10 ml (1 x wöchentlich) erbrachte in Verbindung mit kurzfristig induziertem Trockenstress einen signifikanten Anstieg der TCA-Nadelgehalte in den PER-begasten Kiefernnadeln.

Die Umsetzung des PER zu TCA nach dessen Anreicherung in der Pflanzenmatrix ist sehr wahrscheinlich, konnte aber anhand der in Diagramm 3.1.1-1 aufgeführten Ergebnisse noch nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Daher wurde die PER-Applikation bei den Kiefernpflanzen über mehrere Vegetationsperioden fortgesetzt und der Einfluss verschiedener klimatischer Bedingungen auf die resultierenden TCA/PER-Nadelkonzentrationen beobachtet.

3.1.2 TCA/PER-Gehalte in Kiefernadeln unter wechselnden klimat. Bedingungen

Die PER-Applikation bei den Kiefernpflanzen der Applikationskammer konnte für einen Zeitraum von ca. 18 Monaten (Juni/2001 bis November/2002) durchgängig realisiert werden (Kapitel 2.2.1.1.5). Die sich seit Mai/2001 neu etablierenden Nadeln (NJ 2001) waren deshalb mit Beginn ihrer Entwicklung den atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt.

Die untersuchten Kiefernpflanzen können zum Zeitpunkt des Neubeginns der PER-Applikation in 2001 als lediglich sehr gering mit PER/TCA vorbelastet gelten (Kapitel 3.1.1).

Nach Ausbringung des PER in die Applikationsschalen der Expositions-kammer wurden die beiden Kammern je nach PER-Applikationsrhythmus mindest 3 Tage nicht mehr betreten und die Pflanzen somit frühestens drei Tage nach erfolgter PER-Applikation beprobt. Das durch regelmäßige Probenahme (monatlich, meist wöchentlich oder 14-tägig) erhaltene Nadelmaterial wurde hinsichtlich der TCA- und PER-Gehalte analysiert (Kapitel 2.1).

Der in 2001 gefundene Einfluss von Trockenperioden auf das TCA-Anreicherungsverhalten (Kapitel 3.1.1) sollte durch die Provokation eines längerfristigen Trockenszenarios in 2002 wiederholt und näher untersucht werden. Dies zu ermöglichen, wurde die künstliche Bewässerung der Kiefernpflanzen seit Januar/2002 fast gänzlich eingestellt. Lediglich der Kronenbereich der Kiefernpflanzen wurde, vor allem um Schädlingsbefall zu vermeiden, regelmäßig mit wenig Wasser besprüht. Die Überdachung der Expositions-kammern gewährleistete dabei, dass andere nasse Depositionen (Regen) nicht direkt auf die Pflanzen einwirken konnten. Allerdings war es den etablierten Kiefern sicherlich in begrenztem Umfang möglich, aufgrund ihrer über die überdachte Kammerfläche hinausgehenden Wurzelsysteme auch Zugriff auf Boden- und evtl. Grundwasser zu erlangen.

Mit Hilfe der großflächigen Abschirmung der Kiefernpflanzen durch die Expositions-kammern ist die Inszenierung des angestrebten Trockenszenarios nachweisbar gelungen.

Nachdem die Kammerdächer durch Starkwindereignisse (27./28.11.2002) zerstört wurden, waren die Kiefernpflanzen wie vor der Errichtung der Expositions-kammern wieder den normalen örtlichen Witterungsbedingungen ausgesetzt.

Entsprechend Kapitel 2.2.1.1.5 kamen seit Mai/2001 verschiedene PER-Konzentrationen mit unterschiedlichen Applikationsrhythmen zum Einsatz. Die in 2001 höheren PER-Mengen (10 ml) mit 5-6 Tage-Rhythmus wurden seit Januar/2002 von geringeren PER-Applikationsmengen (5 ml) mit 3-4 Tage-Rhythmus abgelöst. Damit wurde die kurzzeitige PER-Belastung

der Pflanzen über die Kammeratmosphäre halbiert, während die wöchentliche, rein rechnerische mittlere PER-Luftbelastung anstieg.

Zur Kompensation des nach Entfernung der Kammerdächer (November/2002) erhöhten Luftaustausches zwischen Kammerinnenraum und Umgebungsluft wurden die PER-Applikationsmengen bis zum Ende der PER-Begasung (16.11.02) bei weiterhin kurzem 3-4 Tage-Rhythmus nochmals auf jeweils 10 ml angehoben.

Um pflanzenphysiologische Wirkungen bzw. Nachwirkungen der PER-Langzeitapplikation zu erfassen, endeten die Untersuchungen der Kiefernpflanzen erst am 30. Juni 2003.

Die aus der PER-Applikation resultierenden PER/TCA-Nadelgehalte des 2001er Nadeljahrganges sind in Diagramm 3.1.2-1 dargestellt. Dabei handelt es sich um Monatsmedianwerte, welche sich je nach Häufigkeit der Beprobung aus bis zu 4 Wochenmedianwerten zusammensetzen. Ein Wochenmedianwert repräsentiert dabei jeweils 4 bzw. 2 Baumeinzelwerte (Applikation bzw. Referenz).

Da sich der Wassergehalt junger Kiefernadeln noch stark verändert (Diagramm 2.1.4-1), ist nur die Darstellung der Nadelkonzentrationen bezogen auf deren Trockengewicht sinnvoll.

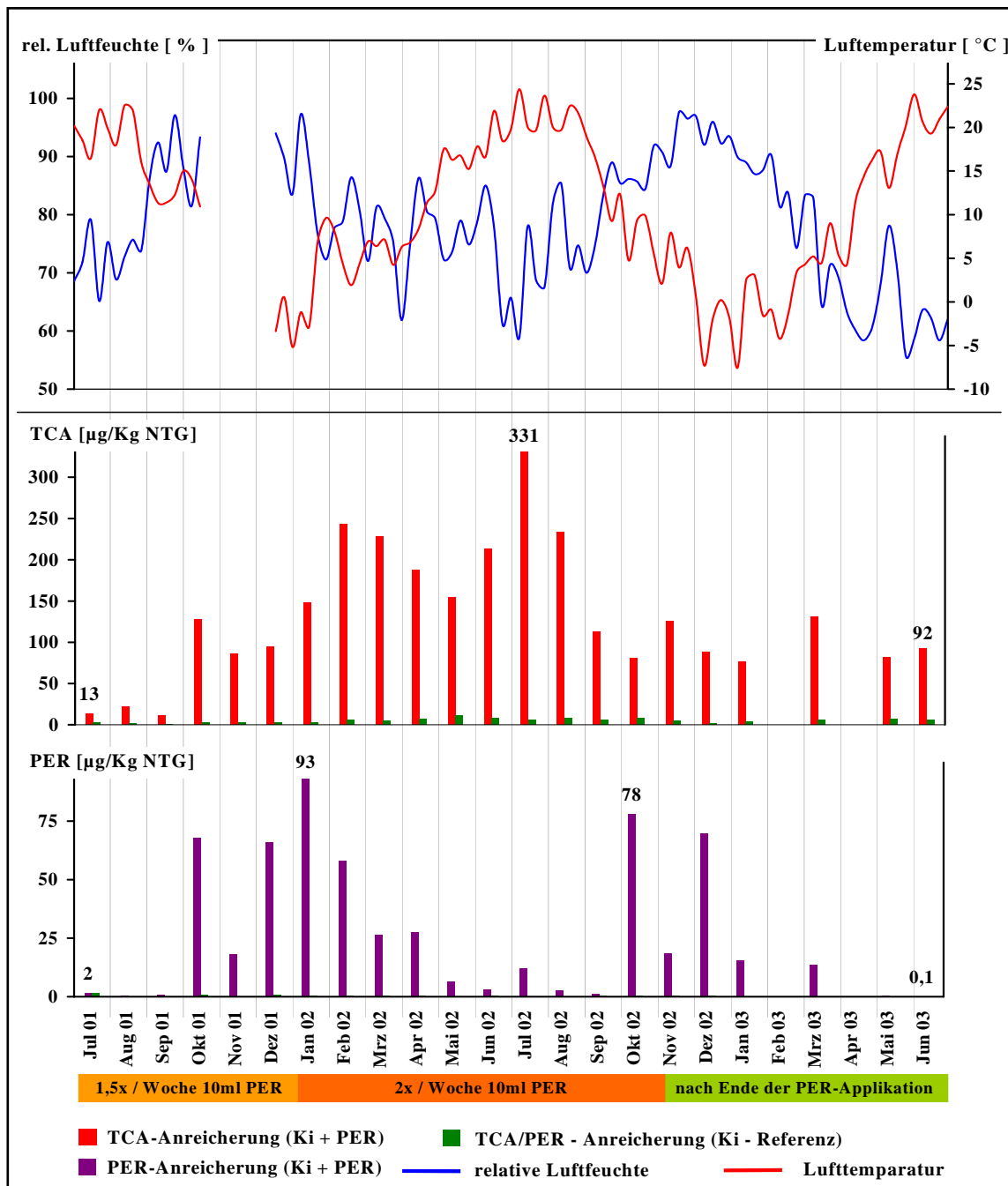
Für Februar und April/2003 liegen keine Messwerte vor. Probenahme und chemische Analytik sind Gegenstand des Kapitels 2.1.

Aus Diagramm 3.1.2-1 geht auch die klimatische Charakteristik des Standortes (Lufttemperatur/Luftfeuchte) hervor, wobei zu beachten ist, dass diese Daten mit Hilfe der im Freiland befindlichen Wetterstation erhoben wurden und somit die klimatischen Bedingungen im Kammerinnern nur annähernd wiedergeben (siehe Kapitel 2.2.1.1.3).

Aufgrund eines technischen Defektes im Energiespeicher der Wetterstation stehen für den Zeitraum Ende Oktober/2001 bis Anfang Dezember/2001 keine Wetterdaten zur Verfügung.

Für die Kiefern der Applikationskammer sind die entsprechenden Anfangs-, End- und Spitzenwerte der TCA/PER-Nadelgehalte angegeben.

Diagramm 3.1.2-1: Monatsmediane der PER/TCA-Gehalte in Kiefernnadeln des NJ 2001 (*Pinus sylvestris* L.) nach PER-Applikation über den Luft/Nadel-Pfad. Klimatische Verhältnisse am Untersuchungsstandort. Zeitraum Juni/2001 - Juni/2003; Konzentrationsangaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ NTG.



Bewertung und Diskussion

Die Nadeln der Referenzkiefern weisen mittlere Gehalte von ca. $5 \mu\text{g}$ TCA bzw. $0,3 \mu\text{g}$ PER (pro kg NTG) auf und liegen damit im Bereich der in der Literatur angegebenen Hintergrundkonzentrationen. Vorübergehende Spitzenkonzentrationen der Referenzkiefern wurden mit $11,5 \mu\text{g}$ TCA und $1,4 \mu\text{g}$ PER (pro kg NTG) ermittelt. Aufgrund der PER- und TCA-Gehalte der Referenzkiefern können PER/TCA-Kontaminationen ausgeschlossen werden.

PER : Zu Beginn der Applikation steigen die PER-Gehalte der Kiefernadeln zunächst nur sehr zögerlich, ab Herbst 2001 jedoch sprunghaft an. Von Februar/2002 bis Oktober/2002 fallen die PER-Nadelwerte bis nahe des Detektionslimits ab, um im Oktober/2002 abermals signifikant anzusteigen und sich selbst nach Ende der PER- Applikation (November/2002) bis Mitte 2003 nur langsam dem Niveau der Hintergrundkonzentrationen anzunähern.

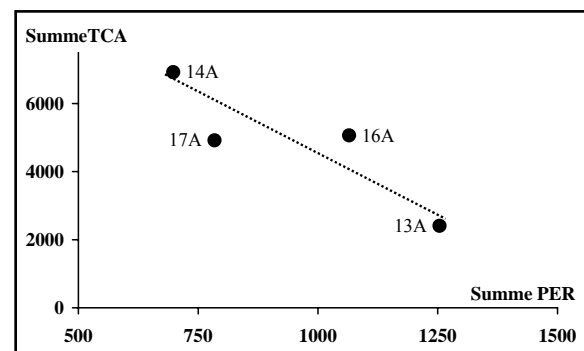
TCA : zeigt bis Februar/2002 einen ähnlichen Konzentrationsverlauf wie PER. Bis Mai/2002 verringern sich die TCA-Nadelkonzentrationen leicht, klettern jedoch bis ein Juli/2002 auf das Maximum von ca. 330 [μgTCA]/[kg NTG]. Danach fallen die Werte bis September/2002 rapide ab und bewegen sich auch nach Ende der PER-Applikation bis Mitte 2003 auf einem stark erhöhten Niveau um 100 [μgTCA]/[kg NTG].

Wie bereits aus den Kurvenverläufen für TCA und PER in Diagramm 3.1.2-1 hervorgeht, existieren keine Korrelationen zwischen den Nadelgehalten des leichtflüchtigen PER und der persistenten TCA pro Messtermin. Dahingegen zeigen die mittleren und summarischen PER- bzw. TCA-Belastungen der untersuchten Kiefernadeln deutliche Korrelationen. Basierend auf den jeweiligen Nadelgehalten der einzelnen Messtermine sind in Tabelle 3.1.2-1 die Summen und Mediane aller ermittelten TCA- und PER-Nadelgehalte pro Kiefernplanze aufgeführt. 13A, 14A, 16A und 17A repräsentieren dabei die Kiefernpflanzen in der PER-Applikationskammer, während die beiden Kiefernpflanzen der Referenzkammer mit 20R und 21R gekennzeichnet sind. In Diagramm 3.1.2-2 sind die Summen der im Untersuchungszeitraum ermittelten TCA/PER-Nadelgehalte der einzelnen Kiefernpflanzen gegenübergestellt.

Tabelle 3.1.2-1: Summarische und mittlere TCA- und PER-Belastungen von Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) nach PER-Applikation über den Luftpfad. Untersuchungszeitraum Juni/2001 = Juli/2003. 13A, 14A, 16A, 17A – PER-Applikation; 20R und 21R = Referenz. [$\mu\text{g}/\text{kg NTG}$]

	TCA		PER	
	Summe / Median	Summe / Median	Summe / Median	Summe / Median
13A	2406	84	1254	25
14A	6920	200	698	9,0
16A	5060	142	1065	22
17A	4914	136	784	13
20R	147	5,0	12	0,3
21R	86	3,5	11	0,4

Diagramm 3.1.2-2: Korrelation summierter TCA- bzw. PER-Nadelgehalte von Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) nach PER-Applikation über den Luftpfad. Untersuchungszeitraum Juni/2001 – Juli/2003. 13A, 14A, 16A, 17A = PER-Applikation. [$\mu\text{g}/\text{kg NTG}$]



Für die in Diagramm 3.1.2-2 gegenübergestellten, summierten TCA- und PER-Nadelgehalte der einzelnen Kiefernpflanzen ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von $-0,88$, was auf eine kräftige, negative Korrelation der summarischen PER- und TCA-Belastungen der Kiefernadeln im Untersuchungszeitraum hinweist; hohe TCA-Summenbelastungen gehen dabei einher mit niedrigeren PER-Summenbelastungen.

Bei der Diskussion der in Diagramm 3.1.2-2 dargestellten PER- und TCA-Nadelgehalte wird zunächst davon ausgegangen, dass keine Umlagerungen von PER oder TCA zwischen verschiedenen Nadeln oder anderen Pflanzenteilen existieren.

Die klimatischen Bedingungen in den Expositions-kammern, vor allem Strahlungsintensität und Lufttemperatur des Untersuchungsstandortes sind auch in Kapitel 2.2.1.1.3 dargestellt.

Hohe sommerliche Temperaturen gehen dabei mit hohen Strahlungswerten einher, während im Winter selbst bei geringer Bedeckung (Bewölkung) aufgrund des niedrigeren Einfallswinkels der Sonnenstrahlen wesentlich weniger Energie pro Flächeneinheit einfällt.

Für die PER-Nadelkonzentrationen der Applikationskiefern ist eine starke Abhängigkeit von den Umgebungstemperaturen festzustellen (*cold condenser effects* – Kapitel 2.1.4). Der Abfall der PER-Nadelgehalte bei hohen Temperaturen ist einerseits auf eine verstärkte Flüchtigkeit des PER zurückzuführen, andererseits befinden sich - ausreichend Feuchtigkeit voraussetzt - auch Metabolismus und Stoffwechsel auf hohem Niveau, sodass hier eine aktive, metabolische Umsetzung des PER (z.B. zu TRI – vgl. Abbildung 1.2.3-1) in der Pflanzenmatrix grundsätzlich denkbar ist. Die Umsetzung von PER zu TCA in der Pflanze infolge Reaktion mit ROS stellt hier eine weitere PER-Senke in der Pflanzenmatrix dar.

Hohe Temperaturen verbunden mit Trockenheit führen ebenso wie sehr tiefe Umgebungstemperaturen zu verringerten Stoffwechselaktivitäten. Die Aktivität des pflanzlichen Metabolismus ist eng mit dem Stoffwechselhaushalt der Pflanzen verbunden und reagiert daher ebenso sensitiv auf klimatische Veränderungen.

Der Umsetzung von PER zu TCA und der folgenden Anreicherung von TCA in der Nadelmatrix stehen deshalb bei günstigen Wuchsbedingungen (feucht, warm) mehrere Konkurrenzreaktionen entgegen:

- Verschiebung des PER- Luft/Nadel-Gleichgewichtes zugunsten Luft
- höhere Flüchtigkeit des PER je nach Anreicherungsort (Nadelwachs, Nadelmatrix)
- Enzymatische Entgiftung der ROS
- Metabolisierung des PER noch vor dessen Umsetzung zu TCA

- Metabolisierung der aus PER resultierenden TCA
- Umlagerungen von TCA/PER in der Pflanzenmatrix

Die Ergebnisse hinsichtlich der PER-Nadelgehalte in Diagramm 3.1.2-1 lassen darauf schließen, dass in den ersten Monaten des Untersuchungszeitraumes (Juli/2001 und August/2001) die hohen sommerlichen Temperaturen eine dauerhafte Anreicherung des PER in der Nadel weitgehend verhindert haben. Im Gegensatz zum NJ 2000 (Diagramm 3.1.1-1) reichern die Nadeln des NJ 2001 im Juli/2001 und August/2001 noch keine TCA an. Diese frischen, sich in 2001 neu etablierenden Nadeln werden besser mit Wasser versorgt als die einjährigen Nadeln des NJ 2000 und sind daher von der ersten Trockenperiode im August/2001 weniger stark betroffen. Kapitel 2.1.4 diskutiert den Wassergehalt der untersuchten Kiefernadeln in Abhängigkeit des Nadelalters.

Der Anstieg der PER-Nadelkonzentrationen im Oktober 2001 ist vor allem auf die tieferen Lufttemperaturen zurückzuführen, welche ein schnelles Ausgasen des PER zurück in die Kammeratmosphäre verhinderten (CCE). Sofern diese PER-Gehalte überhaupt bioverfügbar sind, dürfte der sich gegen Ende der Vegetationsperiode umstellende pflanzliche Stoffwechsel mit einer verringerten PER-Metabolisierung einhergehen. Allerdings sind derartige Prozesse, wie bereits erwähnt, noch nicht erwiesen.

Trotz der im Winter geringeren Aktivität der pflanzlichen Entgiftungssysteme ist nicht mit einer Erhöhung der ROS-Konzentration in der Pflanzenmatrix zu rechnen, da gesunde wintergrüne Pflanzen ihre antioxidativen Systeme im Rahmen der Frosthärtung gegen Ende der Vegetationsperioden auf tiefere Temperaturen um- bzw. einstellen. Außerdem werden außerhalb der Vegetationsperiode aufgrund der verringerten Einstrahlung weniger ROS in der Pflanzenmatrix erzeugt als während der Sommermonate.

Aufgrund der temperaturbedingt höheren Verweilzeiten des PER in der Pflanzenmatrix ist auch während der Wintermonate mit der Produktion von TCA aus PER zu rechnen, jedoch kann die Effektivität der PER-Umsetzung im Sommer und Winter aus den vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden.

Der Hauptgrund des TCA-Anstieges während der Wintermonate ist wohl im verringerten pflanzlichen TCA-Metabolismus zu suchen. Dieser entfernt bei gleichzeitig fortschreitender passiver TCA-Produktion (aus PER) weniger TCA aus der Pflanzenmatrix, wodurch insgesamt mehr TCA in den Kiefernadeln akkumuliert wird.

Die PER-Nadelgehalte stiegen somit im Spätsommer/Herbst des Jahres 2001 aufgrund sin-

kender Lufttemperaturen sprunghaft an, während die noch relativ hohen Strahlungsintensitäten zu einer effektiven Umsetzung des PER zu TCA (in der Pflanzenmatrix) führten und die gebildete TCA aufgrund der bereits verringerter Stoffwechselaktivitäten weniger effektiv metabolisiert wurde. Im Winter 2001/2002 setzte sich die Anreicherung von TCA in der Pflanzenmatrix bei tiefen Temperaturen, verringerter Einstrahlung und hohen PER-Nadelgehalten in abgeschwächter Form fort.

Mit den seit Februar 2002 ansteigenden Umgebungstemperaturen gewannen die bereits erläuterten Konkurrenzabläufe – z.B. PER-Flüchtigkeit und TCA/PER-Metabolismus - wieder an Gewicht, sodass weniger PER in der Nadel zur Verfügung stand bzw. PER und TCA von der Pflanze stärker metabolisiert wurde. Der zwischen Februar/2002 und Mai/2002 verringerte TCA-Aufbau bzw. verstärkte TCA-Abbau (Metabolismus) bewirkte so den Rückgang der über den Winter in der Pflanzenmatrix angereicherten TCA-Gehalte.

Für den Sommer 2002 wäre unter normalen, pflanzenphysiologisch günstigen Witterungsbedingungen eine weitere Verringerung der TCA- Nadelkonzentrationen zu erwarten gewesen, jedoch induzierte der zusätzlich provozierte Trockenstress eine entgegengesetzte Entwicklung der TCA-Nadelkonzentrationen.

Durch steigende Temperaturen, geringe Luftfeuchte und Wassermangel dürften die Stoffwechselabläufe der Kiefernpflanzen im Laufe der Sommermonate des Jahres 2002 soweit beeinflusst worden sein, dass der pflanzliche Metabolismus die sich permanent aus PER generierenden TCA-Frachten nicht mehr effektiv aus der Nadelmatrix entfernen konnte.

Zudem werden auch die antioxidativen Systeme der Kiefernpflanzen bei Störung der Stoffwechselabläufe in Mitleidenschaft gezogen, sodass sich zwangsläufig die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass PER mit reaktiven O-Spezies (ROS) in der Nadelmatrix zu TCA reagiert. Zudem dürfte sich infolge des Trockenstresses die Konzentration der ROS stark erhöht haben.

Es ist bekannt, dass Chlorophyll auch während Trockenperioden weiter Strahlungsenergie aufnimmt, diese in Form von Elektronen an die Photosysteme weiterleitet und es dort aufgrund fehlender Akzeptoren (geschlossene Stomata – weniger CO₂-Aufnahme) zu einem Elektronenstau kommt. Diese Elektronen werden dann auf verschiedenen Wegen auf den reichlich vorhandenen Sauerstoff übertragen, wodurch ROS entstehen. Zu den ROS werden gezählt:

Molekularer Sauerstoff, Superoxidion, Singulett-Sauerstoff, Peroxid und Hydroxylradikal. Die infolge des langanhaltenden künstlichen Trockenstresses verringerten Aktivitäten des

pflanzlichen TCA-Metabolismus und der antioxidativen Systeme haben bei gleichzeitigem Anstieg der pflanzlichen ROS-Gehalte von Mai/2002 bis Juni/2002 zu einem hochsignifikanten Anstieg der TCA-Nadelgehalte bis auf 330 [$\mu\text{g TCA}$]/[kg NTG] geführt.

Die Verkürzung der PER-Applikationsrhythmen (Kapitel 2.2.1.1.5) dürfte sich hierbei förderlich auf die Erhöhung der TCA-Nadelkonzentrationen ausgewirkt haben, denn obwohl PER bei sommerlichen Temperaturen generell sehr schnell nach Anreicherung wieder aus der Nadelmatrix entweicht, bewirkt die Applikation kleinerer PER-Mengen in kürzeren Zeitabständen eine höhere durchschnittliche PER-Konzentration in der Kammeratmosphäre und damit auch in der Nadelmatrix. Die Dynamik der PER-Nadelgehalte während der Sommermonate 2002 bestätigt dies (Diagramm 3.1.2-1).

Der August/2002 war, wie aus der Standortbeschreibung in Kapitel 2.2.1.1.3 hervorgeht, von sehr ergiebigen Niederschlägen gekennzeichnet, welche in Folge auch im Landkreis Torgau-Oschatz zu erheblichen Überschwemmungen führten.

Für die Versuchsanlage im Taurer Forst hatten die Starkniederschläge um den 12. August/2002 zur Folge, dass sowohl der Bereich um die Expositions-kammern, als auch Teile des Bodens im Innenraum der Kammern von Niederschlagswasser überspült wurden.

Das plötzliche hohe Wasserangebot im Wurzelraum der Kiefern in den Expositions-kammern jedoch beendete das mühsam erzeugte Trockenszenario abrupt. Stoffwechsel und Metabolismus der Kiefern-pflanzen konnten daraufhin wiedererstarren und die TCA-Nadelgehalte verringerten sich trotz PER-Applikation bis Ende September/2002 drastisch.

Eine erschöpfende Metabolisierung der TCA-Gehalte in den Kiefern-nadeln wurde durch die ab Spätherbst 2002 tieferen Umgebungstemperaturen und dem damit verbunden Rückgang des TCA-Metabolismus verhindert.

Wie bereits im Herbst 2001 stiegen auch im Oktober/2002 die PER-Gehalte in den Kiefern-nadeln wieder sprunghaft an. Als Ursache hierfür können ähnliche wie im Spätherbst 2001 die im Herbst 2002 zurückgehenden Umgebungstemperaturen gelten, welche das PER-Luft-Nadel-Gleichgewicht zugunsten der PER-Gehalte verschieben.

Auch nach Ende der PER-Applikation Mitte November/2002 konnten noch bis März/2003 erhöhte PER- und bis Juni/2003 deutlich erhöhte TCA-Gehalte in den Kiefern-nadeln festgestellt werden. Die Entwicklung der TCA und PER-Gehalte nach Abschluss der PER-Applikation ist Gegenstand des Kapitels 3.1.5.

Zusammenfassung

Die aus einer chronischen PER-Applikation über den Luftpfad bei etablierten Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) resultierenden PER- und TCA-Nadelgehalte wurden über mehrere Vegetationsperioden anhand eines Nadeljahrganges nachvollzogen. Dabei waren die untersuchten Kiefernadeln mit Beginn ihrer Etablierung im Mai/2001 dem atmosphärischen PER ausgesetzt.

In Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen und hier vor allem der Umgebungstemperatur reichte sich PER in der Nadelmatrix an. Das bei tiefen Temperaturen zugunsten der PER-Nadelgehalte verschobene PER-Luft-Nadel-Gleichgewicht bewirkte während der Wintermonate deutlich höhere durchschnittliche PER-Nadelgehalte als bei hohen sommerlichen Temperaturen. Die winterlichen, aus der PER-Applikation resultierenden PER-Nadelgehalte wurden mit maximal 90 [$\mu\text{g TCA}$]/[kg NTG] (Monatsmedian) bestimmt.

Die aus der PER-Applikation resultierenden TCA-Nadelgehalte zeigten eine deutliche Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen des Untersuchungsstandortes. Langanhaltender Trockenstress führte dabei zu einem signifikanten Anstieg der TCA-Nadelgehalte, wobei ein Maximalwert im Juli/2002 mit 330 [$\mu\text{g TCA}$]/[kg NTG] (Monatsmedian) detektiert wurde.

Die Wintermonate 2001/2002 und 2002/2003 waren jeweils von stagnierenden bzw. leicht ansteigenden TCA-Nadelgehalten gekennzeichnet.

Die während Trockenperioden oder tiefen Temperaturen verringerten Stoffwechselaktivitäten (TCA-Metabolismus) begünstigen die Anreicherung der aus PER gebildeten TCA in der Nadelmatrix. Pflanzenphysiologisch günstigere Wuchsbedingungen (warm, feucht) gehen hingegen mit einer deutlichen Abreicherung des TCA aus der Nadelmatrix einher.

3.1.3 An-/Abreicherung von PER in Kiefernadeln in Abhängigkeit der pflanzlichen Vitalität

Hintergrund: Der Aufnahme- und Anreicherungsmechanismus von PER in Kiefernadeln ist bisher nicht genau beschrieben. Nach Angaben in der Literatur stellt sich bei konstanten atmosphärischen PER-Konzentrationen ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Nadeloberfläche und umgebender Atmosphäre in ca. 1 h ein [z.B. FIGGE, 1999; WELKE et al., 1998].

Grundsätzlich sind jedoch zwei Wege der PER-Anreicherung im Nadelmaterial möglich. Es handelt sich entweder um eine Aufkonzentration des luftgetragenen PER im Wachsanteil der Nadel - entsprechend der Lipophilie - mit anschließender Diffusion durch die Wachsschicht ins Nadelinnere oder um eine Diffusion des PER aus der Umgebungsluft in die innere Stoma-

ta im Zuge des Gasaustausches. Letzteres wäre mithin eine von der Pflanze ungewollte Aufnahme von PER über das ausgetauschte Luftvolumen mit anschließender, sich mehr im Inneren der Nadel abspielenden Diffusion des PER in die Lipidanteile der inneren Nadel. Das somit zunächst an unterschiedlichen Stellen der Nadelmatrix eingelagerte PER wäre für einen folgenden metabolischen Angriff oder eine Umsetzung mit ROS auch unterschiedlich verfügbar, da z.B. das sich in der Wachsfraction aufhaltende PER für eine Reaktion im Nadelinneren zunächst durch die epikutikuläre Wachsschicht in das Nadelinnere diffundieren müsste.

Im Folgenden wird die PER-Anreicherung an der Grenzfläche Luft-Nadelwachs durch Diffusionsprozesse als eher „passiv“ bezeichnet. Hingegen wird die PER-Anreicherung über die Stomata (im Zuge des Gasaustausches) als eher „aktiver“ Prozess gesehen, da die Steuerung der stomatären Öffnungen bei nicht geschädigten Pflanzen entscheidenden Einfluss auf die Gasaustauschaktivität und damit auch auf eine mögliche PER-Anreicherung hat.

Ist der Schließmechanismus der Stomata bereits gestört oder unterbunden (z.B. nach O₃- oder SO₂-Begasung) kann eine Anreicherung von luftgetragendem PER über die stomatären Öffnungen nicht mehr als „aktiv“ bezeichnet werden.

Wachsschichten von Kiefernadeln verändern sich bei normaler Beeinflussung durch die Umwelt nur allmählich, weshalb selbst bei physiologisch weniger aktiven oder inaktiven Nadeln noch dieselben Strukturen und Funktionalitäten wie bei entsprechenden aktiven, lebenden Nadeln gleichen Alters festgestellt werden können. Ähnliche Wachsstrukturen vorausgesetzt könnte der Vergleich von unterschiedlich physiologisch aktiven Nadeln, mit unterschiedlichen Gasaustauschraten, einen Unterschied zwischen „aktiver“ und „passiver“ PER-Aufnahme offenbaren.

Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurden im März 2002 drei getopfte etwa 5-jährige Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) mit unterschiedlichen physiologischen Aktivitäten einmalig mit PER begast und die resultierende Dynamik der PER-Gehalte in den Nadeljahrgängen 2000 und 2001 über den Zeitraum von 6 Wochen verfolgt. Technische Angaben zu diesem Versuch sind Kapitel 2.2.1.2.2 aufgeführt.

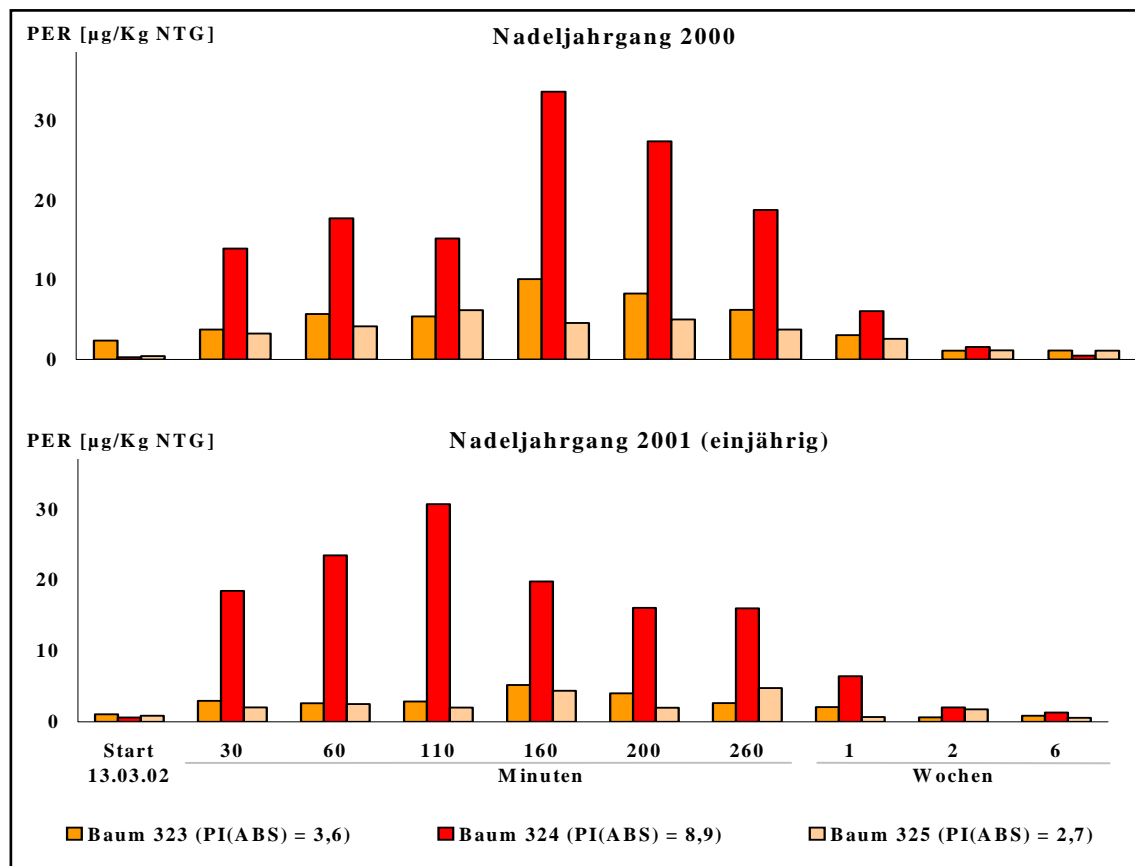
Die physiologische Aktivität der verwendeten Kiefernpflanzen wurde durch Messung der Chlorophyll-a-Fluoreszenz des einjährigen Nadeljahrganges (2001) ermittelt und durch PI_{abs} dargestellt [vgl. LANGE et al., 2003]. Die so ermittelte Vitalität der Versuchspflanzen variierte vor Versuchsbeginn aufgrund unterschiedlicher Adaptation an Pflanzbehälter und Witterungsbedingungen um etwa 70 %.

Diagramm 3.1.3-1 zeigt die nach einmaliger PER-Applikation resultierende Dynamik der PER-Gehalte zweier Nadeljahrgänge. In Tabelle 3.1.3-1 sind die Vitalität der untersuchten Kiefernpflanzen vor Versuchsbeginn am 13.03.02 und die maximalen und durchschnittlichen PER-Nadelgehalte während des Versuches aufgeführt.

Tabelle 3.1.3-1: Pflanzliche Vitalität des NJ 2000 [$PJ_{(ABS)}$] vor Beginn der PER-Applikation am 13.03.02 und PER- Nadelkonzentrationen des NJ 2000 und NJ 2001 bei Kiefer (*Pinus sylvestris* L.)

	Nadeljahrgang	Baumnummer		
		323	324	325
pflanzliche Vitalität 13.03.02 [PI(ABS)]	2000	3,6	8,9	2,7
maximale PER- Konzentration [$\mu\text{gPER} / \text{Kg TG}$]	2000	10	34	6
	2001	5	31	5
Median PER- Konzentration [$\mu\text{gPER} / \text{Kg TG}$]	2000	5	15	4
	2001	3	16	2

Diagramm 3.1.3-1: An-/Abreicherungsverhalten atmosphärischen Tetrachlorethens in Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) unterschiedlicher Nadeljahrgänge (NJ 2000, NJ 2001). [$\mu\text{g PER/kg NTG}$]



Bewertung und Diskussion

Aus Diagramm 3.1.3-1 und Tabelle 3.1.3-1 ergibt sich für die untersuchten Kiefernadeln eine deutliche Korrelation zwischen Vitalität und PER-Anreicherungsverhalten. Dabei zeigt Baum 324 sowohl die größte pflanzenphysiologische Aktivität für den NJ 2000 auch die höchsten maximalen bzw. durchschnittlichen PER-Nadelgehalte in den NJ 2000 und 2001.

Die Dynamik der Anreicherung fällt für beide Nadeljahrgänge und alle Pflanzen etwa gleich aus, was auf grundsätzlich vergleichbare Anreicherungsmechanismen bei beiden Nadeljahrgängen schließen lässt. Die Anreicherung in den 2000er Nadeln erfolgt etwas effektiver als in den 2001er Nadeln (Tabelle 3.1.3-1). Der mittlere PER-Gehalt der 2000er Nadeln des Baumes 324 ist durch eine fehlerhafte Messung der 2000er Nadeln zum Zeitpunkt 110 min unterrepräsentiert; eine Wiederholung war aufgrund fehlender Kapazitäten nicht möglich.

Obwohl die Expositions-kammern für diesen speziellen Versuch vorübergehend zusätzlich abgedichtet waren, stellten sie jedoch kein geschlossenes System dar, sodass sich mit der gewählten Versuchsanordnung keine An-/Abreicherungskoeffizienten bestimmen lassen.

Idealisiert wird eine schlagartige Verdampfung und anschließende Gleichverteilung der applizierten 5 ml PER in der Kammeratmosphäre angenommen. Bei ca. 60 m³ Volumen der Applikationskammer ergibt sich eine PER-Anfangskonzentration von 135 mg/m³ (Kapitel 2.2.1.1.5).

Mit Beginn der Applikation setzt zeitgleich ein erheblicher Verdünnungseffekt ein, da abgesehen von den PER-Anteilen, welche sich an Pflanzenmaterial abscheiden, ein Teil des atmosphärischen PER's durch die Folie der Kammerwände (Polyethylen) absorbiert und erst allmählich wieder in die Kammeratmosphäre abgegeben wird.

Zudem wurde der Innenraum der Expositions-kammern permanent durch unbelastete Außenluft gespült (Kapitel 2.2.1.1).

Der schnelle Rückgang der PER-Konzentrationen beider Nadeljahrgänge nach spätestens 160 Minuten ist also auf die starke Verdünnung der Kammeratmosphäre zurückzuführen, wodurch sich das PER-Konzentrationsgleichgewicht Luft/Nadel zu Ungunsten der Nadelanteile ständig neu einstellt.

Die noch eine Woche nach PER-Applikation gefundenen, erhöhten pflanzlichen PER-Konzentrationen lassen vermuten, dass Teile des PER relativ fest in der Nadelmatrix gebunden waren (CCE) oder über Astmaterial aufgenommenes PER erst allmählich in die Nadeln transportiert wurde (vgl. Kapitel 3.1.5).

Die korrespondierenden TCA-Nadelgehalte zeigten bis zum Ende des Versuches nach 6 Wochen keine signifikante Erhöhung.

Entsprechend der einleitenden Fragestellung ist davon auszugehen, dass die anhand des 2000er Nadeljahrganges ermittelten unterschiedlichen pflanzenphysiologischen Vitalitätsparameter je nach Ausprägung auch Rückschlüsse auf die Gaswechselraten der Kiefernpflanzen zulassen. Vitale, sehr aktive Pflanzen sollten höhere Gaswechselraten aufweisen als weniger aktive Pflanzen. Werden bei aktiveren Nadeln pro Zeiteinheit größere Luftvolumen ausgetauscht, können damit auch größere Mengen PER-beladener Luftmassen die inneren Bereiche der Stomata gelangen. Das so in der Stomatainnenhöhle angereicherte PER wird anschließend die lipophilen Anteile der inneren Nadel schnell und vollständig durchfluten.

Bei CORNEJO et al. [1999] wurden Zimmerpflanzen mit TRI, Benzol und Toluol begast, um die Reinigungswirkung von Pflanzen in Innenräumen zu untersuchen. Dabei zeigte sich eine Korrelation zwischen den speziesabhängig unterschiedlichen Flächen der Spaltöffnungen (im Bezug auf die Blattfläche) und der aus der Luft entfernten Menge an Benzol. Ein Einfluss der Gasaustauschraten auf die Effektivität der VOC-Anreicherung aus der Atmosphäre wurde abgeleitet.

Neben der Variante der aktiven PER-Anreicherung im Zuge des Gasaustausches kann jedoch auch die Existenz der passiven Anreicherung durch Aufkonzentration in den Wachsschichten und anschließender Diffusion des PER in den epikutikulären Wachsen als gesichert gelten. Beide Varianten sind je nach Aktivität der Kiefernnadeln und der Umgebungstemperaturen (CCE) mit unterschiedlicher Wichtung an der Gesamtbelastung der Nadeln beteiligt.

Weiterführende Aussagen hinsichtlich des Einflusses von Vitalität, Nadelalter und Nadelstruktur auf das PER-Anreicherungsverhaltens hätten kürzerer Probenahmeabstände bedürft, jedoch war eine Wiederholung des Versuches aufgrund begrenzter Kapazitäten nicht möglich.

Zusammenfassung

Die PER-An-/Abreicherungsbedingungen bei Kiefernnadeln, welche während der insgesamt 2^{1/2}-jährigen PER-Applikation in den Expositionskammern vorgeherrscht haben, können recht gut beschrieben werden.

Es ist davon auszugehen, dass die hohen Anfangskonzentrationen (270 mg/m³ in 2001 bzw. 135 mg/m³ in 2002) durch ständigen Luftaustausch und Sorption des PER an Kammermaterial und Pflanzenmatrix sehr schnell verdünnt wurden, wodurch die Pflanzen in den Expositionskammern im zeitlichen Mittel durchaus umweltrelevanten PER-Luftkonzentrationen ausgesetzt waren.

Neben der bereits bekannten PER-Akkumulation in der Nadelmatrix durch Anreicherung entsprechend des physikalischen Gleichgewichtes (Luft/Nadel) konnte ein zweiter, als eher aktiv zu bezeichnender PER-Anreicherungs pfad beobachtet werden.

Hierbei ergab sich eine enge Korrelation zwischen pflanzlicher Vitalität (ermittelt durch Chlorophyll-a-Fluoreszenzmessung) und PER-Anreicherungsraten der Kiefernadeln, wobei ein- und zweijährige Kiefernadeln in vergleichbarer Weise PER aus der Atmosphäre anreichern. Ein Zusammenhang zwischen Gasaustauschaktivität und PER-Anreicherungsverhalten ist sehr wahrscheinlich.

Der Einfluss der Gasaustauschaktivität auf das PER-Anreicherungsverhalten ist dahingehend von besonderer Brisanz, als dass vitalere Pflanzen verstärkt PER aus der Umgebungsluft inkorporieren und somit die phytotoxische Relevanz der atmosphärischen PER-Konzentrationen für diese Pflanzen ansteigt.

3.1.4 Verteilung von PER/TCA zwischen Wachsschicht und innerer Nadelfraktion

Hintergrund: Die in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 nach Applikation atmosphärischen Tetrachlorethylens detektierten TCA-Kiefernnadelkonzentrationen könnten zumindest theoretisch auch nach Umsetzung des PER in der Kammeratmosphäre und anschließendem Eintrag in die Pflanzenmatrix über Boden/Wurzel- oder Nadel/Luft-Pfad entstanden sein.

Allerdings können für beide Eintragspfade relevante Nadelkonzentrationen nur in Verbindung mit nassen oder feuchten Depositionen erreicht werden. Das bedeutet, dass die unmittelbar in der Kammeratmosphäre gebildete TCA durch Regen, Nebel oder Tau hätten ausgewaschen und in die Bodenmatrix oder direkt in die Pflanze eingetragen werden müssen.

Atmosphärische, nasse Depositionen (Regen) können jedoch aufgrund der Überdachung der Expositionskammern nahezu völlig ausgeschlossen werden; was jedoch nicht für feuchte Depositionen (Nebel, Tau) gilt. Vielmehr war die Möglichkeit des Einwirkens natürlicher Tau- und Nebelereignisse auf die Kiefernpflanzen der Expositionskammern und somit potentielle TCA-Eintragspfade auch während der Trockenperioden (z.B. Sommer 2002) gegeben.

Der Eintrag relevanter TCA-Frachten über feuchte und nasse Depositionen ist darüber hinaus an entsprechend hohe atmosphärische TCA-Gehalte gebunden. Diese können aufgrund der atmosphärischen Halbwertszeit von Tetrachlorethylen (einige Tage) nur bei entsprechend großen Verweilzeiten des applizierten PER in der Kammeratmosphäre erreicht werden.

Aufgrund des ständigen Luftmassenaustausches zwischen Kammer- und Umgebungsatmosphäre wurde sowohl das atmosphärische PER als auch die sich theoretisch in der Kammeratmosphäre bildende TCA schnell aus der Expositionskammer ausgetragen (Kapitel 2.2.1.1).

Daher kann der Eintrag atmosphärisch gebildeter TCA über den Boden/Wurzel- oder den Luft/Nadel-Pfad aufgrund des Fehlens entsprechender langanhaltender PER/TCA-Konzentrationen in der Kammeratmosphäre nahezu ausgeschlossen werden.

Anhand der Referenzpflanzen konnten zudem jegliche ungewollten PER/TCA-Kontaminationen für sämtliche Eintragspfade ausgeschlossen werden.

Um die TCA-Eintragspfade Boden/Wurzel und Luft/Nadel für die PER-begasteten Pflanzen dennoch gänzlich ausschließen zu können, sollten die Wachsschichten der Kiefernnadeln hinsichtlich der TCA-Spuren, welche atmosphärische TCA-Einträge hinterlassen würden, untersucht werden. *Folgender Ansatz lag dabei zugrunde:*

Nasse und feuchte TCA-Einträge sind u.a. durch Detektion entsprechender TCA-Gehalte auf oder in den epikutikulären Wachsschichten nachweisbar. Dies geht aus Untersuchungen mit TCA-haltigen Nebeln u.a. an Kiefernpflanzen hervor [z.B. SUTINEN et al., 1995 und 1997;

CAPE et al., 2003]. Die Bildung der Trichloressigsäure in der Pflanzenmatrix aus entsprechenden Präkursoren (PER) sollte dahingegen keine TCA-Gehalte in oder auf den Nadelwachsen erwarten lassen, sofern pflanzliche TCA nicht oder nur in sehr geringem Masse aus dem Nadelinneren an die Nadeloberfläche diffundiert.

Werden thermische und biologische Zersetzung (z.B. bei tiefen Temperaturen) ausgeschlossen, besitzt TCA in allen Umweltkompartimenten erhebliche Halbwertszeiten (Kapitel 1.2.2). TCA-Gehalte in oder auf epikutikulären Wachsschichten weisen also deutlich auf einen atmosphärischen Eintragspfad hin. Dagegen dürften TCA-Einträge über den Boden/Wurzel-Pfad und die aus Präkursoren in der Pflanze gebildeten TCA-Gehalte keine TCA-Kontaminationen in oder auf den epikutikulären Wachsschichten erzeugen.

An zwei Terminen des Frühjahres 2002 wurden im Rahmen der routinemäßigen Nadelprobenahme zusätzliche Kiefernadeln entnommen und diese hinsichtlich der Verteilung von PER und TCA zwischen den epikutikulären Wachsschichten und der inneren Nadelmatrix untersucht. Hierzu wurden die Nadelmischproben der routinemäßigen TCA/LCKW-Analyse unterzogen und bei einem Teil der Nadeln vorher die epikutikulären Wachsschichten entfernt. Zur Entfernung der Wachsschichten wurden ungeschnittene Nadeln in 50ml n-Hexan (99% Merck) gegeben und 10 Minuten im Ultraschallbad bei Raumtemperatur behandelt, anschließend mit n-Hexan mehrfach gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die durch Eindampfen des n-Hexan im Stickstoffstrom zurückgewonnenen Wachsschichten wurden zwar chemisch-analytisch untersucht, jedoch können die entsprechenden Ergebnisse für PER und TCA nicht zur Bewertung herangezogen werden, da das verwendete Analysensystem bei den sehr geringen Mengen der Wachse einen zu großen Messfehler produzierte.

Der jeweilige Anteil der Wachsfraction im Bezug auf die „Gesamte Nadel“ ergibt sich allerdings auch rein rechnerisch aus der Differenz von Gesamtnadel und Nadelinnenfraktion.

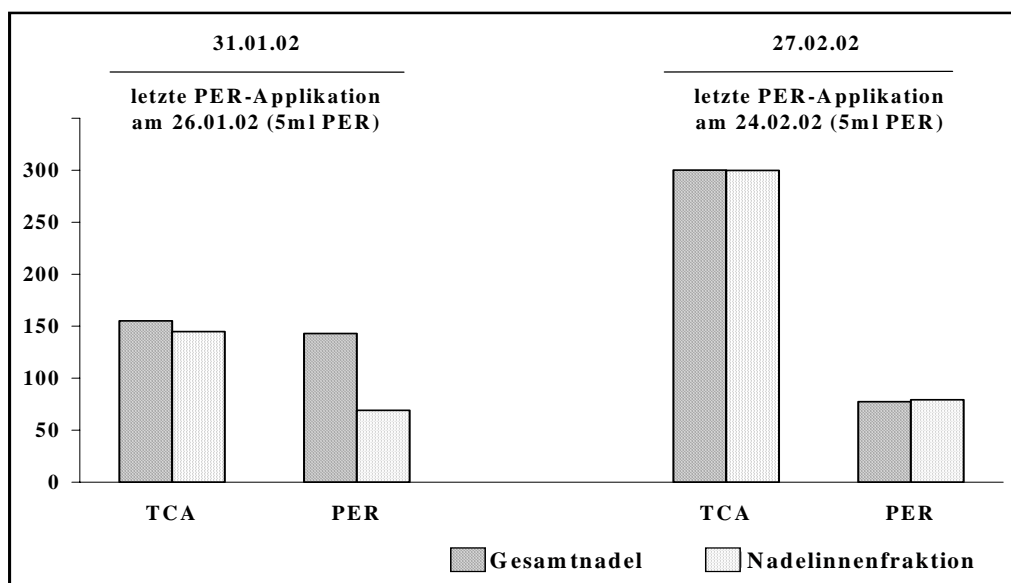
TCA löst sich spontan in n-Hexan, wohingegen Na-TCAA eine sehr geringe Löslichkeit in n-Hexan zeigt. Bei Zugabe von sehr wenig Wasser zum n-Hexan kann jedoch auch Na-TCAA vollständig im Ultraschallbad gelöst werden.

Es ist mithin davon auszugehen, dass sich TCA-Anteile, welche sich in oder auf den epikutikulären Wachsschichten befinden, nach Ablösen der Wachse in der n-Hexan-Fraktion aufhalten und nicht in die Nadel zurückdiffundieren.

Aufgrund der Lipophilie des PER wird sich dieses nach dem Ablösen der Wachsschichten vorwiegend im n-Hexan aufhalten und nicht in die Nadelmatrix diffundieren.

In Diagramm 3.1.4-1 sind die Ergebnisse der Untersuchung zur Verteilung von TCA und PER zwischen Nadelinnenfraktion und epikutikulären Wachsschichten dargestellt. Die Werte für Gesamtnadel bzw. Nadelinnenfraktion (ohne epikutikuläre Wachse) entsprechen dabei Mittelwerten aus Nadelproben von jeweils 4 Kiefernpflanzen der PER-Applikation. Es wurde jeweils der NJ 2001 untersucht.

Diagramm 3.1.4-1: Verteilung von TCA und PER zwischen Nadelinnenfraktion und epikutikulären (epik.) Wachsschichten bei einjährigen Kiefernnadeln (*Pinus sylvestris* L.) nach PER-Applikation über Luftpfad. Dargestellt durch Gesamtnadel (incl. epik. Wachsschicht) und Nadelinnenfraktion (ohne epik. Wachsschicht) [$\mu\text{g}/\text{kg}$ NTG].



Bewertung und Diskussion

TCA : Beide Fraktionen weisen die innere Fraktion der Nadeln als den Aufenthaltsort der in der Gesamtnadel detektierten TCA-Gehalte aus. Im Umkehrschluss können TCA-Gehalte für die epikutikulären Wachse ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der TCA-Gesamtbelastung der Nadeln und entspricht den Erwartungen.

Die atmosphärische Bildung der TCA aus PER mit anschließendem TCA-Eintrag in Bodenmatrix oder Pflanze kann somit entsprechend den Vorbetrachtungen für die beschriebenen Untersuchungen zur PER-Applikation über den Luftpfad bei Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) in Expositions-kammern ausgeschlossen werden.

PER : Für Tetrachlorethen konnte am 31.01.02 eine nahezu gleichmäßige Verteilung zwischen Nadelinnenfraktion und Wachsschichten gefunden werden. Für den 27.02.02 hingegen ist bei geringerer PER-Gesamtbelastung eine fast hundertprozentige Anreicherung im Nadelinneren festzustellen. Mit Blick auf die Ergebnisse der Untersuchungen in Kapitel 3.1.3 kann-

te eine Verteilung des PER zwischen Wachs- und Nadelinnenfraktion erwartet werden.

Eine eingehendere Bewertung der Untersuchungsergebnisse hinsichtlich des Aufenthaltsortes des PER in der Nadel ist aufgrund dessen hoher Volatilität und der verwendeten Versuchsanordnung nicht sinnvoll. Eine Abtrennung der Wachsschichten bei sehr viel tieferen Temperaturen hätte eindeutiger Ergebnisse erwarten lassen können.

PER/TCA : Die Wichtung der TCA/PER-Verteilung zwischen beiden Fraktionen (innere Nadel, epikutikuläre Wachse) spiegelt die vorherrschenden An-/Abreicherungsbedingungen summarisch wieder. Entscheidenden Einfluss haben dabei Witterung, Metabolismus, Stofftransport sowie Menge und Zeitpunkt der PER-Applikation.

Da beide Untersuchungstermine im zeitigen Frühjahr angesiedelt waren, kann ein ausgeprägter pflanzlicher TCA-Metabolismus ausgeschlossen werden. Ebenso sind Stofftransport und Diffusionsvorgänge in bzw. zwischen den Nadelfraktionen aufgrund der tiefen Umgebungstemperaturen eingeschränkt. Die Untersuchungen waren somit weitgehend frei von störenden vegetativen und klimatischen Einflüssen.

Aufgrund des effektiveren Metabolismus und der größeren Volatilität des PER können hohe sommerliche Temperaturen unter Umständen zu Verschiebungen in der PER/TCA-Verteilung zwischen den beiden Fraktionen führen. Eine Diffusion der TCA aus den inneren Nadelfraktionen in die Wachsschichten ist dann ebenso denkbar wie die verstärkte, temperaturbedingte Abreicherung von PER aus der Nadelmatrix.

Zusammenfassung

Im Ergebnis der Fraktionierung von Kiefernadeln in epikutikuläre Wachsschicht und innere Nadelfraktion konnte die Nadelinnenfraktion als nahezu quantitativer Aufenthaltsort der in der Gesamtnadel detektierten TCA ausgewiesen werden. Dahingegen kann PER sowohl in der Nadelinnenfraktion als auch in den epikutikulären Wachsen nachgewiesen werden.

Die atmosphärische Bildung von TCA aus PER und der anschließende Eintrag von TCA durch nasse oder feuchte Depositionen kann für die gewählten Versuchsbedingungen mit Expositions-kammern ausgeschlossen werden. Vielmehr wird die Theorie der Umsetzung des PER zu TCA in der Pflanzenmatrix gestärkt.

Längerfristige Untersuchungen zur Verteilung von PER und TCA zwischen den Nadelfraktionen, auch während der Vegetationsperiode, könnten sich für ein besseres Verständnis des Mechanismus der PER-Umsetzung in der Pflanzenmatrix als hilfreich erweisen.

3.1.5 TCA/PER-Konzentrationen in Astmaterial und Kiefernadeln

Hintergrund: Bei den bisherigen Betrachtungen zur Aufnahme und Umsetzung von luftgetragener PER zu TCA in Kiefernadeln und dem Schicksal der in der Pflanzenmatrix gebildeten Trichloressigsäure wurde vereinfacht davon ausgegangen, dass es sich bei den betrachteten Kiefernadeln um isolierte Systeme handelt, wobei sowohl Transpirationsstrom als auch Assimilatstrom (auch Saftstrom) zunächst nicht als mögliche Quellen oder Senken der PER/TCA-Nadelkonzentrationen in Betracht gezogen wurden. Jedoch muss grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass sowohl die hydrophile TCA als auch das eher lipophile PER mit den Stoffströmen aus den Nadeln ausgetragen, anschließend im pflanzlichen System verteilt und gegebenenfalls auch wieder in die Nadeln zurückgeführt werden.

Dass derartige innerpflanzliche Umlagerungen mit den Stoffströmen grundsätzlich möglich sind, zeigen u.a. die Untersuchungen zur Aufnahme von TCAA über den Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefern in Kapitel 3.3 und die in der Literatur diskutierte Verwendung höherer Pflanzen zur Reinigung LCKW-belasteter Abwässer (vgl. Kapitel 1.2 - Phytoremediation).

Die Assimilatströme (Phloem) können so auch Schadstoffe aus den oberen Pflanzenteilen bis in die Wurzelsysteme transportieren, während die aufwärtsgerichteten Transpirationsströme (Xylem) für die Verteilung von TCA(A) und PER in den oberen Pflanzenteilen verantwortlich zeichnen. Nach Umlagerung der TCA(A) aus der Nadel in die Ast-/Stammanteile und Wurzeln entspräche ein Rücktransport in die Nadel dann einer TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel-Pfad, wie in Kapitel 3.3 untersucht.

Da die TCA in den wässrigen Matrices der Transportströme nicht in ihrer Säureform, sondern als Trichloracetat vorliegt, muss bei den folgenden Betrachtungen richtigerweise von TCAA gesprochen werden.

Grundvoraussetzung für messbare TCAA- bzw. PER-Umlagerungen aus der Nadel in die Astholzbereiche (und andere pflanzliche Kompartimente) ist eine entsprechend hohe Mobilität von TCAA und PER in der Nadelmatrix. Diese ist im Wesentlichen von der Umgebungstemperatur und dem Ort der Speicherung bzw. Anreicherung in der Nadelmatrix abhängig. Darüber hinaus sind für PER und TCAA metabolische Abbauprozesse im Astanteil der Kiefernpflanzen anzunehmen, welche zur Verringerung der jeweiligen TCAA/PER-Gehalte in den Ästen führen können. Der Einfluss des pflanzlichen Metabolismus wird ähnlich wie bei den Nadeln auch in den Ästen im wesentlichen von den klimatischen Verhältnissen und der pflanzlichen Vitalität abhängen, jedoch sind keine Informationen über Art und Höhe derartiger Verstoffwechslungen bzw. Abbaureaktionen von PER und TCA im Holzanteil bekannt.

Bei der in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 beschriebenen PER-Applikation über den Luft/Nadel-Pfad wurde die Möglichkeit der Anreicherung der PER in der Pflanzenmatrix über Borke bzw. Rinde der Kiefernpflanzen zunächst vernachlässigt. Es ist jedoch bekannt, dass anorganische und organische Substanzen auch über die Rinde und Borke in das pflanzliche System aufgenommen werden können, sodass auch dieser Eintragungspfad eine gewisse Relevanz für die in den Kiefernadeln detektierten PER-Gehalte besitzt [z.B. FIGGE, 1990].

Die Verteilung des über den Luft/Rinden-Pfad in die Holzanteile aufgenommenen PER entspricht dann den Transport- und Verteilungsvorgängen nach bodenseitiger PER-Applikation (Phytoremediation). Da sich auch zwischen den in der Holzmatrix befindlichen PER-Anteilen und der Umgebungsluft ein Gleichgewicht ausbilden wird, stellen die zurück in die Umgebungsluft entweichenden PER-Anteile den Ausgangspunkt für eine neuerliche PER-Applikation über den Luftpfad dar (vgl. Abbildung 1.2.3-1).

Zur Beobachtung der Entwicklung der TCAA- bzw. PER-Gehalte in den Zweigen der PER-begasteten Kiefernpflanzen in Expositions-kammern wurden seit April 2002 regelmäßig auch die entsprechenden Astkompartimente untersucht. Hierzu wurden jeweils ganze Zweigabschnitte entnommen und sowohl die Kiefernadeln als auch die korrespondierenden Zweiganteile des 2001er Jahrganges der chemischen TCA- und PER-Analyse unterzogen.

In Diagramm 3.1.5-1 sind die TCAA- und PER-Gehalte sowohl der Kiefernadeln als auch der korrespondierenden Kiefernzweige des Jahrganges 2001 dargestellt. Das Ende der PER-Applikation im November 2002 ist in jedem der Diagramme gekennzeichnet. Die TCA/PER-Gehalte der Kiefernadeln des NJ 2001 entsprechen dabei denen in Diagramm 3.1.2-1.

Den Monatsmedianwerten liegen jeweils ein bis zwei Wochenwerte zugrunde, wobei sich ein Wochenwert aus jeweils 4 bzw. 2 Baumeinzelwerten (Applikationskammer 4; Referenzkammer 2) zusammensetzt.

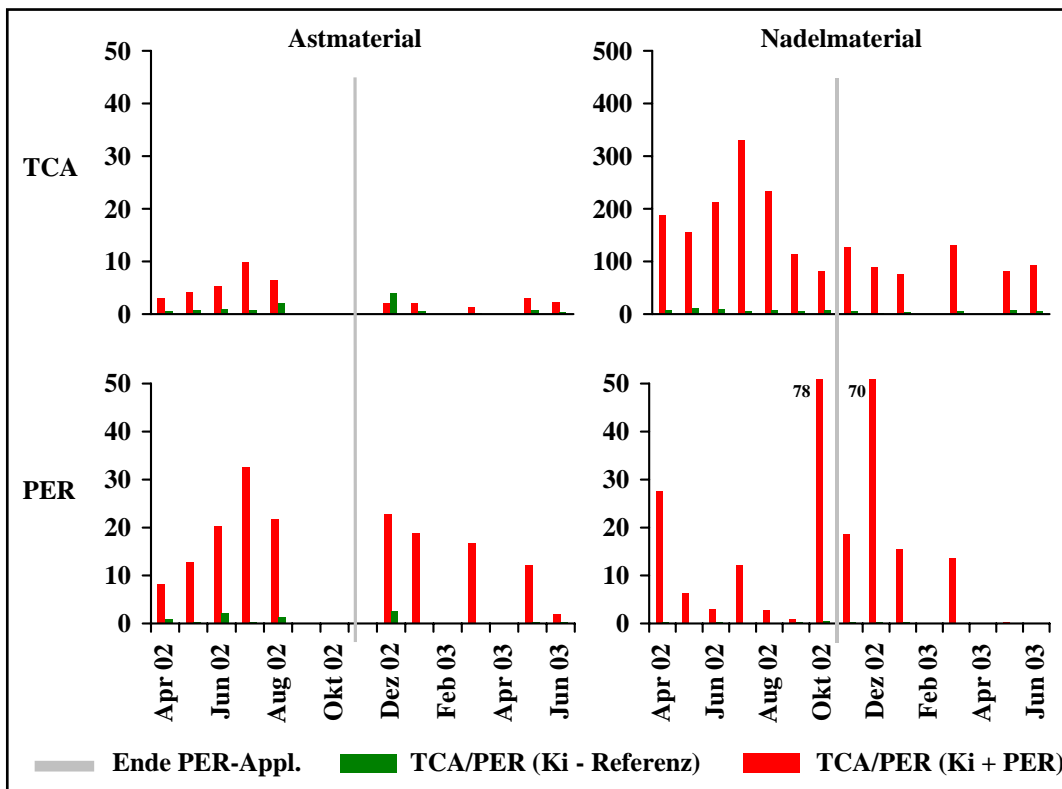
Für die folgenden Monate liegen keine Messwerte für Nadel- bzw. Astmaterial vor:

Astmaterial Jahrgang 2001 : Sep/02, Okt/02, Nov/02, Feb/03, Apr/03;

Nadelmaterial Jahrgang 2001 : Feb/03, Apr/03

Die aufgeführten Ast-/Nadelkonzentrationen sind jeweils bezogen auf das Ast- bzw. Nadel-trockengewicht (ATG bzw. NTG; hier vereinfacht als TG bezeichnet).

Diagramm 3.1.5-1: TCA(A)/PER-Gehalte in Kiefernadeln und Kiefernästen des 2001er Jahrganges während und nach PER-Applikation über den Luftpfad bei Kiefer (*Pinus sylvestris* L.); [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TG]



Bewertung und Diskussion

Die TCA-Konzentrationen der untersuchten Kiefernadeln korrelieren sowohl mit den TCA- als auch mit den PER-Gehalten des korrespondierenden Astmaterials. Für die PER-Nadelgehalte sind keine derartigen Übereinstimmungen zu finden.

Die TCA-Gehalte des Astmaterials steigen entgegen den Erwartungen während der Begasung nur sehr gering an (max. 10 [μg TCA]/[kg ATG]) und spiegeln damit nicht die hohen TCA-Anreicherungsraten im Nadelmaterial von max. 330 [μg TCA]/[kg NTG] wieder. Nach Ende der PER-Applikation bewegen sich die TCA-Astgehalte sofort wieder auf Referenzniveau.

Die PER-Konzentrationen der Kiefernäste steigen während der PER-Begasung bis auf 30 [μg PER]/[kg ATG] an und zeigen auch im Juni/2003, also mehr als 6 Monate nach Ende der PER-Applikation, noch erhöhte PER-Werte (ca. 12 [μg PER]/[kg ATG]).

Im Juni 2003, 6 Monate nach Ende der PER-Applikation sind immer noch erhöhte TCA-Nadelgehalte bzw. erhöhte PER-Astgehalte feststellbar.

Entgegen den Erwartungen existiert eine Umlagerung von TCA aus den Nadeln in die Astkompartimente nur in sehr geringem Umfang. Möglicherweise sorgen starke Transpirationsströme für einen schnellen Rücktransport der mit den Assimilatströmen aus der Nadel

transportierten TCA-Anteile. Ein derartiger Austausch von TCA ist generell über Transferzellen möglich, welche Xylem und Phloem miteinander verbindenden [MOHR und SCHOPFER, 1992].

Die hohe Volatilität des in der Nadel angereicherten PER wurde bereits in Kapitel 3.1.2 diskutiert. Im Gegensatz dazu zeigen die PER-Anteile des Astmaterials einen wesentlich harmonischeren Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass sich der überwiegende Teil des PER nicht im äußeren Bereich der Rinde befindet, sondern relativ fest gebunden und von der Umgebungsluft weitgehend abgegrenzt im Inneren des Astholzes zu suchen ist. Anderenfalls würden sich die im Astholz befindlichen PER-Anteile bei den hohen sommerlichen Umgebungstemperaturen des Jahres 2002 ebenso schnell verflüchtigen wie dies für die PER-Anteile in den korrespondierenden Kiefernadeln zu sehen ist.

Der ursprüngliche Eintragspfad des im Astholz detektierten PER kann durch die aufgezeigten Messungen nicht direkt bestimmt werden, jedoch ermöglicht ein Vergleich mit den PER/TCA-Konzentrationen der korrespondierenden Nadeln entsprechende Rückschlüsse :

Hohe sommerliche Umgebungstemperaturen in 2002 führen wie in Kapitel 3.1.2 ausgeführt trotz intensiver PER-Begasung zu lediglich geringen PER-Nadelkonzentrationen, während die zugehörigen PER-Gehalte des Astmaterials im selben Zeitraum stetig ansteigen (Diagramm 3.1.5-1). Das Ausbleiben effektiver Stofftransporte von den Nadeln in die Astbereiche konnte bereits anhand der TCA-Gehalte in Ast und Nadel gezeigt werden und kann daher auch keine wichtige Quelle für die steigenden PER-Astgehalte darstellen. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass große Anteile des im Astmaterial detektierten PER aus der Anreicherung von PER über den Luft/Rinden-Pfad stammen.

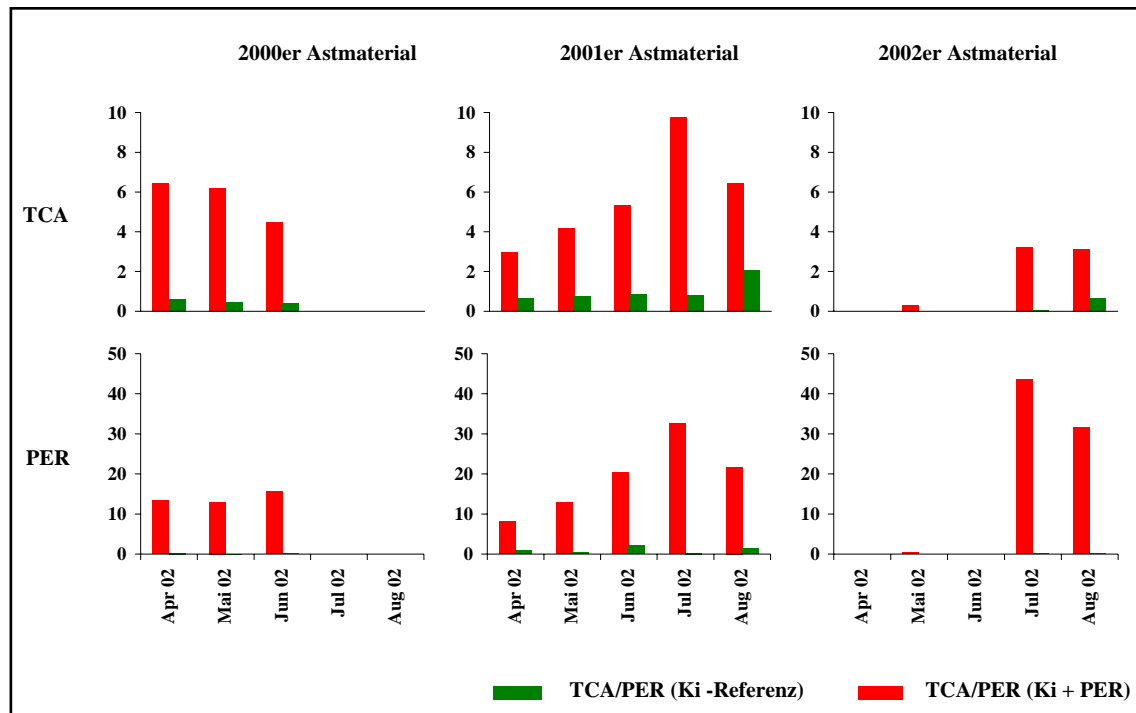
Die Harzanteile in der Peripherie der Kiefernäste (Kambium) bilden eine kräftige lipophile Phase mit großer Oberfläche, über die erhebliche Mengen PER aufgenommen und kontinuierlich an die Stoffströme im Inneren der Äste abgegeben werden können. Eine aktive PER-Aufnahme über die Holzanteile ist auch im Zuge der sogenannten Achsen- oder Stammatmung denkbar. Diese kann je nach Spezies und Alter bis zu 25 % der Jahresnettophotosynthese betragen. Mit zunehmendem Alter und steigender Verkorkung verringert sich im Allgemeinen die Achsenatmungsrate [LYR et al., 1992].

In Diagramm 3.1.5-2 sind die verfügbaren PER- und TCA-Astgehalte für die Jahrgänge 2000, 2001 und 2002 im Zeitraum April/2002 - August/2002 aufgeführt.

Für die folgenden Termine liegen keine Messwerte vor:

Astmaterial`00 – Jul/02, Aug/02; Astmaterial`02 – Apr/02, Jun/02.

Diagramm 3.1.5-2: TCA/PER-Gehalte im Astmaterial der Jahrgänge 2000/2001/2002 bei Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) während atmosphärischer PER-Applikation. Zeitraum April/2002 – August/2002; [$\mu\text{g}/\text{kg}$ ATG]



Während sich die TCA-Gehalte aller Jahrgänge mit 3-10 [μg TCA]/[kg ATG] auf konstantem Niveau bewegen, variieren die korrespondierenden PER-Astgehalte zwischen den einzelnen Jahrgängen erheblich. Es ist deutlich zu erkennen, dass die frischen, im Mai/2002 heranwachsenden Äste wesentlich höhere PER-Gehalte aufweisen als die im Sommer 2002 bereits 2-jährigen Äste des 2000er Jahrganges. Die Konzentrationen schwanken hier zwischen ca. 15 [μg PER]/[kg ATG] (Jahrgang 2000) und max. 43 [μg PER]/[kg ATG] (Jahrgang 2002).

Es bestätigt sich somit die Annahme, dass die pflanzliche PER-Aufnahme über den Pfad Luft/Rinde eine wichtige Rolle hinsichtlich der in Kapitel 3.1.2 diskutierten PER-Nadelgehalte des NJ 2001 darstellt.

Im weiteren kann nun auch die Frage nach der Herkunft der noch im Juni/2003 überhöhten TCA-Nadelgehalte des NJ 2001 (7 Monate nach Ende der PER-Applikation) beantwortet werden (vgl. Kapitel 3.1.2). So werden nach Beendigung der PER-Begasung im November/2002 einerseits die TCA-Nadelgehalte aufgrund tiefer Temperaturen nur langsam metabolisiert und gleichzeitig die wenigen sich noch im Astmaterial befindlichen TCA-Anteile nach und nach mit den Transpirationsströmen in die Nadeln verbracht. In Folge sinken die TCA-Astgehalte ab, während sich die TCA-Nadelgehalte nur wenig ändern.

Zusätzlich werden die nach Ende der PER-Begasung zunächst noch in den Nadeln enthaltenen PER-Anteile bis Frühjahr 2003 langsam, aber erschöpfend verstoffwechselt oder zu TCA umgesetzt, sodass die PER-Nadelgehalte bis April/2003 stetig bis auf das PER-Niveau der Referenzpflanzen absinken. Die darüber hinaus noch in den Ästen enthaltenen PER-Anteile sollten mit den Transpirationsströmen (Xylem) langsam in die Nadeln transportiert und dort ebenfalls zu TCA umgesetzt werden.

Solange die PER-Quellen aus den Astanteilen der Kiefernpflanzen nicht erschöpft sind, wird sich der TCA-Nadelanteil immer auf einem bezüglich der Referenz erhöhtem Niveau befinden. Das starke Absinken der PER-Astgehalte von Mai/2003 bis Juni/2003 deutet jedoch auf eine bevorstehende Erschöpfung der PER-Quellen im Astanteil der Kiefernpflanzen hin.

Die vorstehenden Betrachtungen gehen davon aus, dass im Holzanteil der Kiefernpflanzen keine effektiven pflanzlichen Prozesse zur Metabolisierung von PER und TCA existieren. Ebenso wird unterstellt, dass die im Zuge der Assimilatströme in der Pflanze verteilten PER-Anteile nicht mit den Wurzelexudaten in die Bodenmatrix abgegeben und anschließend in der Bodenmatrix zu TCA umgesetzt werden. Die dabei entstehenden, geringvolumigen TCA-Frachten könnten dann theoretisch über den Boden/Wurzel-Pfad wieder in die Pflanzen aufgenommen werden.

Weiterhin wird unterstellt, dass sich das Verhältnis zwischen Assimilat- und Transpirationsströmen im Jahresverlauf nicht ändert und die PER/TCA-Frachten der Transpirationsströme immer größer als die der Assimilatströme sind.

Diese Restriktionen entsprechen sicherlich nicht den natürlichen Gegebenheiten, sind jedoch für eine einigermaßen anschauliche Betrachtung unerlässlich.

Zusammenfassung

Im Zuge der Untersuchung der TCA- und PER-Gehalte des Astmaterials der PER-begasteten Kiefernpflanzen konnte festgestellt werden, dass keine effektiven Umlagerungen von TCA aus den Kiefernnadeln in die korrespondierenden Astanteile existieren. Entsprechend der Ergebnisse der Nadelelementuntersuchungen (Kapitel 3.1.6.1) kommt auch eine Unterdrückung der Assimilatströme nach Einwirken von TCA und/oder PER als Ursache für den ausbleibenden TCA-Transport aus der Nadel in die Holzmatrix in Betracht.

Die hohe Relevanz der PER-Aufnahme über den Pfad Luft/Rinde, verbunden mit einem anschließenden PER-Transport (Xylem) aus dem Astholz in die Kiefernnadeln wurde nachgewiesen.

3.1.6 Phytotoxische Effekte nach PER-Applikation bei Kiefer

Ziel der vorliegenden Arbeit war es unter anderem, die möglichen phytotoxischen Effekte, welche aus der chronischen PER-Applikation bei Kiefernpflanzen resultierten, quantitativ und qualitativ zu beschreiben. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Ebenen des pflanzlichen Organismus auf Einflüsse des PER bzw. der daraus in der Pflanzenmatrix gebildeten Trichlororessigsäure untersucht.

Diese Arbeiten wurden zum Teil parallel in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen realisiert. Die wichtigsten Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln, gegebenenfalls unter Angabe der ausführenden Personen und Einrichtungen, dargestellt.

Die Vitalität der Kiefernnadeln wurde über den gesamten Versuchszeitraum durch Detektion der Chlorophyll-a-Fluoreszenz-Strahlung eingeschätzt und u.a. hinsichtlich der Einflüsse der PER/TCA-Nadelgehalte ausgewertet (Kapitel 3.1.6.5).

Die Entwicklung der Nadelelementgehalte wurde über den gesamten Versuchszeitraum beobachtet, der Stickstoffmetabolismus anhand der ¹⁵N-Inkorporation in den Kiefernnadeln nachvollzogen und Biomasseproduktion durch Messung der Jahrringbreiten bestimmt (Kapitel 3.1.6.1, 3.1.6.2, 3.1.6.3).

Nach Ende der PER-Applikation und Entfernung der Abdeckung der Expositionsammern (Ende 2002) wurde eine verringerte mechanische Stabilität der Kiefernpflanzen gegenüber natürlichen, mechanischen Belastungen (Schneedruck) beobachtet und daraufhin das Astholz der Kiefern holzanatomisch untersucht (Kapitel 3.1.6.4).

3.1.6.1 Entwicklung der Nadelelementgehalte

Das gleiche Pflanzenmaterial, anhand dessen die PER- bzw. TCA-Gehalte der Kiefernnadeln bestimmt wurden, diente nach Anschluss der organischen Analysen (Headspace-GC) zur Konzentrationsbestimmung verschiedener Spuren- und Nährelemente (Al, Ca, Na, K, Fe, Mg, Zn, Mn, Cu) in den untersuchten Kiefernnadeln (Kapitel 2.1.3). Im Ergebnis stehen so für alle gemessenen PER/TCA-Nadelgehalte auch die korrespondierenden Nadelelementgehalte zur Verfügung.

Da für die Elemente Calcium, Aluminium, Kupfer, Zink und Natrium im Vergleich zu den Pflanzen der Referenzkammer keine signifikanten Unterschiede gefunden werden konnten, wird auf deren Darstellung verzichtet und in Diagramm 3.1.6-1 nur die Elemente Kalium,

Magnesium, Eisen und Mangan dargestellt. Es sind dabei jeweils die Elementgehalte der Nadeljahrgänge 2001 und 2002 seit deren Etablierung im Mai 2001 bzw. Mai 2002 aufgeführt. Aufgrund der hohen baumspezifischen Unterschiede und der starken Differenzierungen ist eine Zusammenfassung der Applikationspflanzen wie bei der Darstellung der PER/TCA-Gehalte in Kapitel 3.1.2 nicht sinnvoll. Daher sind bei der Applikationsvariante jeweils einzelne Kiefernpflanzen dargestellt, die Ergebnisse der beiden Referenzpflanzen können zusammengefasst werden.

Den dargestellten Monatsmedianwerten liegen pro Baum bis zu vier Wocheneinzelwerte zugrunde, wobei sich jeder Wocheneinzelwert aus zwei HNO₃-Aufschlüssen ergibt.

Die Nummern 13A, 14A, 16A und 17A kennzeichnen die Bäume in der Applikationskammer (PER-Applikation). 20R/21R repräsentiert die Referenzpflanzen (in Referenzkammer).

Zur Bewertung werden die speziellen pflanzlichen Unterschiede der Nadelelementgehalte mit den korrespondierenden PER- und TCA-Nadelgehalten verglichen. Hierzu sind die Summen und Mediane aller über den Untersuchungszeitraum Juni/2001 bis Juli/2003 ermittelten TCA- und PER-Nadelgehalte für die Nadeljahrgänge 2001 und 2002 der untersuchten Kiefernpflanzen angegeben Tabelle 3.1.6-1.

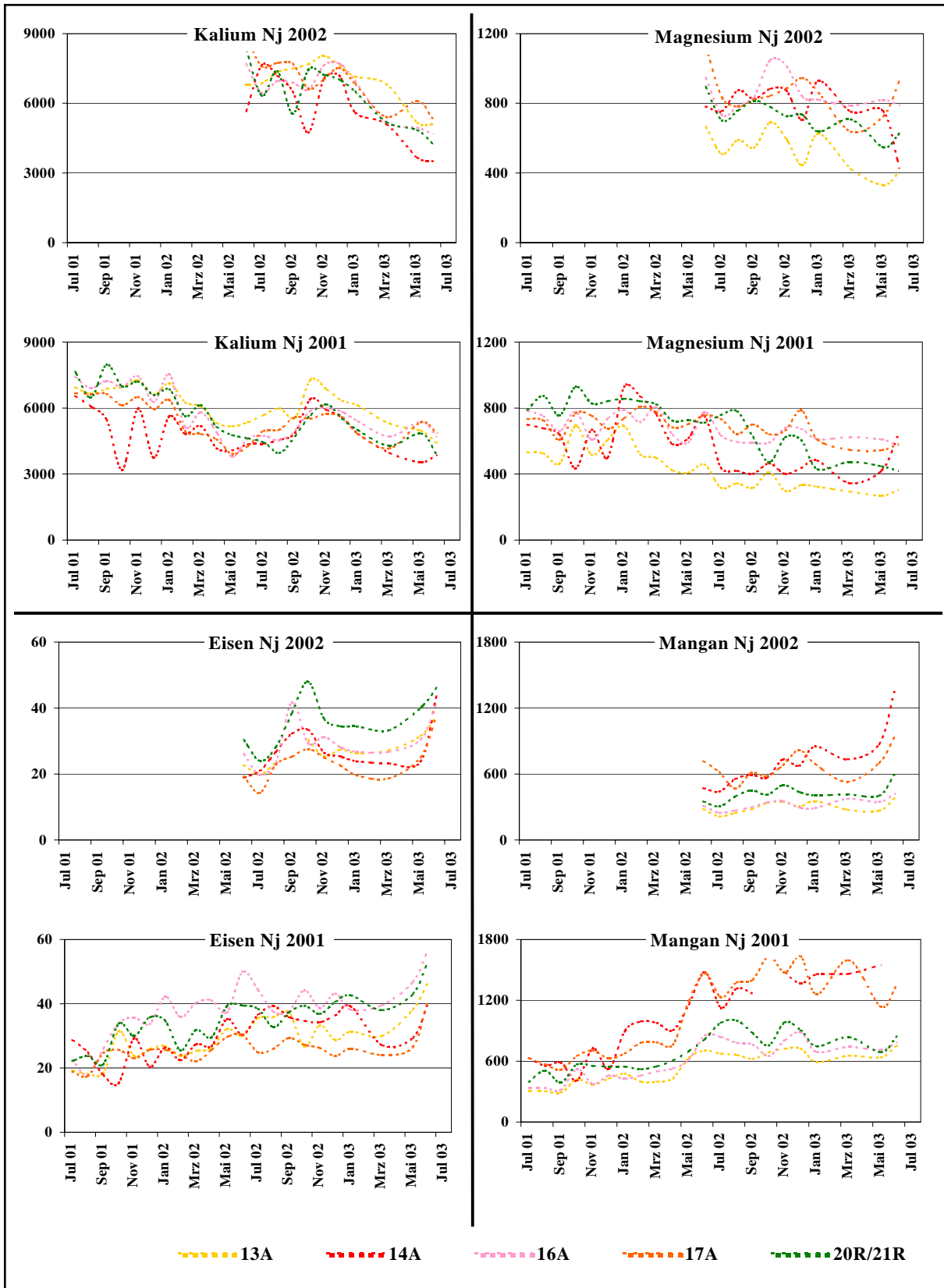
Tabelle 3.1.6-1: Durchschnittliche und summierte TCA/PER-Belastungen in Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) während und nach PER-Applikation über Luftpfad für den Untersuchungszeitraum Juni/2001 bis Juli/2003. Nadeljahrgänge NJ 2001 und NJ 2002. [$\mu\text{g}/\text{kg}$ NTG]

13A, 14A, 16A und 17A = PER-Applikation; 20R/21R = Referenz

	NJ 2001				NJ 2002			
	TCA		PER		TCA		PER	
	Summe / Median	Summe / Median	Summe / Median	Summe / Median	Summe / Median	Summe / Median	Summe / Median	
13A	2406	84	1254	25	77	3,9	179	2,5
14A	6920	200	698	9,0	129	10	88	1,6
16A	5060	142	1065	22	79	5,3	229	9,4
17A	4914	136	784	13	58	4,3	176	2,5
20R/21R	117	4	12	0,4	28	1,8	15	0,3

Diagramm 3.1.6-1: Entwicklung der Nadelementgehalte für K, Mg, Mn und Fe bei PER-begasteten Kiefernnadeln (*Pinus sylvestris* L.) für die Nadeljahrgänge 2001 und 2002. Untersuchungszeitraum Juni/2001 – Juli/2003; PER-Applikation bis November/2002. Baumspezifische Monatsmedianwerte [mg/kg NTG].

13A, 14A, 16A und 17A = PER-Applikation; 20R/21R = Referenz



Um den Ernährungszustand der untersuchten Kiefernpflanzen einzuschätzen, sollen zunächst die Elementgehalte der halbjährigen Nadeln des NJ 2001 mit den aus der Literatur bekannten, durchschnittlichen Nadelgehalten halbjähriger Kiefernadeln verglichen werden. Als Grundlage hierfür dienten die Monatsmedianwerte (November/2001 bis Januar/2002) der im Winter 2001/2002 gerade halbjährigen Kiefernadeln des NJ 2001. Die sich daraus für die Kiefern der Applikations – bzw. Referenzkammer (4 bzw. 2 Pflanzen) ergebenden Werte sind in Tabelle 3.1.6-2 mit Werten aus der Literatur verglichen [LYR et al., 1992].

Tabelle 3.1.6-2: Vergleich der Nadelementgehalte halbjähriger, PER-begaster Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) (Probenahmezeitraum November/2001 bis Januar/2002) mit Literaturwerten [aus LYR et al., 1992] zur mittleren Elementkonzentration halbjähriger Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.).

	nach Lyr 1992	PER-Applikation		Referenz	
	mg/kg NTG	mg/kg NTG	STABN	mg/kg NTG	STABN
Al	300 - 570	407	128	330	21
Ca	1500 - 5000	2594	788	3896	271
Cu	2 - 7	7	3,5	8,5	0,7
Fe	40 - 550	26	2,9	35	3,6
K	3500 - 5000	6430	988	7040	363
Mg	500 - 1500	683	113	857	84
Mn	100 - 1000	499	159	546	109
Na	--	56	5,1	60	1,1
Zn	25 - 75	33	5	60	9,6

Bewertung und Diskussion

Bei allen untersuchten Elementen sind zum Teil erhebliche Schwankungen der Einzelwerte zwischen den Messterminen festzustellen, wobei jedoch zumeist nur einzelne Pflanzen extreme Wertesprünge zeigen, während alle anderen untereinander harmonisieren (Beispiel: Kalium NJ 2001). Dies ist in der Inhomogenität des untersuchten Pflanzenmaterials zwischen zwei Probenahmen, der hohen pflanzlichen Individualität und im Messsystem begründet. Kleine Unterschiede der mikrostandörtlichen Wuchsbedingungen (Licht/Schatten, Nährstoff-/Wasserversorgung, Belüftung) oder genetische Variationen können sich auch in erheblichen Unterschieden der baumspezifischen Nadelementgehalte äußern.

Die Nadelementgehalte der untersuchten Kiefernadeln liegen entsprechend Tabelle 3.1.6-2 bis auf Kalium im bei LYR et al. [1992] angegebenen mittleren Konzentrationsbereich. Sowohl die Nadeln der Referenzkiefern als auch die der PER-Applikationskiefern weisen für Kalium 40 % bzw. 30 % erhöhte Werte auf. Die NJ 2001 aller Kiefernpflanzen können als im

Frühjahr 2002 gut versorgt bezeichnet werden, obwohl die Nadeln des 2001er NJ zu diesem Zeitpunkt bereits ca. 6 Monate der PER-Applikation ausgesetzt waren.

Die trotz des kleinen Zeitfensters (3 Monate – Januar/2001 bis November/2002) zum Teil recht hohen Standardabweichungen verdeutlichen die auch aus Diagramm 3.1.6-1 hervorgehende hohe Variabilität und Individualität der Versuchspflanzen hinsichtlich der Nadelelementgehalte.

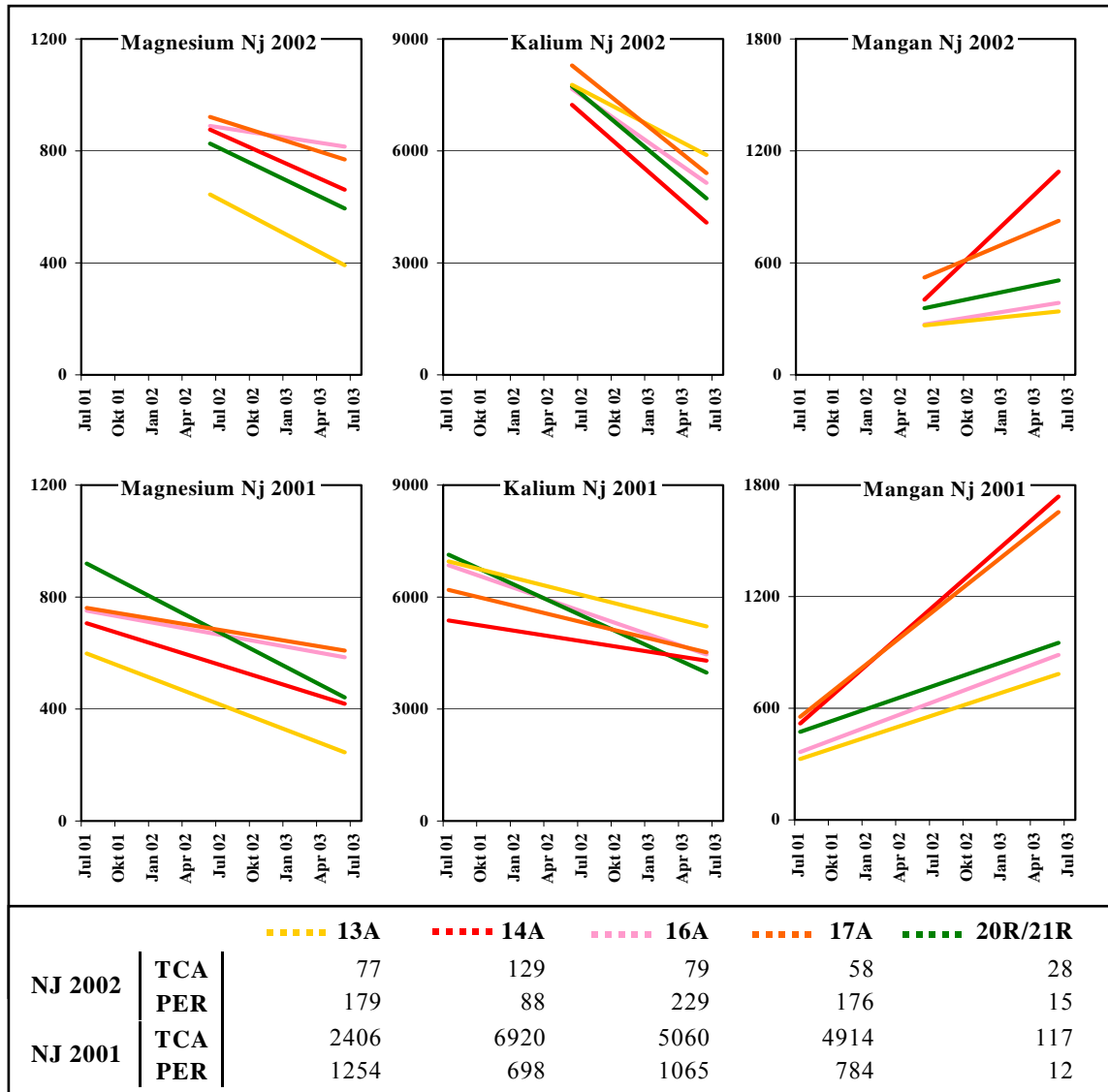
Für die Interpretation der Ergebnisse ist es daher weniger von Interesse, wie die Nadelgehalte im Einzelnen pro Messtermin ausfallen, vielmehr ist deren Entwicklung über den gesamten Untersuchungszeitraum ausschlaggebend. Von besonderem Interesse sind dabei die Verhältnisse der einzelnen, jeweils speziesbezogenen Kurven untereinander bzw. die sich aus diesen Kurvenverläufen ergebenden Trends und deren Anstiege.

Die Auswertung der Trendkurven der Nadelelemente Na, Ca, Cu, Zn und Al erbrachte keine signifikanten Unterschiede zwischen PER-begasten- und Referenzkiefern, weshalb für diese Elemente keine Aussagen hinsichtlich des phytotoxischen Potentials der in den Nadeln detektierten TCA- bzw. PER-Gehalte getroffen werden können. Ein Einfluss von TCA und PER auf den Haushalt dieser Elemente kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da die Analysemethode (ICP-OES) keine Angaben hinsichtlich Anreicherungsart oder Bindungsform der Elemente in der Nadelmatrix zulässt.

Die in Diagramm 3.1.6-1 dargestellten Nadelelemente Eisen, Kalium, Mangan und Magnesium zeigen in Abhängigkeit des jeweiligen Nadeljahrganges bzw. dessen Alters zum Teil sehr deutliche Differenzierungen zwischen den Kurvenverläufen von Applikationen und Referenz. Aus dem Vergleich der Trendkurven für Eisen ergibt sich für 14A und 16A eine wenig verringerte Fe-Anreicherung im NJ 2002 und eine etwas deutlichere Verringerung der Fe-Einlagerung im NJ 2001 für 14A und 17A. Da diese Effekte nur sehr schwach ausfallen, wurde auf die Darstellung der entsprechenden Fe-Trendkurven verzichtet.

Dahingegen zeigen die Kurven der Nadelelemente Mn, K und Mg sehr deutliche Effekte. Um dies zu verdeutlichen, wurden die sich aus Diagramm 3.1.6-1 ergebenden durchschnittlichen, linearisierten Trendkurven in Diagramm 3.1.6-2 dargestellt.

Diagramm 3.1.6-2: Linearisierte Trendkurven der Nadelemente Mangan, Kalium und Magnesium in PER-begasteten Kiefernnadeln (*Pinus sylvestris* L.) für die Nadeljahrgänge 2001 und 2002 [mg/kg NTG]. Untersuchungszeitraum Juni/2001-Juli/2003; PER-Applikation bis November/2002. Summierte PER/TCA-Belastungen entsprechend Kapitel 5.6.1 [$\mu\text{g/kg NTG}$]. 13A, 14A, 16A, 17A = PER-Applikation; 20R/21R = Referenz



NJ 2001: Hinsichtlich der Entwicklung der Kalium- und Magnesiumgehalte des NJ 2001 ist festzustellen, dass alle Kiefernnadeln der Applikationen einen deutlich weniger negativen Anstieg als die der Referenzpflanzen aufweisen und damit die natürliche Verringerung der Nadelkonzentrationen im Zuge der Nadelalterung weniger stark ausfällt.

Bei den Mn-Trendkurven des NJ 2001 zeigen 13A und 16A einen bezüglich der Referenz nahezu identischen Verlauf, wohingegen die normale, mit steigendem Nadelalter fortschreitende Manganakkumulation durch 17A und 14A um ein Vielfaches signifikant übertroffen wird. Für den NJ 2001 ergeben sich je nach Element folgende Gruppierungen (ansteigende Differenzierung bezüglich Referenz):

Magnesium : Referenz - 13A/14A - 17A/16A
Kalium : Referenz - 16A - 13A/17A - 14A
Mangan : Referenz/13A/16A - 14A/17A

NJ 2002: Die Nadeln des NJ 2002, welche der PER-Applikation nur etwa 6 Monate ausgesetzt waren und entsprechend Tabelle 3.1.6-1 auch wesentlich geringere TCA/PER-Belastungen aufweisen, zeigen im Vergleich zum NJ 2001 hinsichtlich der Mg-, K- und Mn-Nadelgehalte lediglich geringe Effekte. Auch hier erfolgt die Abreicherung von Magnesium im Zuge der Nadelalterung bei 16A und 17A etwas weniger stark und auch die Abreicherung von Kalium ist bei 16A und 13A etwas weniger ausgeprägt als bei der Referenz. Allerdings zeigt 14A, die auch im NJ 2002 am stärksten mit TCA belastete Pflanze, hinsichtlich der Entwicklung der K- und Mg- Nadelgehalte bezüglich der Referenz keine Effekte.

Mangan wird von 13A und 16A nahezu identisch zur Referenz eingelagert, während 14A und 17A bis Jun/03 signifikant höhere Mangangehalte akkumulieren. Für Mangan ergeben sich also trotz wesentlich geringerer TCA/PER-Belastung des NJ 2002 gegenüber dem NJ 2001 ähnliche Effekte. Für den NJ 2002 kann die folgende Gruppierungen vorgenommen werden (ansteigende Differenzierung bezüglich der Referenz):

Magnesium : Referenz/13A/14A/17A - 16A
Kalium : Referenz/14A/17A - 16A - 13A
Mangan : Referenz/13A/16A - 17A - 14A

Bei keinem der untersuchten Nadelelemente schlägt sich das Ende der PER-Begasung (Nov/2002), das erhöhte bodenseitige Wasserangebot (Aug/2002) oder die Entfernung der Kammerdächer (Ende 2002) in einer kurzfristigen Änderung der Nadelelementgehalte nieder. Der Rückgang der Kaliumwerte ab November 2002 kann nicht als spezifische pflanzliche Reaktion auf das Ende der PER-Applikation oder die Entfernung der Kammerdächer gewertet werden, da Kalium bereits im Zeitraum November/2001 - Mai/2002 einen ähnlichen Kurvenverlauf wie ab Spätherbst 2002 zeigte. Dies weist darauf hin, dass es sich dabei um natürliche, jahreszeitliche Schwankungen im Kaliumhaushalt der Kiefernadeln handelt (Diagramm 3.1.6-1).

Wären wichtige Anteile des detektierten K, Mg, Mn oder Fe auf der Nadeloberfläche abgelagert, wären diese nach Entfernung der Kammerdächer im November 2002 durch feuchte oder nasse Depositionen von der Nadeloberfläche ab-/ausgewaschen worden, was sich durch einen merklichen Abfall der Nadelgehalte bemerkbar gemacht hätte (Diagramm 3.1.6-1).

Da ein dementsprechend deutlicher Abfall der Nadelelementgehalte nicht festgestellt werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Elemente K, Mg, Mn und Fe vorwiegend im Inneren der Nadeln lokalisiert waren und potentiell für pflanzliche Transport- / Stoffwechselfvorgänge zur Verfügung standen (Diagramm 3.1.6-1). Es ist jedoch nicht feststellbar, in welcher Bindungsform die Nadelelemente jeweils vorliegen und wie bioverfügbar sie in der Pflanze sind.

Die in den Nadeln der Pflanzen 14A und 17A gegenüber der Referenz erheblich gesteigerte Mangananreicherung (NJ 2001 und 2002) weist deutlich auf erhöhte pflanzliche Transpirationen. Das mit dem Transpirationsstrom aufgenommen Mangan wird in den Blattorganen angereichert und nicht oder nur unwesentlich durch das Phloem umgelagert. Aufgrund des fehlenden Niederschlages (Überdachung) wird Mn, welches evtl. auf der Blattoberfläche aufgelagert ist, nicht durch nasse Depositionen ab- /ausgewaschen (Abbildung 3.1.6-1).

Die Erhöhung der pflanzlichen Transpiration kann als Folge der TCA-Nadelgehalte gesehen werden (Kapitel 1.2.2, 1.2.3). Hierbei können Störungen in Energiehaushalt und Lipidsynthese zu Veränderungen in Strukturen und Funktion von Stomata und epikutikulären Wachsschichten führen - Lipidsynthesehemmstoffherbizid – [HILTON, 1959; HOCK, 1995].

Ein weiterer Hinweis auf eine erhöhte pflanzliche Transpiration kann in der bezüglich zur Referenz geringeren Abnahme der Kalium- und Magnesiumgehalte gesehen werden. K und Mg werden wie Mn mit dem Transpirationsstrom in die Nadeln aufgenommen, sofern möglich durch nasse oder feuchte Depositionen ab-/ausgewaschen, aber im Gegensatz zu Mn auch mit den Saftströmen (Assimilatströme, Phloem) in andere Pflanzenteile umgelagert [LYR et al., 1992]. Der anhand der Referenzpflanzen darstellbare, im Zuge der Nadelalterung normale Rückgang der K- und Mg-Nadelgehalte könnte bei der Applikation durch einen, aufgrund erhöhter Transpiration, verstärkten K- und Mg-Import abgeschwächt werden.

Es ist jedoch auch denkbar, dass die weniger stark abfallenden K- und Mg-Nadelgehalte auf Störungen der Assimilatströme (Phloem) zurückzuführen sind. Eine verringerte Verfrachtung des durch das Xylem in die Nadeln transportierten K und Mg würde sich ähnlich wie erhöhte Transpirationsströme in einer geringeren Abnahme der Nadelgehalte manifestieren. Der Assimilattransport ist im Bereich der Nadeln vorwiegend durch Kurz- und Mittelstreckentransport realisiert, welcher auf Zellebene im Wesentlichen durch Konzentrationsunterschiede (Diffusion) und Membrantransportproteine (Carrier, Translokatoren) angetrieben wird. Der letztere, aktive Transport bezieht die notwendige Energie direkt aus dem Stoffwechsel.

Eine Hemmung des Stoff- und Energiehaushalt (z.B. durch TCA) müsste sich aufgrund verringerter Assimilatströme deshalb auch in einer Stauung derjenigen Substanzen in der Nadel manifestieren, welche unter optimalen Wuchsbedingungen kontinuierlich aus der Nadel in andere Pflanzenteile umgelagert werden - z.B. Kalium und Magnesium.

Anhand der Mangengehalte der Pflanzen 13A und 16A, welche sich trotz TCA-Belastung in beiden Nadeljahrgängen nicht von der Referenz unterscheiden, wird deutlich, dass sich die in Diagramm 3.1.6-2 dargestellte Dynamik der Nadelelemente nicht ausschließlich auf eine veränderte pflanzliche Transpiration zurückführen lässt. Wäre dies der Fall, müsste der Mn-Anstieg zumindest bei 16A wesentlich höher ausfallen, da diese hinsichtlich der TCA/PER-Belastung mit 17A vergleichbar ist, zumal 16A hinsichtlich der K- und Mn-Gehalte des NJ 2001 deutliche Effekte aufweist.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die für Kalium und Magnesium gefundene verringerte Abreicherung aus der Nadelmatrix als Summeneffekt aus erhöhter pflanzlicher Transpiration und verringerten, abwärtsgerichteten Stoffströmen zu sehen ist. Relevanz und Effektivität beider Prozesse können jedoch nicht näher beschrieben bzw. voneinander getrennt werden und sind vermutlich stark vom betrachteten Individuum abhängig.

Im Ergebnis der in Kapitel 3.1.5 u.a. diskutierten Umlagerung von PER und TCA aus der Nadelmatrix in die Holzanteile der Pflanze wurde festgestellt, dass eine effektive Abreicherung des TCA aus der Nadel mittels der Assimilatströme nicht existiert. Nach Auswertung der Elementgehalte derselben Nadelproben (in diesem Kapitel diskutiert) ist eine Hemmung der Phloemströme in Abhängigkeit der TCA/PER-Nadelkonzentration sehr wahrscheinlich. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Hemmung der Assimilatströme nicht nur auf die untersuchten Nadelelemente, sondern auch auf andere organische und anorganische Verbindungen in der Nadelmatrix erstreckt (Energie- und Stoffhaushalt ist beeinflusst). Demzufolge könnte die in der Nadel aus PER gebildete TCA die Ursache des Ausbleibens der erwartenden Umlagerungen von TCA aus den Nadeln in die Holzanteile gewesen sein. Durch Hemmung der Assimilatströme hätte die phytotoxische TCA dann indirekt für ihre Anreicherung in den Blattorganen gesorgt.

Ein Einfluss von PER auf lipophile Nadelteile (Zellwände, Membranen, Wachse) ist grundsätzlich denkbar, jedoch sind keine entsprechenden Wirkschemata bekannt. Daher muss die Diskussion zur Wirkung der PER-Applikation bei Kiefern auf die aus PER in der Pflanzenmatrix gebildete TCA beschränkt bleiben.

3.1.6.2 Stickstoffmetabolismus / ^{15}N -Inkorporation

Die Erfolge bei den bis dahin neuartigen Untersuchungen zur Umsetzung von Tetrachlorethylen zu Trichloressigsäure in der Kiefernadelnmatrix waren Anfang 2001 Anlass, den Einfluss der TCA/PER-Nadelgehalte auf die pflanzlichen Stoffwechselaktivitäten der Kiefernpflanzen zu untersuchen. Hierzu wurde unter anderem die ^{15}N -Inkorporation der Kiefernadeln bestimmt und mit den TCA/PER-Nadelgehalten korreliert. Diese Arbeiten wurden teilweise durch Mitarbeiter der Sektion Chemische Ökotoxikologie am Umweltforschungszentrum Leipzig (UFZ) realisiert und sind u.a. bei SCHMIDT [2003] dargestellt.

Pflanzen reagieren auf biotische oder abiotische Stressoren oftmals mit einer Verstärkung der metabolischen Aktivitäten, was sich auch in verstärkter Bildung von Detoxifikationsenzymen und Schutzproteinen niederschlägt. Die damit verbundene Erhöhung des Stickstoffbedarfes lässt sich dann anhand der ^{15}N -Inkorporation beobachten. Die Beeinflussung pflanzlicher Stickstoffhaushalte durch TCA bzw. TCAA ist aus der Literatur bereits seit längerem bekannt (Kapitel 1.2.2, 1.2.3), jedoch ist anhand dieser Untersuchungen eine Bewertung hinsichtlich Umweltrelevanz und ökotoxikologischem Potential aufgrund der z.T. sehr hohen TCA/TCAA-Konzentrationen und der undifferenzierten Betrachtungsweise von TCA und TCAA oftmals nicht möglich.

Hingegen lagen die TCA/PER-Nadelgehalte bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen (Kapitel 3.1) im Wesentlichen in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen. Es war daher von Interesse, inwieweit die aus der Literatur bekannten pflanzenphysiologischen Wirkungen von TCA/TCAA auch in sehr viel geringeren Konzentrationsbereichen zu beobachten sind.

Für den Zeitraum August/2001 – Oktober/2001, also bereits nach mehrere Wochen nach Beginn der PER-Applikation wurde die ^{15}N -Inkorporation der Kiefernpflanzen untersucht. Dabei stieg die ^{15}N -Inkorporation der PER-begasten Nadeln des NJ 2000 im Zeitraum August/2001 bis Dezember/2001 von 74 % auf 230 % (bezogen auf Referenz) an. Der gleiche Zeitraum war entsprechend Kapitel 3.1.1 von einem signifikanten Anstieg der TCA-Nadelkonzentrationen geprägt. Deshalb kann als gesichert gelten, dass die in den Kiefernadeln aus PER gebildete TCA einen erheblichen Einfluss auf Stoff- und Energiehaushalt der Kiefernpflanzen ausübt. Es konnte jedoch nicht festgestellt werden, inwieweit der beobachtete Anstieg der ^{15}N -Inkorporation der PER-begasten Kiefernadeln auch die physiologischen Wirkungen der möglichen PER-Metabolisierung bzw. möglicher Abbauprodukte von PER/TCA widerspiegeln.

3.1.6.3 Biomassezuwachs und Jahrringbreiten

Hintergrund: Die klimatischen Bedingungen (tiefe Wintertemperaturen) zwingen die meisten Gehölze der gemäßigten Breiten zu einer Unterbrechung ihres Wachstums. Die damit einhergehende hormonelle Beeinflussung des Kambiums führt im Verlauf des Jahres zur Bildung von qualitativ und quantitativ unterschiedlichen Holzelementen (Jahresringe). Die Ausbildung der Jahresringe (Dickenwachstum) beginnt etwa Anfang bis Mitte Mai und dauert bei Laubgehölzen bis etwa Ende August, bei Nadelgehölzen bis etwa Ende September. Beginn, Ende und Ausprägung der Jahresringbildung sind dabei stark witterungsabhängig. Während der Höhenzuwachs vieler Baumarten vor allem durch die klimatischen Bedingungen des Vorjahres bestimmt wird, reflektieren Dickenzuwachs und Nadellänge das Klima und den Ernährungszustand des gleichen Jahres. Hier bestimmt der Überschuss an Photosyntheseprodukten (Assimilate) die Breite der Jahrringe.

Bei einigen Koniferen werden in den Nadeln gespeicherte Monosacharide zu Beginn der Vegetationsperiode (Mai-Juli) mit aufgebraucht, sodass sich im Vorjahr verringerte Assimilatspeicherungen, verursacht durch biotische oder abiotische Schadwirkungen (z.B. Spätfrost, Dürre, Pilze, Beschattung, Nährstoffmangel), in einer vorzeitigen Einstellung des Dickenwachstums und in verminderten Jahrringbreiten manifestieren.

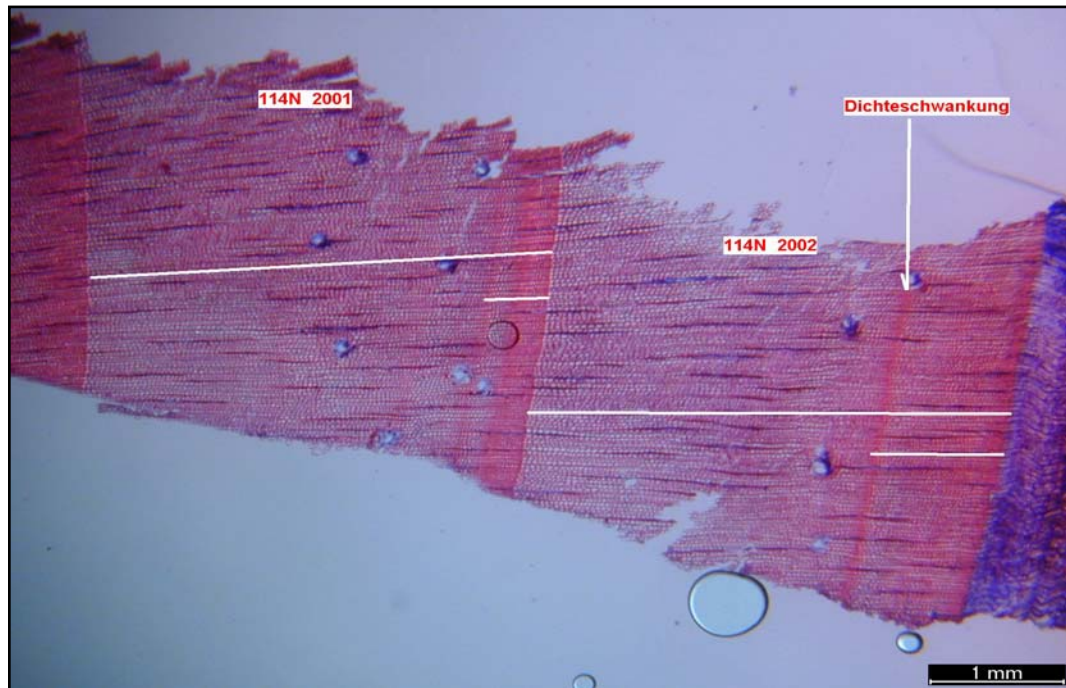
Die Hemmung der Assimilationstätigkeit während der ersten Hälfte der Vegetationsperiode kann zu vorzeitiger Ausbildung von Spätholz führen (z.B. bei Dürre). Ist eine Regeneration der Laubmasse möglich, kann es zu erneuter Frühholzbildung kommen, wodurch innerhalb eines Jahres mehrere Jahrringe entstehen. Diese werden als „falsche Jahrringe“ bezeichnet.

In begrenzten Arealen führen weiträumige Klimaschwankungen zu großflächig gleichförmigen Reaktionen von Photosynthese und Dickenwachstum bei gleichen Baumarten auf ähnlichen Standorten. Die resultierenden, für jedes Jahr typischen Jahrringbreiten bilden die Grundlage der Jahrringchronologie, bei welcher Holzproben mit etwa 50 Jahrringen, sehr genau datiert werden können.

Um die Auswirkungen chronischer PER-Applikation und der daraus resultierenden pflanzlichen TCA-Gehalte auch hinsichtlich der Holzproduktion einschätzen zu können, wurden die Jahrringbreiten der untersuchten Kiefernpflanzen für die Jahre 1999 bis 2002 bestimmt.

Zur Verdeutlichung der durchgeführten Arbeiten ist in Abbildung 3.1.6-1 exemplarisch eine Microschnittaufnahme des Baumes 14 (PER-Applikation) dargestellt. Darin sind die Jahrringbreiten für 2001 und 2002, die entsprechenden Früh- und Spätholzanteil sowie Dichteschwankungen gekennzeichnet (Kapitel 2.1.4).

Abbildung 3.1.6-1: Exemplarische Microschnittaufnahme zur Bestimmung der Jahrringbreite bei Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) anhand des Baumes 14A. Gekennzeichnet sind Frühholz, Spätholz und Dichteschwankungen. Probenahmezeitpunkt Oktober/2002



In Diagramm 3.1.6-3 sind Früh-, Spätholzanteil und resultierenden Jahrringbreiten für die untersuchten Kiefernpflanzen (Jahre 1999 – 2002) zusammengestellt. Dabei werden jeweils die 4 PER-begasteten Kiefernpflanzen zur Gruppe „Applikation“ und die 2 Vergleichspflanzen zur Gruppe „Referenz“ zusammengefasst.

Während die Frühholzbreiten der Applikation von 1999 bis 2001 nahezu stagnieren, steigen die der Referenz im selben Zeitraum stetig an. In 2000 wird diese Differenzierung durch etwas breiteres Spätholz bei der Applikation teilweise aufgehoben, jedoch fallen die Spätholzbreiten der Applikation ab 2001 weit hinter die der Referenz zurück.

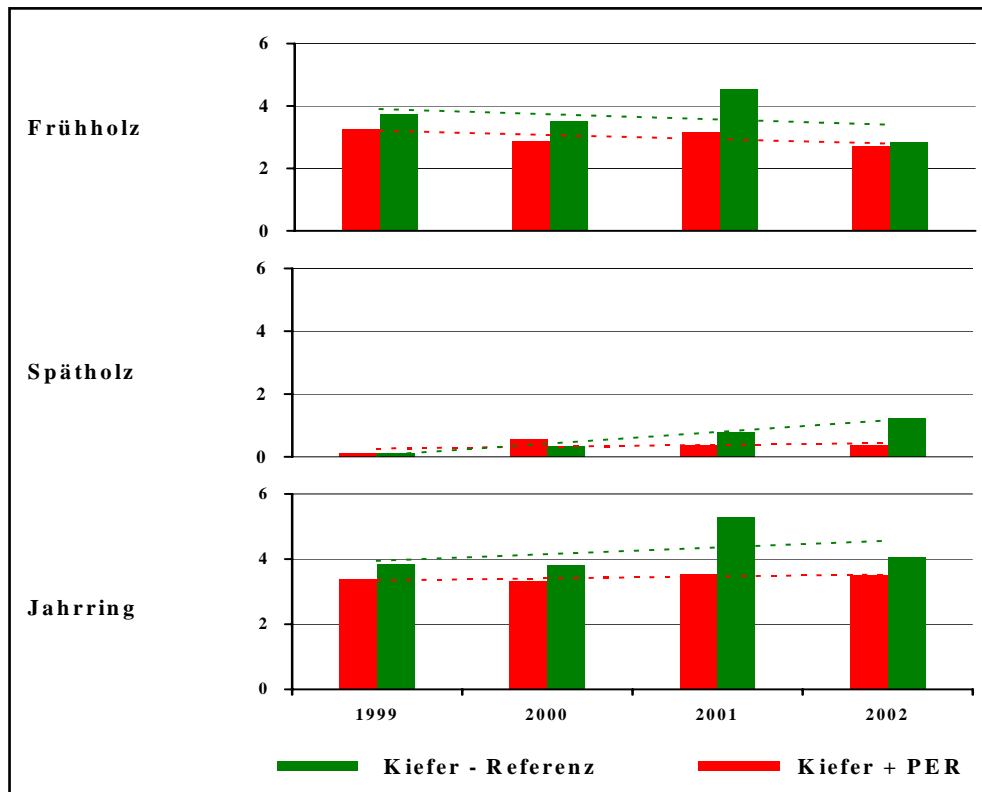
2002, das Jahr ausgeprägter Trockenheit (bis August/2002), ist bei Applikation und Referenz von einem deutlichen Abfall der Frühholzbreiten gekennzeichnet. Allerdings sind die Referenzen in der Lage dieses Defizit gegenüber dem Vorjahr durch gesteigerte Spätholzproduktion zu mindern.

Im Gegensatz zur Referenz, bei welcher die Breite des Spätholzes von 1999 bis 2002 stetig ansteigt, stagnieren die Spätholzbreiten der Applikation im selben Zeitraum.

Die Jahrringbreiten der Referenz zeigen in 2001 (moderate klimatische Bedingungen) gegenüber der Applikation einen um ca. 30 % erhöhten Radialzuwachs der Kiefernstämmе.

Im bis zum August durch künstlichen Trockenstress geprägten Jahr 2002 beträgt der Mehrzuwachs der Jahrringbreiten bei der Referenz im Vergleich zur Applikation immer noch etwa 13 %, wobei sich diese Differenz vor allem aus dem gesteigerten Spätholzanteil der Referenz ergibt.

Diagramm 3.1.6-3: Frühholz, Spätholz und Jahrringbreiten bei Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) nach chronischer PER-Applikation über den Luftpfad. Zeitraum 1999 – 2002. Radialzuwachs (Jahrringbreite) in [mm].



Die Stagnation der Jahrringbreiten bei Referenz und Applikation von 1999 auf 2000 ist mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Folge der Einhausung der Kiefernpflanzen im Frühsommer 2000 (Errichtung der Expositions-kammern - Kapitel 4.2).

Das Jahr 2001 war für die Kiefernpflanzen der PER-Applikation von einem signifikanten Anstieg der PER/TCA-Nadelgehalte gekennzeichnet, weshalb die Stagnation der 2001er Jahrringbreiten der Applikation trotz deutlich gesteigertem Radialzuwachs der Referenz als Folge der TCA/PER-Nadelgehalte interpretiert werden kann.

Der in 2002 bei Applikation und Referenz beobachtete, bezüglich 2001 stark verringerte Frühholzanteil ist als direkte Folge des langanhaltenden, künstlichen Trockenstresses in 2002 zu sehen. Koniferen greifen, wie bereits ausgeführt, bei der Bildung des Frühholzes zunächst (Mai-Juli) auf die in der Nadel gespeicherten Assimilate zurück. Können die Assimilatdepots

in den Nadeln aufgrund Trockenheit oder anderer pflanzenphysiologisch ungünstiger Bedingungen nicht rechtzeitig aufgefüllt werden, stehen nicht ausreichend Assimilate für das Dickenwachstum der Pflanzen zur Verfügung.

Die seit Anfang 2002 stetig steigende Trockenheit wurde im August 2002 durch Starkniederschläge beendet, worauf die Referenzen mit neuerlichem Radialzuwachs und stärkerem Spätholz reagierten.

Die Kiefernpflanzen der Applikation hingegen waren aufgrund der zusätzlichen, chemischen Stressoren (TCA/PER) und der aus ihnen resultierenden Störung der Energie- und Stoffhaushalte nicht in der Lage, die ab August 2002 verbesserten Wuchsbedingungen (feucht, warm) für neuerliches Dickenwachstum zu nutzen. Der Spätholzanteil der Applikation bleibt so in 2002 um ca. 70 % und der Gesamtzuwachs um ca. 13 % hinter dem der Referenz zurück.

Zusammenfassung

Es kann festgestellt werden, dass die während 2¹/₂-jähriger chronischer Applikation von luftgetragem PER auf Kiefernpflanzen erfolgte Bildung von TCA in der Nadelmatrix bzw. die Anreicherung von TCA/TCAA und PER in der Nadel, zu einer Verringerung der Jahrringbreiten (Radialzuwächse) der Kiefern (1,2 m über Grund) führten.

Hierbei sind Art und Umfang der Einschränkungen im Biomassezuwachs (Früh-, Spätholz) entscheidend von den klimatischen Bedingungen und hier vor allem von möglichen Trockenperioden abhängig (Vergleich 2001/2002).

Anhand der Entwicklung der Nadelelementkonzentrationen (Kapitel 5.6.1) konnte u.a. eine Verringerung der Assimilatströme in Abhängigkeit der TCA-Belastung der Kiefernnadeln festgestellt werden. Die Stagnation der Radialzuwächse (Jahrringbreiten) kann daher auf den Einfluss von TCA/TCAA auf den Energie- und Stoffhaushalt und hier insbesondere auf die Hemmungen des Assimilatströme (Phloem) zurückgeführt werden.

Darüber hinaus sind auch hier pflanzenphysiologische Effekte des PER bzw. der Abbauprodukte von TCA und PER in der Pflanzenmatrix denkbar.

Eine weiterführende Diskussion der Jahrringuntersuchungen findet sich bei LANGE (2004).

Neben den Bohrspanuntersuchungen konnten die Biomassezuwächse der Kiefernpflanzen auch anhand der Stammdurchmesser in Brusthöhe (Brusthöhendurchmesser - BHD) eingeschätzt werden. Diese Untersuchungen, welche zu ähnlichen Ergebnissen wie die Bohrspanuntersuchungen kommen, sind für den Zeitraum Juni/2000 bis August/2002 bei LANGE et al. [2003] veröffentlicht.

3.1.6.4 Stabilität gegenüber Witterungseinflüssen (Schneedruck)

Nachdem die Überdachungen der Expositions-kammern Ende 2002 nach Starkwindereignissen entfernt werden mussten, waren die Kiefernpflanzen, welche insgesamt ca. 2 ½ Jahre in den Expositions-kammern überdauert hatten, wieder allen Witterungseinflüssen nahezu ungeschützt ausgesetzt.

Die Monate Dezember/2002, Januar/2003 und Februar/2003 waren von mehreren Neuschneeereignissen gekennzeichnet, aufgrund derer die untersuchten Kiefernpflanzen erstmals seit dem Jahr 2000 wieder mit dem Auflagedruck von Schneelasten konfrontiert wurden.

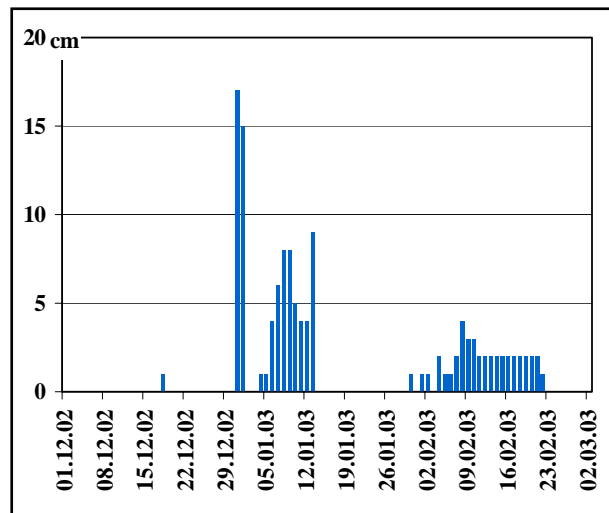
Bei einer Begehung des Untersuchungsstandortes am 21.01.2003 wurde festgestellt, dass die Zweige der bis November/2002 mit PER begasten Kiefernpflanzen dem Vertikaldruck von Schneemassen deutlich nachgegeben hatten und nun unterschiedlich stark, bogenförmig herabgingen. Die Krümmungen waren vorwiegend bei den Zweigen der 1. – 4. Wirtel zu beobachten, was auf der größeren Auflagefläche (Phytomasse) und der exponierteren Stellung der entsprechenden Zweige am Baum zurückzuführen ist. Die unteren, vor Schneeauflage geschützteren Zweige zeigten kaum Zweigkrümmungen.

Bei den Kiefernpflanzen der Referenzkammer (ohne PER-Applikation) waren ebenso wie bei anderen am Untersuchungsstandort stockenden Kiefern (ähnliche Morphologie und Alter) geringere Zweigkrümmungen als bei den Kiefernpflanzen der PER-Applikation feststellbar. Im Laufe der Vegetationsperiode 2003 ging die Krümmung der Zweige bei den Referenzkiefen (ohne PER) wieder deutlich zurück; im Frühjahr 2004 waren keine signifikanten Veränderungen (Zweigkrümmungen) mehr sichtbar.

Dahingegen erwiesen sich die im Januar/2003 festgestellten Zweigkrümmungen bei den von Mai/2000 bis November/2002 mit PER begasten Kiefernpflanzen als irreversibel. Noch im Februar/2004 konnten bei diesen Kiefernpflanzen deutliche Zweigkrümmungen in den Wirteln der Jahre 1999, 2000, 2001 und 2002 festgestellt werden.

Exemplarisch für die bei den Kiefernpflanzen beobachteten und teilweise irreversiblen Zweigkrümmungen nach Vertikaldruck (Schneeauflage) sind in Abbildung 3.1.6-2 jeweils der

Diagramm 3.1.6-4: Schneehöhen im Kreis Torgau-Oschatz (Sachsen), nach: www.wetteronline.de



Kronenbereich der Bäume 16A (PER-Applikation) und 20R (Referenz) zum Zeitpunkt 21.01.2003 und 04.02.2004 dargestellt (vgl. Kapitel 3.1.2).

Abbildung 3.1.6-2: Infolge Vertikaldruckes (Schneeauflage) deformierte Zweige im Kronenbereich von Kiefern (*Pinus sylvestris* L.) nach chronischer PER-Applikation über Luftpfad in Expositions-kammern. Dargestellt sind die Kiefernpflanzen 16A (PER-Applikation) und 20R (Referenz).

Oben (v.l.n.r): 16A (W2002 und W2001) und 20R (W2002 und W2001) – Stand 21.03.2003

Unten (v.l.n.r): 16A (W1999 und W1998) und 20R (W1999) – Stand 04.02.2004



Bereits die Untersuchung der Radialzuwächse (Biomassezuwachs) der Kiefernpflanzen haben gezeigt, dass sich die vielfältigen Einflüsse der TCA auf Energie- und Stoffhaushalt auch auf die Holzanteile der Kiefernpflanzen auswirken können (Kapitel 3.1.6.3). Es ist wahrscheinlich, dass die Hemmung der Assimilatströme (Phloem) u.a. auch zur Unterversorgung des Astholzanteils und in Folge zu dessen struktureller und funktioneller Veränderung führte.

3.1.6.5 Holzanatomie und Ligningehalte der Kiefernzweige

Hintergrund: Die Kiefernpflanzen, welche im Zeitraum Mai/2000 bis November/2002 atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt waren, zeigten infolge Vertikaldruck durch Schneelast gegen Ende des Winters 2003 besonders deutlich gekrümmte Zweige. Im Gegensatz zu den unbehandelten Kiefernpflanzen erwies sich die Verformung der Zweige bei den PER-begasteten Kiefernpflanzen als irreversibel (Kapitel 3.1.6.4; Abbildung 3.1.6-2). Bei der

Ursachensuche der irreversiblen Zweigkrümmung war der Ligningehalt des Astholzes von besonderem Interesse. Lignin wird am Ende des Zellwachstums in die Sekundärwand der Zellen eingelagert, wodurch diese zunehmend an Elastizität verlieren und versteifen. Der Transport des wasserunlöslichen Lignins vom Bildungs- zum Verwendungsort erfolgt in den wässrigen Stoffströmen durch vorübergehende Kopplung an β -Glucose. Der Prozess der Verholzung geht einher mit einer Steigerung der Druckfestigkeit des pflanzlichen Gewebes [WAGENFÜHR, 1980; LÜTTGE et al., 1992]. Eine Hemmung der Assimilatströme hat demzufolge unter Umständen eine Störung der Ligninsynthese im Kambium bzw. des Lignintransportes zur Folge. Dies könnte sich dann auch in einer verminderten Druckfestigkeit des Astholzes niederschlagen.

Darüber hinaus ist die Existenz eines TCA-Lignin-Komplexes bekannt, welcher bei der Delignifizierung von Papierbrei in der Zellstoffindustrie zunutze gemacht wird [ZULE et al., 1997]. Hierbei löst die Trichloressigsäure das Lignin unmittelbar aus der Holzstruktur heraus, wobei die Struktur der Zellulosefasern nicht verändert wird. Der Hauptantrieb dieser Reaktion besteht dabei in der Azidität der TCA. Auch wenn die TCA-Konzentrationen in den Holzanteilen nicht allzu hoch sind (Kapitel 3.1.5) könnten sich diese sowohl auf die im Transport befindlichen Ligninanteile, als auch auf bereits in Zellwänden inkrustiertes Lignin auswirken.

Abgesehen von den Ligningehalten war auch die Druckholzbildung als spezielles anatomisches Merkmal von Interesse. Mit Hilfe des aktiven Richtgewebes (Reaktionsholz) versucht der Baum, die durch mechanische Einflüsse aus der ursprünglichen Lage gebrachten, pflanzlichen Organe (z.B. Stamm, Zweige) wieder in Normalstellung zu bringen, was sich in exzentrischem Dickenwachstum äußert. Bei Nadelgehölzen befindet sich die Zone des vermehrten Zuwachses auf der Unterseite des Stammes oder Astes und wird daher als Druckholz bezeichnet.

Druckholz (Reaktionsholz) besteht aus anatomisch, holzchemisch, physikalisch und mechanisch vom Normalholz zu unterscheidenden Druckholztracheiden. Die Druckholzzellen sind im Querschnitt annähernd kreisrund; die Zellwände sind spiralig aufgebaut und besitzen einen wesentlich erhöhten Ligningehalt gegenüber "normalen" Tracheiden. An der Astscheibe wird das Druckholz durch seine rotbraune Farbe sichtbar, weshalb es auch als „Rotholz“ bezeichnet wird. Der flächenmäßige Anteil des Reaktionsholzes wird unter anderem durch individuelle genetische Veranlagung und durch die konkrete Belastungssituation und Spannung determiniert [LYR et al., 1992; SCHÜTT et al., 1992; WAGENFÜHR, 1980].

Im ungefärbten Mikroschnitt erscheinen die Druckholzzellen eher gelborange und sind an ihrer Querschnittsform sowie durch das Auftreten von Interzellularräumen in den Zellwinkeln vom Normalgewebe unterscheidbar (Abbildung 3.1.6-3).

Entsprechend des Untersuchungsansatzes ist davon auszugehen, dass ein Einfluss der Schadstoffe (PER, TCA) auf Ligninsynthese oder Lignintransport (als β -Glucose-Komplex) auch eine verringerte Lignineinlagerung in den Zellen zur Folge hat. Dies könnte sich auch in einer verminderten Farbreaktion des Safranins im Normalholz und vor allem im besonders ligninreichen Druckholz bemerkbar machen.

Das Druckholz ist normalerweise, insbesondere durch seinen erhöhten Ligninanteil, durch eine rötlich-braune Färbung auch an der ungefärbten Holzprobe sichtbar. Eine Unterdrückung der Lignineinlagerung müsste damit durch verminderte oder ausbleibende Verfärbung der Druckholzzonen an der Astunterseite sichtbar werden.

Die Untersuchungen zur Holz Anatomie und der Ligningehalte der Kiefernäste wurden in enger Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um Herrn Bäucker (Institut für Forstnutzung und Forsttechnik, Professur Forstnutzung, der TU Dresden) realisiert. Die folgenden Ausführungen basieren im Wesentlichen auf Konsultationen mit Herrn Bäucker.

Am 11.03.2003 wurden Astholzproben, welche die Jahrringe 1999 (Mark) bis 2002 enthielten, u.a. von 4 Kiefern der Applikationskammer (PER-Begasung bis November/2002) und 2 Kiefern der Referenzkammer entnommen und entsprechend Kapitel 2.1.5 aufgearbeitet.

In den folgenden 3 Abbildungen sind exemplarisch die bei den Untersuchungen zur Holz Anatomie und Lignineinlagerung zugrunde gelegten lichtmikroskopischen Aufnahmen der Mikroschnitte bzw. Astquerschnitte dargestellt.

Anhand des in Abbildung 3.1.6-4 dargestellten, safraningefärbten Mikroschnittes (Baum 13A, Jahrring 2002) werden die typischen Unterschiede zwischen Normalholz und Druckholz deutlich. Die breite Druckholzzone lässt auf normale Lignifizierung schließen.

Abbildung 3.1.6-5 zeigt einen Astquerschnitt des Baumes 20R (Jahrringe 1999 - 2002), bei welchem sich die Druckholzbereiche durch farblichen Kontrast (rotbraun) deutlich abheben.

Sowohl die Bewertung der Ausprägung des Druckholzes als auch die der Lignineinlagerung wurde ausschließlich durch subjektive Einschätzung, basierend auf langjährigen Erfahrungswerten, vorgenommen.

Abbildung 3.1.6-3: Druckholztracheiden im Querschnitt. Lichtmikroskopische Aufnahme eines Mikroschnittes des Jahrringes 2000 (Astunterseite). Baum 21R (Referenz). Stand 11.03.03.

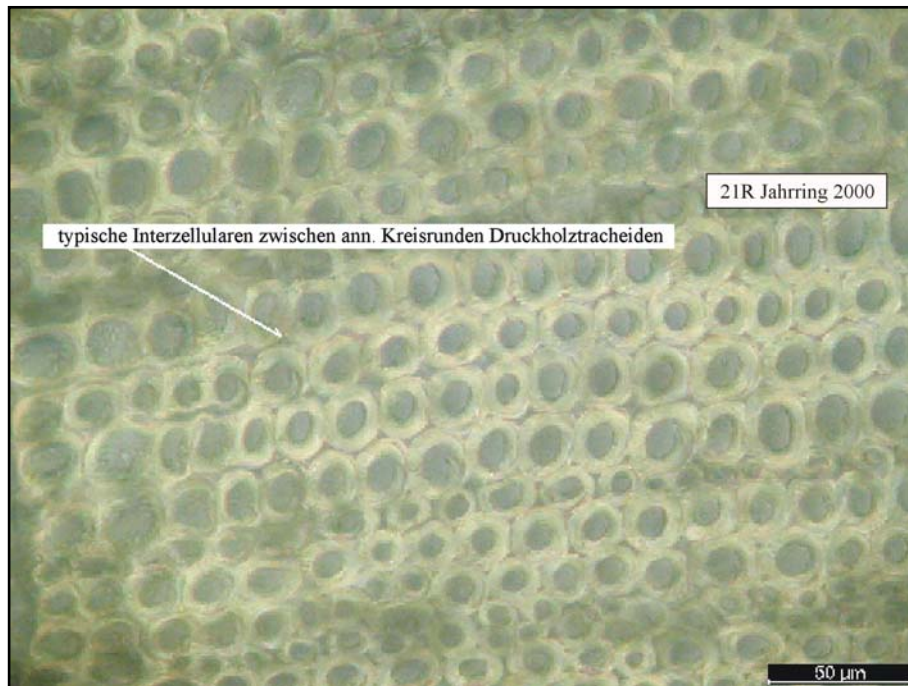


Abbildung 3.1.6-4: Lichtmikroskopische Aufnahme eines safraningefärbten Mikroschnittes des Astholzes (Jahrring 2002). Baum 13A (PER-Applikation), mit Kambium, Normalholz, Druckholz und Harzkanal.

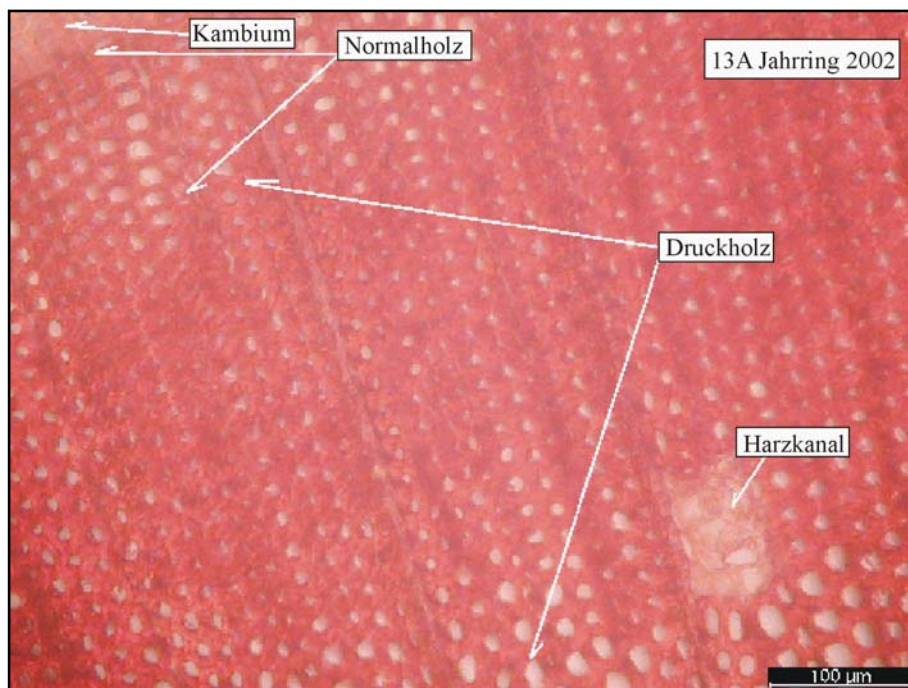


Abbildung 3.1.6-5: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Astquerschnittes (Jahrringe 1999-2002). Baum 20R (Referenz). Durch farblichen Kontrast deutlich sichtbares Druckholz, in 2002 gegenüber 2000 und 2001 verringerter Druckholzanteil.



Bewertung und Diskussion

Die Untersuchungen der Astquerschnitte zeigten bei Referenz und Applikation eine Variabilität der Druckholzbildung im natürlichen Rahmen. Eindeutig erkennbare Reaktionen, wie etwa das Ausbleiben der Druckholzbildung oder eine stark verminderte Lignifizierung der Zellwände (ausbleibende Farbreaktion mit Safraninrot) wurden nicht gefunden. Vom Durchschnitt abweichende eingeschätzte Flächenanteile des Druckholzes wurden bei den Bäumen 116 (Applikation) und 121 (Referenz) gefunden, was jedoch vermutlich auf die unterschiedliche Belastung des jeweiligen Astes zurückzuführen ist und sowohl zufällig als auch durch nicht charakterisierbare Kammereffekte verursacht sein kann.

Eine Quantifizierung der Druckholzanteile ließe nur im Zusammenhang mit einer detaillierten Analyse der konkreten Belastungssituation des einzelnen Zweiges eine Aussage zur Reaktivität des jeweiligen Probebaumes zu. Dies stößt auf methodische Probleme und war im Rahmen des aktuellen Untersuchungsvolumens nicht möglich.

Holzchemische Untersuchungen des Astholzes zur Bestimmung des Ligninanteils sind prinzipiell möglich. Durch die Unterschiede der chemischen Zusammensetzung von "Normalholz" (29,5 % Lignin) und Reaktionsholz (34-40 % Lignin) müssten aber unterschiedliche Anteile von Druckholz zur Wichtung des Ergebnisses hinzugezogen werden.

Zusammenfassung

Die irreversible Krümmung der Zweige der PER-begasten Kiefernpflanzen nach Vertikaldruck durch Schneeeauflage weist deutlich auf strukturelle oder funktionelle Änderungen des Astholzes. Eine signifikante Verminderung der Ligninanteile bzw. des Druckholzes der Zweige der PER-begasten Kiefern konnte mit den verwendeten Untersuchungsmethoden jedoch nicht festgestellt werden. Eine spezielle Hemmung von Ligninsynthese (im Kambium) oder Lignintransport (β -Glucose-Komplex) konnte also nicht nachgewiesen werden.

Entsprechend des Untersuchungsansatzes bleibt jedoch die Möglichkeit der Bildung von TCA-Lignin-Komplexen im Bereich der bereits in die Zellwände inkrustierten Ligninanteile.

Die in der Holzmatrix nachgewiesenen TCA-Gehalte müssten die dreidimensionalen Ligninstrukturen aufbrechen, TCA-Lignin-Komplexe ausbilden und so die funktionellen und strukturellen Eigenschaften der sekundären Zellwände nachhaltig verändern, ohne die Ligningehalte an sich zu verändern. Die im Rahmen der holzanatomischen Untersuchungen gefundenen Lignifizierungs- und Verholzungsgrade der Kiefernäste lassen keine Aussagen hinsichtlich möglicher struktureller oder funktioneller Störungen des inkrustierten Lignins zu.

3.1.6.6 Chlorophyll-a-Fluoreszenz und pflanzliche Vitalität

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Aufnahme und Umsetzung von über den Luftpfad auf Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) appliziertem Tetrachlorethen gingen immer einher mit umfangreichen Messungen der Chlorophyll-a-Fluoreszenz-Intensität anhand von untersuchten Kiefernadeln. Ziel dieser Untersuchungen war es, den Einfluss von atmosphärischem PER bzw. dessen Metabolit TCA auf die Vitalität der untersuchten Kiefernpflanzen abzuschätzen.

Dabei ergaben sich u.a. signifikante Beziehungen zwischen pflanzlichen PER/TCA-Nadelgehalten und den aus der Chlorophyll-a-Fluoreszenzstrahlung ableitbaren pflanzlichen Vitalitäten. Die Gleichzeitigkeit der chemischen und pflanzenphysiologischen Analysen ist Grundlage und Voraussetzung einer konkreten und unmittelbaren Bewertung der phytotoxischen Risiken, welche von PER bzw. TCA ausgehen.

Die Untersuchungen der Chlorophyll-a-Fluoreszenzstrahlung hinsichtlich der phytotoxischen Relevanz von PER und TCA auf Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) sind u.a. Grundlage einer Dissertation – [LANGE, 2005] – und sollen an dieser Stelle nicht näher betrachtet werden.

3.1.7 Zusammenfassung Kapitel 3.1

Während eines Zeitraumes von 2¹/₂ Jahren wurden Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) erhöhten atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt. Hierzu wurden in der Kammeratmosphäre ein- bis zweimal wöchentlich eine definierte Menge PER ausgebracht und verdampft, wobei entsprechend der Versuchsanordnung eine Kontamination des Bodens mit PER ausgeschlossen werden konnte. Die nach schlagartigem Verdampfen des PER in der Kammeratmosphäre vorherrschenden PER-Anfangskonzentrationen lagen bei 27 mg/m³ (2000), 270 mg/m³ (2001) und 135 mg/m³ (2002). Durch ständigen Luftaustausch in der Expositions-kammer wurde die PER-Luftkonzentration im Kammerinnenraum sehr schnell verdünnt, so dass die untersuchten Pflanzen im zeitlichen Mittel umweltrelevanten PER-Luftkonzentrationen ausgesetzt waren.

Die bei den untersuchten, etablierten Kiefernpflanzen aus der chronischen PER-Applikation über den Luftpfad (*Pinus sylvestris* L.) resultierenden PER- und TCA-Nadelgehalte wurden über mehrere Vegetationsperioden anhand mehrerer Nadeljahrgänge nachvollzogen.

In Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen und hier vor allem der Umgebungstemperatur reicherte sich PER in der Nadelmatrix an. Tiefe Temperaturen während der Wintermonate bewirkten deutlich höhere durchschnittliche PER-Nadelgehalte als hohe sommerliche Temperaturen. Die winterlichen, aus der PER-Applikation resultierenden PER-Nadelgehalte wurden mit maximal 90 [µg PER]/[kg NTG] bestimmt.

Die aus der PER-Applikation resultierenden TCA-Nadelgehalte zeigten eine deutliche Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen des Untersuchungsstandortes. Langanhaltender Trockenstress führte dabei zu einem signifikanten Anstieg der TCA-Nadelgehalte, wobei ein Maximalwert im Juli/2002 mit 330 [µg TCA]/[kg NTG] detektiert wurde.

Die Wintermonate 2001/2002 und 2002/2003 waren jeweils von stagnierenden bzw. leicht ansteigenden TCA-Nadelgehalten gekennzeichnet. Die während Trockenperioden oder tiefen Temperaturen verringerten Stoffwechselaktivitäten (TCA-Metabolismus) begünstigen die Anreicherung der aus PER gebildeten TCA in der Nadelmatrix, wohingegen pflanzenphysiologisch günstigere Wachstumsbedingungen (warm, feucht) mit einer deutlichen Abreicherung des TCA aus der Nadelmatrix einher gingen.

Neben der bereits bekannten PER-Akkumulation in der Nadelmatrix durch Anreicherung entsprechend des physikalischen Gleichgewichtes (Luft/Nadelwachs) konnte ein zweiter PER-Anreicherungs-pfad beobachtet werden. Dabei korrelieren die PER-Anreicherungs-raten mit der pflanzlichen Vitalität (ermittelt durch Chlorophyll-a-Fluoreszenzmessung).

Ein direkter Zusammenhang zwischen Gasaustauschaktivität und PER-Anreicherungsverhalten ist sehr wahrscheinlich und von besonderer Brisanz, da vitalere Pflanzen verstärkt PER aus der Umgebungsluft inkorporieren und somit die phytotoxische Relevanz der atmosphärischen PER-Konzentrationen für diese Pflanzen ansteigt.

Im Ergebnis der Fraktionierung der PER-begasten Kiefernadeln in epikutikuläre Wachsschicht und innere Nadelnfraktion konnte die Nadelnfraktion als nahezu quantitativer Aufenthaltsort der in der Gesamtnadel detektierten TCA ausgewiesen werden. Dahingegen kann PER sowohl in der Nadelnfraktion als auch in den epikutikulären Wachsen gefunden werden.

Die atmosphärische Bildung von TCA aus PER und der anschließende Eintrag von TCA durch nasse oder feuchte Depositionen kann für die gewählten Versuchsbedingungen mit Expositionskammern ausgeschlossen werden. Vielmehr weisen die Ergebnisse der Untersuchungen zur Verteilung von PER und TCA zwischen den Nadelnfraktionen auf die Bildung der TCA im Inneren der Nadel hin.

In den Nadeln der untersuchten Kiefernpflanzen wurden parallel zu den LCKW und TCA-Gehalten auch verschiedene Nadelelemente bestimmt. Dabei konnte für alle Kiefernpflanzen eine gute bis sehr gute Elementversorgung festgestellt werden, wobei hinsichtlich der Verfügbarkeit der detektierten Elemente für die Pflanzen keine Aussage getroffen werden konnte.

Die Auswertung der mehrjährigen Entwicklung der Nadelelementgehalte einzelner Bäume erbrachte, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Beweglichkeiten der Elemente im pflanzlichen System, für die Elemente Kalium, Mangan und Magnesium zum Teil signifikante Unterschiede. Magnesium und Kalium werden im Vergleich zu den Referenzpflanzen weniger stark aus der PER-begasten Kiefernadeln ausgelagert, wobei sich dieser Effekt mit steigender TCA-Belastung verstärkt. Mangan wird deutlich verstärkt in die PER-begasten Kiefernadeln eingelagert, wobei auch dieser Effekt mit steigender TCA-Belastung zunimmt. Anhand der Elemente Kalium und Magnesium wurde eine Verringerung der Assimilatströme festgestellt, während die verstärkte Einlagerung des Mangan auf eine verstärkte Transpiration hinweist, als deren Ursache erodierte Wachsschichten oder defekte Schließmechanismen der Stomata in Frage kommen.

Aus der Entwicklung der TCA- und PER-Gehalte des Astmaterials der PER-begasten Kiefernpflanzen konnte abgeleitet werden, dass keine effektiven Umlagerungen von TCA aus den Kiefernadeln in die korrespondierenden Astanteile existieren. Entsprechend der Ergebnisse

der Nadelementuntersuchungen kommt auch eine Unterdrückung der Assimilatströme nach Einwirken von TCA und/oder PER als Ursache für den ausbleibenden TCA-Transport aus der Nadel in die Holzmatrix in Betracht.

Der PER-Aufnahmepfad Luft/Rinde und der anschließende PER-Transport (Xylem) aus dem Astholz in die Kiefernadeln wurde nachgewiesen.

Die 2^{1/2}-jährige chronische Applikation von luftgetragendem PER auf Kiefernpflanzen mit anschließende Bildung von TCA in der Nadelmatrix bzw. die Anreicherung von TCA/TCAA und PER in der Nadel, hat zu einer Verringerung der Jahrringbreiten (Radialzuwächse) der Kiefernstämme (ca. 1,5 m über Grund) geführt.

Hierbei sind Art und Umfang der Einschränkungen im Biomassezuwachs (Früh-, Spätholz) entscheidend von den klimatischen Bedingungen und hier vor allem von möglichen Trockenperioden abhängig (Vergleich 2001/2002).

Anhand der Entwicklung der Nadelementkonzentrationen konnte u.a. eine Verringerung der Assimilatströme in Abhängigkeit der TCA-Belastung der Kiefernadeln festgestellt werden, weshalb der verringerte Biomassezuwachs auf Beeinflussungen des Energie- und Stoffhaushaltes und hier insbesondere der Hemmungen der Assimilatströme (Phloem), durch die in der Nadelmatrix aus PER gebildeten TCA zurückgeführt wird.

Die Zweige der PER-begasten Kiefernpflanzen zeigten nach Vertikaldruck durch Schneeeinlage eine irreversible Krümmung, was auf strukturelle oder funktionelle Änderungen des Astholzes hinwies. Eine signifikante Verminderung der Ligninanteile bzw. des Druckholzes der Zweige der PER-begasten Kiefern konnte mit den verwendeten Untersuchungsmethoden jedoch nicht festgestellt werden. Eine spezielle Hemmung von Ligninsynthese (im Kambium) oder Lignintransport (β -Glucose-Komplex) und die Ausbildung eines TCA-Lignin-Komplexen im Bereich der bereits in die Zellwände inkrustierten Ligninanteile konnte nicht nachgewiesen werden.

Während eines kurzen Ausschnittes des gesamten Untersuchungszeitraumes wurde der Stickstoffmetabolismus der Kiefernpflanzen untersucht. Dabei zeigte sich für die PER-begasten Kiefernpflanzen eine in Abhängigkeit der TCA-Nadelgehalte gesteigerte ¹⁵N-Inkorporation, was auf einen erwartungsgemäß aktiveren pflanzlichen Metabolismus dieser Kiefernpflanzen hinweist.

3.2 PER-Applikation über den Luftpfad bei Birken in Expositionsammern

Ähnlich der Kiefer konnte auch die in Kapitel 1.3.2 näher beschriebene ökologisch, wirtschaftlich und kulturell wichtige heimische Baumart Birke (*Betula pendula* ROTH) in die Untersuchungen zur phytotoxischen Relevanz luftgetragenen Tetrachlorethylens einbezogen werden. Auch hier wurde das An-/Abreicherungsverhalten des PER in den oberen Pflanzenteilen nach PER-Applikation über den Luftpfad, die Umsetzung von PER zu TCA in der Nadelmatrix und die resultierende Anreicherung der TCA/TCAA in Abhängigkeit der Witterungsbedingungen untersucht.

3.2.1 TCA/PER-Gehalt in Birkenblättern unter wechselnden klimat. Bedingungen

Die untersuchten, in 2001 ca. 5-jährigen Birkenpflanzen wuchsen im Gegensatz zu den am Untersuchungsstandort etablierten, aus Naturverjüngung hervorgegangen Kiefern in 10 l-Pflanzkübel und wurden während der Vegetationsperioden 2001 und 2002 (jeweils Mai bis Oktober) zusätzlich zu den Kiefern in die Expositionsammern verbracht. Die Gruppen der Applikation und der Referenz wurden jeweils durch 4 Birkenpflanzen repräsentiert.

Der Wasserhaushalt der Topfpflanzen war vollständig von künstlicher Bewässerung abhängig, wobei das geringe Topfvolumen eine regelmäßige Bewässerung in kurzen Abständen notwendig macht, um Trockenstress zu vermeiden.

Zwischen den Vegetationsperioden (jeweils Oktober bis April) befanden sich die Pflanzen außerhalb der Expositionsammern und überwinterten dort in einem speziellen Winterbeet.

Während ihrer Aufenthalte in den Kammern waren die Birken der Applikation exakt denselben atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt, wie die dort stockenden Kiefernpflanzen. Auch die sonstigen Wuchsbedingungen waren bis auf den Wasserhaushalt identisch, weshalb an dieser Stelle auf das entsprechenden Kapitel (5.2) der Untersuchungen der Kiefernpflanzen verwiesen sei. Eine Kontamination der Birken mit PER oder TCA über den Boden-Wurzel-Pfad kann mit den Argumenten wie für die Kiefern der Expositionsammern ausgeschlossen werden. Ebenso ist die Bildung von TCA aus PER in der Kammeratmosphäre und der anschließende Eintrag in die Birkenpflanzen auszuschließen (vgl. Kapitel 3.1.4).

In den folgenden Zeiträumen befanden sich insgesamt 8 Birken in den beiden Expositionsammern, wobei in der Applikationskammer in 2001 bzw. 2002 jeweils unterschiedliche PER-Mengen verdampft wurden (Kapitel 2.2.1.1.5):

22.05.01 - 31.10.01 PER-Applikation : 10 ml, 5-6 Tage-Rhythmus

25.04.02 - 25.10.02 PER-Applikation : 5 ml, 3-4 Tage-Rhythmus

Zwei der vier in 2001 mit PER-begasten Birken wurden 2002 erneut der PER-Applikation ausgesetzt, die beiden verbleibenden Birken standen in 2002 im Freiland in der Nähe der Expositions-kammern. Anhand dieser beiden aussortierten Birken sollte untersucht werden, inwieweit sich die in 2001 detektierten, hohen TCA-Blattkonzentrationen evtl. auch in den neuen Birkenblättern des Jahres 2002 auswirken.

Um jedoch auch in 2002 wieder 4 Birkenpflanzen in der Applikationskammer untersuchen zu können, wurde zu den beiden bereits in 2001 mit PER-begasten Birken zwei weitere (in 2002 nicht untersuchte) Birkenpflanzen in die Applikationskammer verbracht und ebenfalls der PER-Applikation ausgesetzt.

Ende Juli 2001 bis Anfang August 2001 konnte bei sehr hohen sommerlichen Temperaturen, verbunden mit geringer Luftfeuchtigkeit (Kapitel 2.2.1.1.3), der Wasserbedarf der Topfbirken trotz regelmäßiger Bewässerung nicht gedeckt werden, was zur Ausbildung eines leichten Trockenstresses führte. Spätestens seit 15.08.2001 konnte eine reichliche Bewässerung der Birken wieder garantiert und so die Trockenheit beendet werden.

Im Untersuchungszeitraum 2002 konnte die Ausbildung von Trockenheiten durch regelmäßige und umfangreichere Bewässerung der Birkenpflanzen völlig ausgeschlossen werden. Die Topfbirken waren so im Gegensatz zu den nebenstehenden, trockengestressten Kiefern-pflanzen in 2002 immer reichlich mit Wasser versorgt (vgl. Kapitel 3.1). Neben den Wassergaben in den Wurzelraum der Birken wurden alle Pflanzen der Expositions-kammern in 2002 von Zeit zu Zeit mit wenig Wasser besprüht, vor allem um Schadinsekten zu vergrämen.

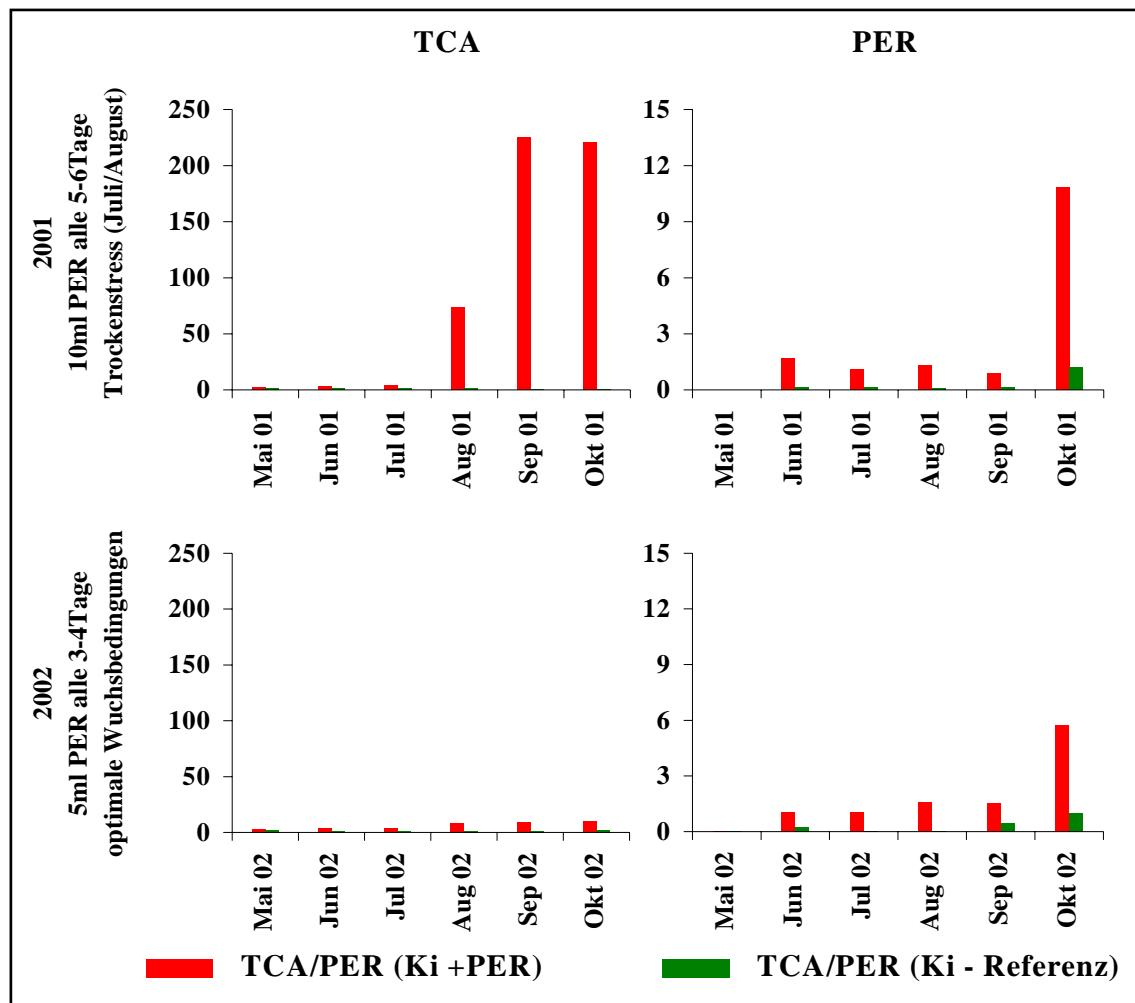
In Diagramm 3.2.1-1 sind die Monatsmediane der aus der PER-Applikation resultierenden PER/TCA-Blattkonzentrationen dargestellt. Dabei liegen einem Monatmedian bis zu 4 Wochenmedianwerte zugrunde, wobei sich ein Wochenmedianwert je nach Probenahme aus bis zu 4 Baumeinzelwerten (pro Kammer) zusammensetzt.

Da für die bereits in 2001 mit PER behandelten Birken nicht sicher gestellt werden konnte, dass die detektierten TCA/PER-Blattgehalte aus der PER-Applikation in 2002 herrühren, liegen den TCA-Werten für die Applikationsvariante im unteren Diagrammteil (2002) nur die TCA-Blattgehalte der beiden in 2001 noch nicht mit PER begasten Birken zugrunde.

Die Entwicklung der TCA-Blattkonzentration der beiden in 2001 und 2002 begasten Birken-pflanzen wird erst in Kapitel 3.2.2 diskutiert.

Die angegebenen TCA/PER-Blattkonzentrationen beziehen sich auch hier immer auf das jeweilige Blatttrockengewicht, da sich der Wassergehalt der Birkenblätter je nach Witterung und Blatalters erheblich verändern kann (vgl. Kapitel 2.1.4).

Diagramm 3.2.1-1: PER/TCA-Konzentration in Birkenblättern (*Betula pendula* ROTH) nach PER-Applikation über den Luftpfad in den Jahren 2001 und 2002. Mitte Juli/2001 bis Mitte August/2001 begrenzter Trockenstress. [$\mu\text{gTCA}/\text{kg BTG}$]. Angabe der PER-Applikationsmengen als Monatsmediane [$\mu\text{g}/\text{kg BTG}$]



Bewertung und Diskussion

Sowohl in 2001 als auch in 2002 sind erwartungsgemäß geringe, aber stetig steigende, signifikante PER-Belastungen der untersuchten Birkenblätter feststellbar, welche jeweils zum Ende der Vegetationsperiode im Oktober nochmals sprunghaft ansteigen. Die Ursache der hohen PER-Oktoberwerte kann in Anlehnung an die Untersuchungen bei der Kiefer (Kapitel 3.1.2) in veränderten klimatischen Bedingungen gesehen werden (CCE).

Die PER-Konzentrationen der Referenzbirken liegen im Mittel bei ca. $0,5 [\mu\text{g PER}]/[\text{kg BTG}]$ und entsprechen den in der Literatur angegebenen Hintergrundkonzentrationen.

Für die Monate Mai bis Juli ist in beiden Untersuchungszeiträumen (2001 und 2002) trotz erhöhter PER-Blattkonzentrationen keine Zunahme der TCA-Blattgehalte zu verzeichnen.

Während und nach der temporären Trockenheit (Juli/August 2001) steigen die TCA-Gehalte der Applikationsbirken extrem und signifikant an. Dieser Anstieg erreicht sein Maximum im

September 2001 und stagniert auf sehr hohem TCA-Niveau bis zum Laubfall (Abscission) gegen Ende Oktober 2001.

In 2002 hingegen bleibt eine TCA-Anreicherung in der Blattmatrix trotz der in 2001 und 2002 vergleichbaren PER-Blattgehalte nahezu gänzlich aus.

Da sich die Untersuchungen in 2001 und 2002 bis auf die unterschiedlichen Bewässerungsregime in allen Details gleichen, ist davon auszugehen, dass eine direkte Abhängigkeit der TCA-Blattkonzentrationen von den klimatischen Bedingungen und damit vom pflanzenphysiologischen Zustand der Birken existiert.

Kiefer und Birke unterscheiden sich dahingehend wesentlich, dass sich die Birke von den über das Jahr in oder auf der Blattmatrix angereicherten Giftstoffen im Rahmen des Laubfalles entledigen kann. Birken verfügen damit neben dem pflanzlichen Metabolismus noch über einen weiteren effektiven Entgiftungsmechanismus. Denkbar ist, dass sie deshalb, verglichen mit der Kiefer, weniger Energie in die Metabolisierung der TCA investieren und über weniger effiziente TCA-Abbaupfade verfügen.

Ein Erklärungsansatz der hohen 2001er TCA-Blattgehalte könnte sich auf hormonelle Veränderungen während und nach der Trockenperiode im August 2001 beziehen. Es ist bekannt, dass Birken unter ungünstigen Wuchsbedingungen auch während der Vegetationsperioden kurzfristig ihr Laub abwerfen und bei rechtzeitiger Verbesserung der Wuchsbedingungen erneut austreiben. Die Prozesse der vorzeitigen Abscission und des erneuten Austriebes sind immer von hormonellen Umstellungen begleitet, sodass sich auch vorübergehende Stressperioden in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Phytohormone niederschlagen. Gravierende Änderungen des Phytohormonhaushaltes wirken sich dabei auch negativ auf Energie-/Stoffhaushalt und den pflanzlichen Metabolismus der Birken aus.

Wie bereits in LANGE et al. [2003] und WEIBFLOG et al., [2003] für diese Untersuchungen veröffentlicht, verringerte sich die Vitalität der Birkenpflanzen im fraglichen Zeitraum des Trockenstresses (Juli/August 2001) vorübergehend signifikant. Der parallel festgestellte TCA-Anstieg kann daher einerseits auf eine verringerte TCA-Metabolisierung und andererseits auf eine erhöhte Konzentration reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) zurückgeführt werden. Letztere werden ähnlich der TCA durch den während der Trockenheit gehemmten Metabolismus nicht mehr effektiv entgiftet und stehen daher in größerem Umfang für eine Umsetzung des PER in der Blattmatrix zur Verfügung.

Trotz Beendigung der Trockenperiode (ab Mitte August 2001) und der folgenden teilweisen Revitalisierung der Birkenpflanzen [LANGE et al., 2003; WEIßFLOG et al., 2003] stagnierten die TCA-Blattgehalte bis zur Abscission Ende Oktober 2001. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass der Stoff-/Energiehaushalt der Birken auch nach Ende der Trockenheit noch soweit beeinträchtigt war, dass der TCA-Metabolismus und die antioxidative Systeme nur noch eingeschränkt funktionierten.

Während des Versuchszeitraumes 2002 wurde die Ausbildung von Trockenstress durch umfangreichere und regelmäßige Bewässerung der Birkenpflanzen vermieden. Eine starke Verminderung der pflanzlichen Vitalität, wie in 2001 konnte in 2002 bei den untersuchten Birkenpflanzen nicht festgestellt werden (LANGE, 2004). Es ist daher davon auszugehen, dass auch der Energie-/Stoffhaushalt in 2002 weitgehend unbeeinflusst von klimatischen Extremsituationen waren, sodass auch der Metabolismus und die antioxidative Systeme von dauerhaft hoher Aktivität und Effizienz gekennzeichnet waren.

Begünstigt durch diese, im Vergleich mit 2001, optimalen Wuchsbedingungen wurde die Umsetzung von PER zu TCA in 2002 gehemmt (weniger ROS) und gleichzeitig der Abbau der TCA optimiert (TCA-Metabolismus).

Da bis zur Abscission im Oktober 2002 keine Erhöhung der TCA-Blattgehalte feststellbar war, ist davon auszugehen, dass die Birkenblätter unter den in 2002 pflanzenphysiologisch günstigeren Bedingungen über effektive Entgiftungsmechanismen für TCA bzw. reaktive Sauerstoffspezies (ROS) während der gesamten Vegetationsperiode verfügen.

Die diskutierten TCA/PER-Blattgehalte sind jeweils als Momentaufnahme der Summe aller An-/Abreicherungs-, Metabolisierungs- bzw. Umsetzungsprozesse zu interpretieren.

Eine TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel-Pfad hätte nähere Aussagen zu der Frage erbringen können, inwieweit Birken in der Lage sind, pflanzliche TCA/TCAA-Gehalte aktiv (metabolisch) umzusetzen, jedoch konnte ein derartiges Experiment nicht mehr realisiert werden.

3.2.2 Memorieeffekte bei PER/TCA-Blattkonzentrationen

Hintergrund: Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt, waren bei den in 2001 PER-begasteten Birkenpflanzen bereits im April 2002, also noch vor Neustart der PER-Applikation in 2002, erhöhte PER/TCA-Blattkonzentrationen feststellbar. Da anhand der Referenzpflanzen jegliche ungewollte TCA/PER-Kontamination während der Überwinterung im Freiland ausgeschlossen werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass die in den frisch heranwachsenden Birkenblättern detektierten TCA/PER-Gehalte aus dem korrespondierenden Astmaterial der Birken stammten.

Bekanntermaßen können auch zurückliegende (Schad-)Ereignisse und Wachstumsbedingungen die zukünftige Entwicklung von Pflanzen beeinflussen, sodass von einer selektiven Ereignisspeicherung gesprochen werden kann. Die Anreicherung von TCA und PER in der Blattmatrix der Birken, welche während der vorjährigen Vegetationsperiode den hohen PER-Luftkonzentrationen ausgesetzt waren, soll in Anlehnung an die „Gedächtnisleistung“ der Birkenpflanzen im Folgenden als Memorieeffekte bezeichnet werden.

Um diesen Memorieeffekt näher charakterisieren zu können, wurden die 4 Birkenpflanzen, welche in 2001 während der Vegetationsperiode mit PER begast worden waren, im Frühjahr 2002 in zwei Gruppen mit jeweils zwei Birkenpflanzen unterteilt. Eine Gruppe wurde in 2002 erneut der PER-Applikation ausgesetzt, die andere Gruppe befand sich während der Vegetationsperiode 2002, unbeeinflusst von künstlichen PER-Luftkonzentrationen, im Freiland in der Nähe der Expositions-kammern am Untersuchungsstandort.

Die erste Beprobung der sich gerade neu entwickelnden Birkenblätter (Blatttriebsspitzen) fand bereits am 04.04.2002 statt. Die Verteilung der Birken auf die Expositions-kammern und Freilandstandorte erfolgte erst am 21.05.2001. Die Birken in der Applikationskammer wurden entsprechend des in Kapitel 4.2 aufgeführten Applikationsrhythmus seit 21.05.2002 regelmäßig atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt.

Zusätzlich zum Blattmaterial wurde am 04.04.2002, also ca. 6 Wochen vor Neubeginn der PER-Applikation in 2002, auch das korrespondierende Astholz der Jahre 2000 und 2001 beprobt und hinsichtlich seiner TCA/PER-Gehalte untersucht.

In Diagramm 3.2.2-1 sind die Ergebnisse der TCA/PER-Blattuntersuchungen speziell hinsichtlich möglicher Memorieeffekte aufbereitet. Dabei wird zwischen drei Gruppen unterschieden: „PER-Applikation in 2001+2002“, „PER-Applikation nur in 2001“ und „Referenz“. Die TCA/PER-Blattwerte entsprechen Monatsmedienen, welche aus bis zu vier Wochenme-

dianen zusammengesetzt sind und ein Wochenmedian jeweils zwei Birkenpflanzen repräsentiert (Blattrockengewichte - BTG).

In Tabelle 3.2.2-1 sind die Ergebnisse der TCA/PER-Analysen des 2000er und 2001er Astholzes vom 04.04.2002 für die Birkenpflanzen aufgeführt (Astrockengewicht – ATG).

Diagramm 3.2.2-1: TCA/PER-Memoriereffekte bei Birkenblättern (*Betula pendula* ROTH) nach vorjähriger PER-Applikation über den Luftpfad. Applikationszeiträume: 22.05.2001 - 31.10.2001 und 25.04.2002 - 25.10.2002. Monatsmediane [$\mu\text{g}/\text{kg}$ BTG]

Drei Untersuchungsgruppen: „PER-Applikation in 2001+2002“, „PER-Applikation nur in 2001“, „Referenz“.

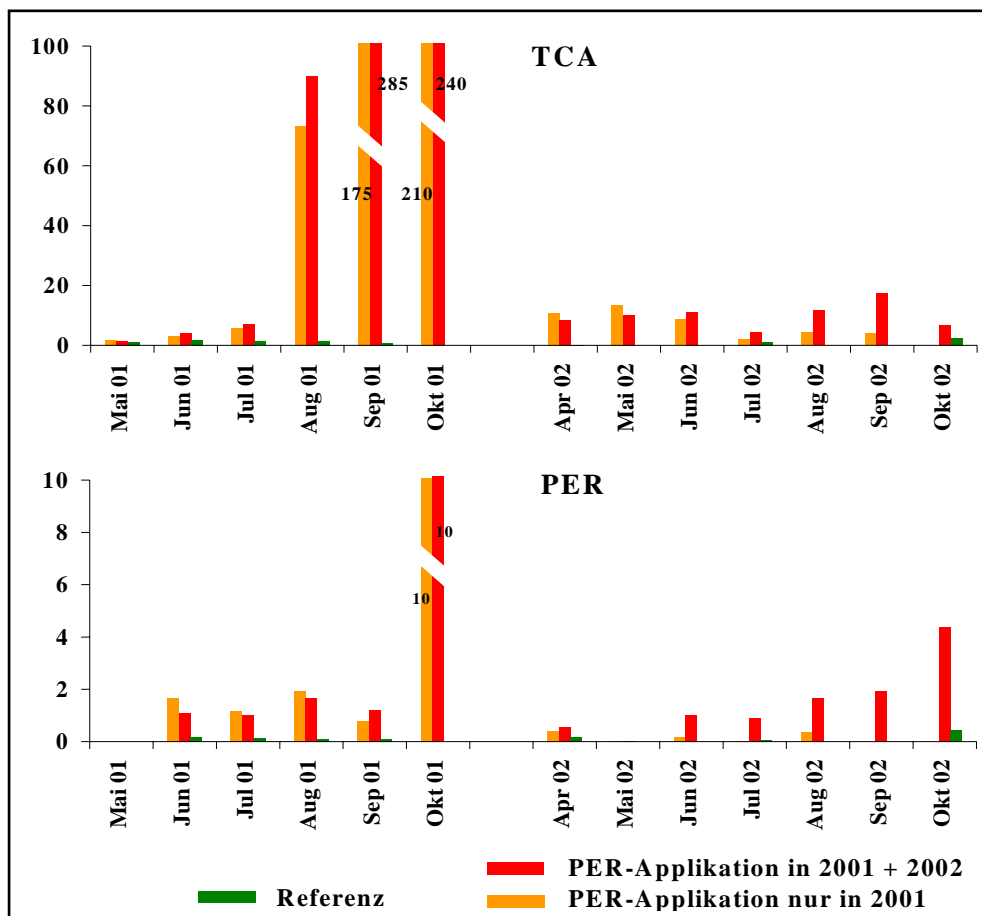


Tabelle 3.2.2-1: TCA/PER-Konzentrationen im Astmaterial von Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH) nach vorjähriger PER-Applikation über den Luftpfad. Holzjahrgänge 2000/2001 (in drei Gruppen – entsprechend Diagramm 3.2.2-1). Probenahmedatum 04.04.2002 – ca. 6 Wochen vor PER-Applikation in 2002. [$\mu\text{g}/\text{kg}$ ATG]

PER-Applikation	PER		TCA	
	Jahrgang 00	Jahrgang 01	Jahrgang 00	Jahrgang 01
2001 + 2002	1,5	1,7	36,8	22,0
nur 2001	1,4	1,1	33,4	21,0
Referenz	0,4	0,7	0,9	1,0

Bewertung und Diskussion

Das untersuchte Astmaterial der Birken, welche in 2001 den hohen PER-Luftkonzentrationen ausgesetzt waren, zeigt noch im April 2002, also ca. 6 Monate nach Ende 2001er der PER-Applikation, ein gegenüber den Referenzbirken deutlich erhöhtes TCA/PER-Niveau.

Dabei ist der 2000er Zweigjahrgang im Schnitt noch etwas stärker belastet als der 2001er Zweigjahrgang. Dementsprechend zeigen die an diesen Birkenzweigen im April 2002 neu heranwachsenden Birkenblätter ein gegenüber der Referenz deutlich erhöhtes TCA/PER-Konzentrationsniveau.

Bei den beiden Birkenpflanzen, welche nur in 2001 Teil der PER-Applikationsversuche waren, verringert sich der PER-Blattgehalt bis Mai 2002 auf das Niveau der Referenzen und steigt bis Ende der Untersuchungen erwartungsgemäß nicht wieder an. Die TCA-Werte dieser Birkenblätter zeigen erst ab Juni 2002 einen merklichen Rückgang und pendeln sich ab August 2002 auf dem Referenzniveau ein.

Die anderen beiden Birken, welche sowohl in 2001, als auch in 2002 Teil der PER-Applikationsversuche waren, zeigten im April 2002 erwartungsgemäß erhöhte PER- und TCA-Blattkonzentrationen, jedoch führten die auf diese Birken seit Mai 2002 erneut einwirkenden atmosphärischen PER-Mengen zu einem stetigen Anstieg der PER-Blattkonzentrationen – vergleichbar mit 2001. Die korrespondierenden TCA-Gehalte fielen nicht bis auf Referenzniveau ab, sondern bewegten sich auf einem konstant leicht erhöhten Niveau. Es ist daher davon auszugehen, dass die im April 2002 in den Birkenblättern detektierten PER/TCA-Gehalte aus den korrespondierenden Astholzanteilen stammen.

Im Gegensatz zu den in Kapitel 3.1.2 untersuchten Kiefernzweigen scheinen für die Birke leistungsfähigere Transportsysteme für TCA/PER aus der Blatt- in die Zweigmatrix zu existieren. Die Ursache hierfür ist sicherlich darin zu sehen, dass es sich bei den Birken um sommergrüne Pflanzen handelt, welche im Gegensatz zu den immergrünen Kiefern eine synchrone Seneszenz aufweisen. Hierbei werden vor der Abtrennung des Blattes wertvolle und noch brauchbare Bestandteile der Blattgewebszellen (z.B. Lipidanteile aus Chloroplasten und Zellwänden sowie langkettige Fettsäuren) mit Hilfe verschiedener Enzyme gelöst und zurück in den Rest der Pflanzen verlagert. Die treibende Kraft dieses Rücktransportes, bei dem der größte Teil der Zellkomponenten verflüssigt und in den Holzanteilen eingelagert wird, sind die mit der Blattalterung einsetzenden hormonellen Veränderungen.

Pflanzen mit synchroner Seneszenz (Birke) holen also die in den alternden Blättern vorhanden, noch nutzbaren Abbauprodukte vor der Abscission nahezu komplett in die Holzanteile

der Pflanze zurück, wo sie in den Speicherzellen des Stamm- und Astholzes gespeichert werden. Bei immergrünen Pflanzen (Kiefer) werden diese Substanzen im Rahmen der sequenziellen Seneszenz vorwiegend den jüngeren Nadeln zugeführt [u.a. SCHOPFER und BRENNICKE, 1999; LYR et al., 1992].

Die noch bis kurz vor der Abscission der Birkenblätter im Oktober 2001 nachgewiesenen sehr hohen TCA/PER-Gehalte wurden somit im Rahmen der beschriebenen Rücklagerungen mit in die Holzanteile der Birken transportiert, eingelagert und im darauf folgenden Frühjahr (2002) mit dem Saftstrom (Xylem) in die sich neu etablierenden Birkenblätter transportiert.

Auf diese Weise waren auch die im Folgejahr der PER-Applikation heranwachsenden Assimilationsorgane der phytotoxischen Substanz TCA ausgesetzt. Es muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei den im Frühjahr aus dem Astholz transportierten TCA-Anteilen eigentlich nicht um TCA, sondern vielmehr um vollständig dissoziiertes TCAA handelt. Der Eintragspfad der aus dem Holzanteil zurück in die Blätter gelagerten TCAA entspricht dabei eher einer TCAA-Applikation über dem Boden/Wurzel-Pfad. Dabei ist bisher nicht bekannt, inwieweit sich die in der Pflanzenmatrix aus PER gebildete TCA hinsichtlich ihrer Phytotoxizität von der über den Boden/Wurzel-Strom aufgenommenen TCAA unterscheidet.

3.2.3 Phytotoxische Effekte nach PER- Applikation über Luftpfad bei Birken

Auch für die Birken wurden, ähnlich wie für die Kiefern (Kapitel 5.6), mögliche phytotoxische Effekte der chronischen PER-Applikation untersucht, von denen hier eine Auswahl dargestellt werden soll. Beteiligte Personen und Arbeitsgruppen werden gegebenenfalls genannt.

Die Vitalität der Birken wurde über den gesamten Versuchszeitraum durch Detektion der Chlorophyll-a-Fluoreszenz eingeschätzt und u.a. hinsichtlich der Einflüsse der PER/TCA-Blattgehalte ausgewertet (Kapitel 3.2.3.2).

Anhand der ^{15}N -Inkorporation konnten Informationen zur metabolischen bzw. stofflichen Aktivität der Birkenpflanzen gewonnen werden (Kapitel 3.2.3.1).

3.2.3.1 Stickstoffmetabolismus / ^{15}N -Inkorporation

Die Intentionen, welche zur Untersuchung der ^{15}N -Inkorporation der Birkenblätter führten, sind bereits anhand der in Kapitel 3.1.6.2 behandelten Kiefernpflanzen dargelegt und gelten auch für die Untersuchungen zur phytotoxischen Relevanz von luftgetragendem PER bei Birken. Die Arbeiten wurden teilweise durch Mitarbeiter der Sektion Chemische Ökotoxikologie

am Umweltforschungszentrums Leipzig (UFZ) realisiert und sind u.a. bei SCHMIDT [2003] eingehender dargestellt.

Für den Zeitraum 15.08.2001–23.10.2001, also erst ca. 15 Wochen nach Beginn der PER-Applikation in 2001, wurde die ^{15}N -Inkorporation bei den Birkenblätter untersucht. Der Beginn dieser Untersuchungen fällt damit in den Zeitraum der in Kapitel 3.2.1 erläuterten Trockenperiode [LANGE et al., 2003; WEIBFLOG et al., 2003]

Die ^{15}N -Inkorporation der PER-begasten Birkenblätter stieg im Zeitraum 15.08.2001–23.10.2001 von ca. 110 % auf ca. 190 % an (jeweils bezogen auf die Referenz). Derselbe Zeitraum war von einem signifikanten Anstieg der TCA-Gehalte der PER begasten Birkenblätter gekennzeichnet [SCHMIDT, 2003].

Damit ergibt sich erwartungsgemäß auch für die Birken ein deutlicher Einfluss der detektierten TCA/PER-Blattkonzentrationen auf den pflanzlichen Stoff-/Energiehaushalt.

Es muss auch hier beachtet werden, dass die hinsichtlich der ^{15}N -Inkorporation beobachteten Effekte keine differenzierte Betrachtung der Einzeleinflüsse von TCA, PER bzw. der möglichen Abbauprodukte von PER und TCA auf den Stoff-/Energiehaushalt zulassen. Vielmehr handelt es sich um die Detektion des aus den Einzelwirkungen hervorgehenden Summeneffektes. Aufgrund der bekannten Wirkpotentiale der TCA/TCAA kann es jedoch als gesichert gelten, dass die in der Blattmatrix detektierten TCA-Gehalte die Hauptursache der gesteigerten ^{15}N -Inkorporation darstellen.

3.2.3.2 Chlorophyll-a-Fluoreszenz und pflanzliche Vitalität

Ebenso wie bei den Kiefern (Kapitel 5.6.8) waren auch die Untersuchungen zur Aufnahme und Anreicherung von luftgetragenerm Tetrachlorethen sowie der anschließenden Umsetzung zu TCA in Birkenblättern immer eng mit den Messungen der Chlorophyll-a-Fluoreszenzstrahlung der Birkenblätter verbunden.

Auch hier gewährleistete die Gleichzeitigkeit der chemischen und pflanzenphysiologischen Untersuchungen, an zum Teil identischen Pflanzenproben, eine differenzierte Einschätzung des von luftgetragenerm PER ausgehenden phytotoxischen Risikos. Die teilweise hochsignifikanten Beziehungen zwischen pflanzlichen PER/TCA-Gehalten und der aus der Chlorophyll-a-Fluoreszenzstrahlung ableitbaren pflanzlichen Vitalität der untersuchten Birken sind bei LANGE et al. [2003], WEIBFLOG et al. [2003] und LANGE [2005] beschrieben.

Die Untersuchungen zum phytotoxischen Risiko von PER und TCA auf Birke (*Betula pendula* ROTH) mittels Messung der Chlorophyll-a-Fluoreszenz sind u.a. Grundlage einer geplanten Dissertation [LANGE, 2005] und sollen an dieser Stelle nicht näher betrachtet werden.

3.2.4 Zusammenfassung Kapitel 3.2

Im Zuge der PER-Applikation über den Luftpfad bei Birken konnte sowohl in 2001 als auch in 2002 eine signifikante Anreicherung von PER in den Birkenblättern festgestellt werden, welche jedoch stark durch die klimatischen Bedingungen des Standortes und hier insbesondere durch die Umgebungstemperatur beeinflusst wurde. Während PER-Blattgehalte in den Sommermonaten im Mittel bei 1,2 [$\mu\text{g PER}$]/[kg BTG] lagen, führten die tieferen herbstlichen Umgebungstemperaturen in 2001 zu 11 bzw. in 2002 zu 6 [$\mu\text{g PER}$]/[kg BTG].

Der Anreicherungs pfad Ast/Luft incl. des anschließenden PER-Transportes vom Astanteil in die Blätter wurde nicht untersucht, ist aber sehr wahrscheinlich.

Im Jahr 2001 konnte während und nach temporärer Trockenheit (im August/2001) Anreicherung von TCA in den untersuchten, PER-begasten Birkenblättern festgestellt werden. Dabei stiegen detektierten die TCA-Blattgehalte im Oktober/2001 und September/2001 auf einen Höchstwert von ca. 220 [$\mu\text{g TCA}$]/[kg BTG].

In 2002 wurde die Ausbildung von Trockenperioden durch reichliche Bewässerung verhindert, woraufhin die TCA-Blattgehalte der PER-begasten Birkenpflanzen kaum anstiegen.

Es besteht daher ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Umsetzung von PER zu TCA bzw. der Anreicherung von TCA in der Blattmatrix und der pflanzlicher Vitalität bzw. dem Versorgungszustand der Pflanze – insbesondere dem Wasserhaushalt.

Trockenstress begünstigt einerseits die Umsetzung von PER zu TCA durch höhere pflanzliche ROS-Gehalte und unterdrückt gleichzeitig den TCA-Metabolismus der Birkenpflanzen.

Im Rahmen der Seneszenz und Abscission werden die in den Birkenblättern angereicherten TCA- und PER-Gehalte in die Holzanteile der Birken umgelagert und bei Neuaustrieb im folgenden Frühjahr wieder in die sich neu etablierenden Birkenblätter verbracht.

Die deutlich gesteigerte ^{15}N -Inkorporation, welche mit hohen PER/TCA-Blattgehalten korreliert, weist auf eine Beeinflussung der Stoff-/Energiehaushalte der PER-begasten Birken, wobei dieser Effekte vorwiegend der vielfältig wirkenden TCA zugeschrieben werden kann.

Die Entwicklung der pflanzenphysiologischen Vitalität der untersuchten Birkenpflanzen wurde während des gesamten Versuchszeitraumes durch Messung der Chlorophyll-a-Fluoreszenz-Strahlung der Birkenblätter eingeschätzt, wobei enge Korrelationen zwischen PER/TCA-Blattgehalten und der Vitalität der untersuchten Birkenblätter gefunden werden konnten.

3.3 TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefer an einem Waldstandort

Die Applikation von TCA bzw. TCAA über den Boden/Wurzel- Pfad ist bereits für die verschiedensten Pflanzenspezies untersucht worden, wobei meist die neutralen Salze der TCA zum Einsatz kamen. Neuerliche Arbeiten basieren jedoch oftmals auch auf der Anwendung der reinen Säureform (TCA). Diese Untersuchungen müssen hinsichtlich der Umweltrelevanz sehr kritisch betrachtet werden, da bei Konzentrationen oberhalb ca. 1 mg/l TCA (in Wasser gelöst) neben Effekten des Trichloracetates eine erhebliche Säurewirkung auftritt. Bei den in den Umweltkompartimenten detektierbaren, sehr viel geringeren TCA-Konzentrationen handelt es aber ausschließlich um vollständig dissoziierte TCA, also TCAA.

Generell ist von einer raschen Aufnahme des im Bodenwasser dissoziierten TCAA über die Wurzeln, anschließenden Verteilung mit dem Transpirationsstrom und Anreicherung in sämtlichen Pflanzenkompartimenten auszugehen. Je nach Spezies sind auch Umlagerungen zwischen den einzelnen Pflanzenteilen möglich (Kapitel 2.3).

Die Persistenz des über den Boden aufgenommenen TCAA in der Pflanze wird vorwiegend durch die Spezies, den Ernährungszustand und die vorherrschenden Witterungsbedingungen bestimmt. Dabei gestaltet es sich recht schwierig, die in der Pflanzenmatrix detektierten TCAA-Gehalte einer bestimmten Quelle zuzuordnen. So können die TCAA-Gehalte eines Nadeljahrganges sowohl die momentane Anwesenheit von TCAA im Boden widerspiegeln, aus welchem sie mit dem Transpirationsstrom aufgenommen werden, andererseits kann - bei Ausschluss des Bodens als aktuelle Quelle - die Umlagerung von TCAA aus anderen Pflanzenteilen (z.B. Spross, ältere Nadeln) auf eine zeitlich zurückliegende TCAA-Kontamination des Bodens oder der Atmosphäre hinweisen.

Der Austrag der TCAA aus den pflanzlichen Systemen ist auf verschiedene Weise möglich:

- metabolische Umsetzung
- chemisch / physikalischer Zerfall (z.B. zu CO₂ und Chloroform)
- Diffusion an die Nadeloberfläche (durch Transpiration) und anschließendes Ab-/Auswaschen durch nasse und feuchte Depositionen
- Austrag durch Abscission

Für Koniferennadeln in natürlicher Umwelt sind minimale TCAA- Halbwertszeiten von 5-10 Tagen bekannt. Pflanzenphysiologisch ungünstige Bedingungen, wie Trockenheit und Kälte, führen zu einem deutlich verlangsamten TCAA-Abbau, was wiederum auf einen aktiven pflanzlichen Metabolismus schließen lässt (vgl. Kapitel 1.2.2, 1.2.3).

Der Abbau der TCAA in der Bodenmatrix hängt im Wesentlichen von der Beschaffenheit des Bodenkörpers und den Witterungsbedingungen ab. Zudem spielt der Austrag durch Auswaschung in die unteren Bodenschichten und in das Grundwasser eine große Rolle (Kapitel 2.2). Parallel zur phytotoxischen Relevanz atmosphärischer PER-Konzentrationen (Kapitel 3.1) wurden auch Untersuchungen zur phytotoxischen Relevanz von über den Boden/Wurzel-Pfad applizierter TCAA bei Kiefernpflanzen durchgeführt.

Ziel dieser Experimente war es, konzentrationsabhängige phytotoxische Effekte von über den Boden/Wurzel-Pfad verabreichten TCAA-Mengen auf das pflanzliche System „Kiefer“ in dessen natürlicher Umwelt zu beschreiben. Insbesondere sollte der Einfluss verschiedener klimatischer Faktoren auf die An-/Abreicherung der TCAA in den Kiefernadeln und die resultierenden, möglichen phytotoxischen Effekte erfasst werden.

3.3.1 TCAA-Anreicherung in einjährigen Kiefernadeln in Abhängigkeit der TCAA-Applikationsmenge

Zur Verfolgung der An-/Abreicherung der TCAA in den Kiefernadeln wurde während der Vegetationsperioden der jeweils einjährige Nadeljahrgang zu anfangs wöchentlich, später mindestens monatlich beprobt. Die Beprobung der Kiefernpflanzen erfolgte an Nadelmaterial gleicher Insertionshöhe aus dem zweiten oder dritten Wirtel südlicher Richtung.

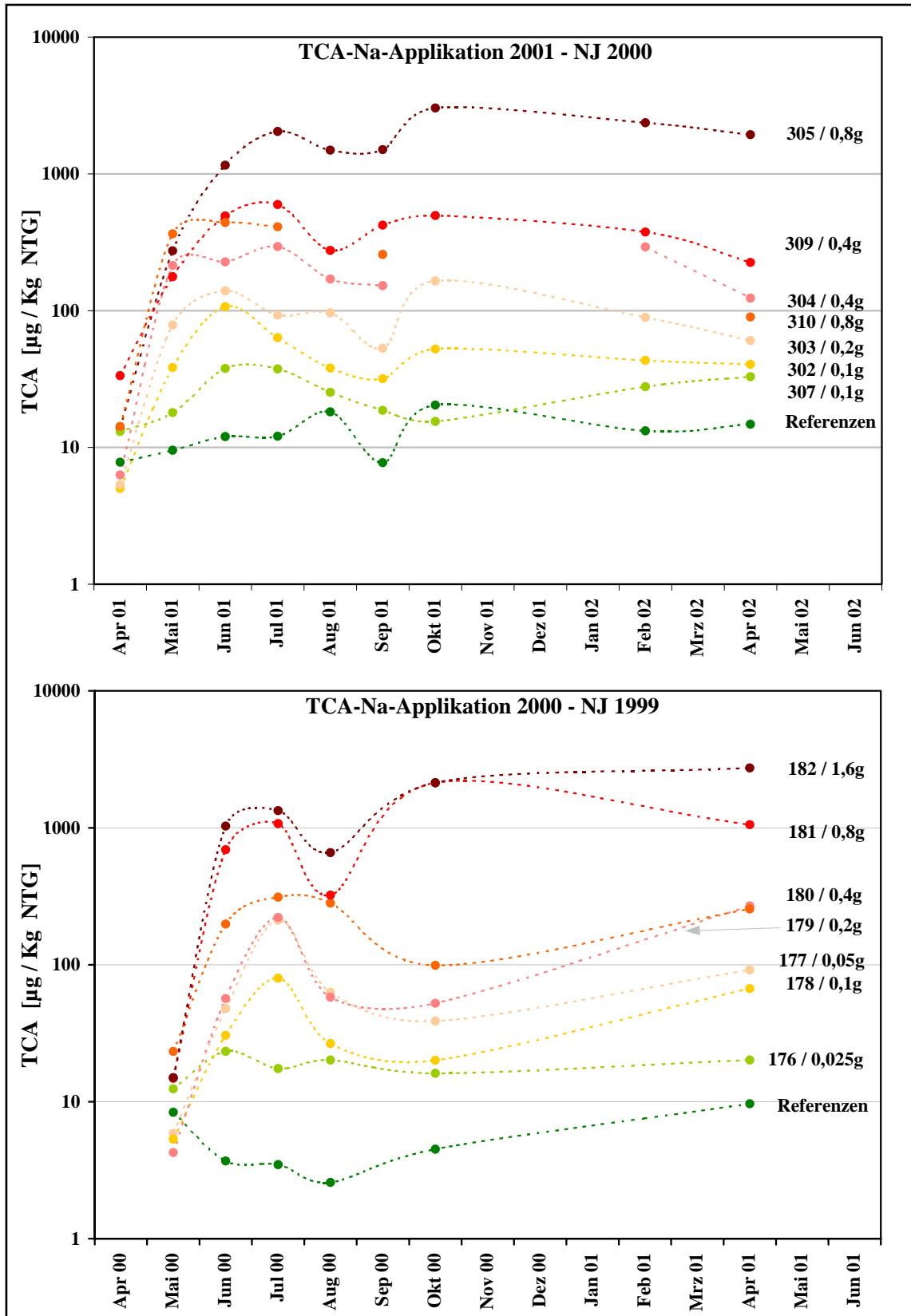
Für die 2000er und 2001er Versuche ist die Entwicklung der TCAA-Monatsmedianwerte der einjährigen Kiefernadeln in Diagramm 3.3.1-1 dargestellt, wobei einem Monatsmedian bis zu vier Einzelwochenwerte hinterliegen. Da es sich um ein sehr dynamisches Untersuchungssystem handelt, ist es nicht verwunderlich, dass die Proben zwischen den einzelnen Messterminen hohe Standardabweichungen aufweisen. Die Bildung von Medianen anstelle von Mittelwerten soll diesen Schwankungen Rechnung tragen. Zudem werden nicht einzelne Termine, sondern Zeitreihen betrachtet, was zu aussagefähigen Entwicklungstrends führt, bei denen auf die Darstellung der Standardabweichungen verzichtet werden kann.

Der große Konzentrationsbereich der detektierten TCAA-Gehalte macht eine logarithmische Darstellung notwendig, wobei sich die farbliche Markierung der TCAA-Kurven (von grün bis dunkelrot) nach der durchschnittlichen TCAA-Belastung der untersuchten Kiefernadeln richtet. Die Baumnummern mit ihren korrespondierenden TCAA-Applikationsmengen sind zugeordnet. Während der Wintermonate (Oktober/2000 - April/2001 bzw. Oktober/2001 - Februar/2002) erfolgte keine Beprobung der Versuchspflanzen. Die Verbindungen der einzelnen Messpunkte entsprechen daher nicht dem Verlauf der TCAA-Kurven über die Wintermonate.

Diagramm 3.3.1-1: Monatsmediane der TCAA-Konzentration in Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) nach einmaliger TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel- Pfad [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG].

Angabe der Baumbezeichnung und der singulären TCAA-Applikationsmenge [g].

Oben: TCAA-Applikation in 2001 (NJ 2000). Unten: TCAA-Applikation in 2000 (NJ 1999).



Erwartungsgemäß korrelieren die detektierten TCAA-Nadelkonzentrationen nur insofern mit den applizierten TCAA-Mengen, als dass hohe Applikationsmengen zu höheren Nadelkonzentrationen führen. Es ist jedoch nicht möglich, aus einer definierten Applikationsmenge auf eine pflanzliche Konzentration zu schließen.

Als Ursache hierfür kann vor allem die Individualität pflanzlicher Systeme gesehen werden. So wird die Anreicherung des über die Bodenoberfläche applizierten Na-TCAA bei den untersuchten etablierten Kiefern u.a. durch Bodenmatrix, Ausprägung der Wurzel, Wasserangebot, Witterung und pflanzliches Transpirationsverhalten beeinflusst.

Darüber hinaus können bei der beschriebenen Versuchsanlage mögliche Konkurrenz- und Verdrängungseffekte durch benachbarte Kiefernpflanzen nicht ausgeschlossen werden.

Wie erwartet, stiegen die TCAA-Gehalte der untersuchten, jeweils einjährigen Kiefernadeln in den ersten Wochen und Monaten nach Applikation rasch an. Dabei ist der Anstieg der Kurven trotz des in 2001 um einen Monat auf Mai zurückverlegten Versuchsbeginns bei vergleichbaren TCAA-Konzentrationen ähnlich rasant, was auf vergleichbare Transpirationsströme hinweist.

Sowohl in 2000 als auch in 2001 sind individuelle pflanzliche Unterschiede im An-/Abreicherungsverhalten sehr deutlich ausgeprägt, wobei die vorliegenden Daten keine differenzierte Betrachtung bezüglich Akkumulationsgeschwindigkeit, metabolischem Abbau und Umlagerung durch Stofftransport erlauben. Daher können die detektierten TCAA-Gehalte zunächst nur als Summe der Einzelvorgänge interpretiert werden. Eine der Realität recht nahe kommende Wichtung der Einzelparameter kann jedoch durch Kombination der TCAA-Kurven mit den erhobenen Wetterdaten des Standortes erfolgen.

Eine Gruppierung der Pflanzen bezüglich der TCAA-Belastung ist nur dann sinnvoll, wenn nicht nur die applizierten TCAA-Mengen, sondern auch die in der Pflanzenmatrix detektierten TCAA-Gehalte betrachtet werden. Dies kann beispielsweise anhand der aus den Monatsmedianwerten resultierenden mittleren TCAA-Konzentrationen des Untersuchungszeitraumes erfolgen. In Tabelle 3.3.1-1 sind die Versuchspflanzen nach steigender, mittlerer TCAA Belastung und die zugrundeliegenden TCAA-Applikationsmengen aufgeführt.

Tabelle 3.3.1-1: Mittlere jährliche TCAA-Konzentration in Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) nach einmaliger Applikation von TCAA-Na über den Boden/Wurzel- Pfad.

TCAA- Applikation 2000; Zeitraum Mai/00 – Apr/01				
Baumnummer	applizierte Menge TCAA [g]	Ø Monatsmediane	Minimum	Maximum
			[µg TCAA] / [kg NTG]	
183 (Ref.)	0	4	2	10
184 (Ref.)	0	5	3	10
176	0,025	19	12	23
178	0,1	29	5	80
177	0,05	55	6	212
179	0,2	57	4	269
180	0,4	227	23	312
181	0,8	873	15	2.129
182	1,6	1.183	15	2.736

TCAA- Applikation 2001; Zeitraum Apr/01 – Apr/02				
Baumnummer	applizierte Menge TCAA [g]	Ø Monatsmediane	Minimum	Maximum
			[µg TCAA] / [kg NTG]	
306 (Ref.)	0	11	8	27
301 (Ref.)	0	14	7	26
307	0,1	25	13	38
308	0,2	26	8	473
302	0,1	40	5	107
303	0,2	89	5	165
304	0,4	192	6	294
310	0,8	311	14	441
309	0,4	376	33	597
305	0,8	1.506	14	3.033

Die Hintergrundkonzentrationen für TCAA, repräsentiert durch die Referenzpflanzen der beiden Versuchszeiträume, zeigen geringfügige Unterschiede. Während für 2000 die durchschnittliche Hintergrundbelastung bei maximal 10 [µg TCAA]/[kg NTG] lag, stieg sie für 2001 auf maximal 26 [µg TCAA]/[kg NTG].

Der Anstieg ist vermutlich auf höhere atmosphärische Einträge von TCAA durch nasse und feuchte Depositionen zurückzuführen, welche direkt über die Nadeln oder indirekt über den Boden/Wurzel- Pfad in die Pflanze gelangten. Ebenso ist der Einfluss bodenbürtiger, natürlicher TCAA-Produktionen denkbar (vgl. Kapitel 1.2.2). Entsprechend Kapitel 3.1 und 3.5 muss aber auch der Eintrag atmosphärischer Präkursoren der TCA (z.B. PER, TRI) über den Luft/Nadel-Pfad und den Boden/Wurzel-Pfad in Erwägung gezogen werden.

Ferner wäre ein stark verringerter TCAA-Metabolismus der Kiefernpflanzen denkbar, jedoch ist dies angesichts der hohen TCAA- Abbauraten der Applikationskiefern unwahrscheinlich. Ebenso kann aufgrund der relativ großen räumlichen Distanz zwischen den einzelnen Kiefernpflanzen des 2001er Versuches eine Kontamination mit TCAA ausgeschlossen werden.

Bewertung und Diskussion

Der aus Diagramm 3.3.1-1 ersichtliche Anstieg der TCAA-Nadelkonzentrationen jeweils im Frühjahr und Sommer der Jahre 2000 und 2001 weist auf einen kräftigen Transpirationsstrom hin, dessen TCAA- Frachten nicht vom pflanzlichen Metabolismus bewältigt werden können. Die spätestens ab Juli nicht weiter ansteigenden Kurven zeigen eine baldige Erschöpfung der TCAA- Quelle im Boden an, da die Kurven bei Anwesenheit weiterer, größerer TCAA- Mengen im Boden bis Ende der Vegetationsperiode durchgängig ansteigen sollten.

Es ist davon auszugehen, dass sowohl der bodenseitige TCAA-Abbau, als auch die Verteilung der TCAA im Boden und deren Aufnahme in benachbarte Pflanzen zu der Verminderung der Bodengehalte führten.

Dem frühlommerlichen und sommerlichen Anstieg folgt eine zwei- bis dreimonatige Periode einer deutlichen Verringerung der pflanzlichen TCAA-Konzentrationen. Vermutlich ist der gegen Ende des Sommers noch sehr aktive pflanzliche Metabolismus in der Lage, größere Mengen an TCAA umzusetzen, als mit dem Transpirationsstrom nachgeführt werden. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, dass im Zuge der Assimilatspeicherung zum Ende der Vegetationsperioden Teile der TCAA aus den Nadeln in andere Pflanzenteile umgelagert werden, was auch zur Verringerung der TCAA-Nadelkonzentrationen beiträgt.

Das Ende der Vegetationsperioden geht einher mit einer Verringerung der Stoffwechselaktivitäten, wovon auch der Metabolismus der Kiefernpflanzen betroffen ist. Verringert sich dessen Aktivität soweit, dass die metabolischen Abbauraten den Frachten des Stoffstromes nicht mindestens entsprechen, steigen die TCAA- Nadelkonzentrationen trotz verringerter Source im Boden wieder an.

Während der Wintermonate ändern sich die TCAA-Gehalte der Nadeln erwartungsgemäß wenig. Einerseits unterdrücken tiefere Temperaturen den pflanzlichen Metabolismus, andererseits ist auch die pflanzliche Transpiration aufgrund des weniger aktiven Stoffwechsels und teilweise gefrorener Böden vermindert.

Die in Kapitel 2.2.1.1.3 beschriebene Wetterstation lieferte erst seit Dezember 2000 verwertbare Daten, sodass für den Zeitraum Mai 2000 bis November 2000 keine Wetterdaten für den Untersuchungsstandort verfügbar sind. Die Auswertung der 2000er und 2001er TCAA-Applikationsversuche hinsichtlich der Witterungsbedingungen ist deshalb ab Frühjahr 2001 möglich.

Im Vergleich zeigen die Versuchspflanzen der beiden Versuchsperioden im jeweils ersten Frühjahr nach der Applikation ein deutlich unterschiedliches Anreicherungsverhalten. Während die Pflanzen des 2000er Versuches im Mai 2001 generell höhere TCAA-Werte aufweisen als im Herbst des Vorjahres, verringerten sich die TCAA-Gehalte aller 2001er Versuchspflanzen im Mai 2002; verglichen mit dem Herbst des Vorjahres.

Bei Unterstellung gleicher Bodenbeschaffenheit der Versuche in 2000 und 2001 müsste sich die TCAA bei ähnlichen Witterungsbedingungen in gleicher Weise abgebaut haben, wobei der Literatur zu entnehmen ist, dass der erschöpfende Abbau von bodenbürtiger TCAA je nach Bodenbeschaffenheit und Witterung wenige Wochen bis hin zu einigen Monaten in Anspruch nehmen kann (vgl. Kapitel 1.2.2 und 1.2.3).

Der unterschiedliche Verlauf der TCAA-Kurven zu Beginn der Jahre 2001 und 2002 weist darauf hin, dass die bodenbürtigen TCAA-Anteile im 2000er Versuch nicht quantitativ abgebaut bzw. ausgetragen wurden, während dies im 2001er Versuch bis zum Frühjahr 2002 nahezu vollständig geschah.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind hierfür bei den ansonsten sehr ähnlichen Versuchsbedingungen die unterschiedlichen Witterungsverhältnisse verantwortlich.

Aufgrund eines technischen Defektes der Wetterstation liegen für einige Abschnitte des interessierenden Zeitraumes keine Wetterdaten vor, sodass die Bewertung des Einflusses klimatischer Faktoren hinsichtlich des An-/Abreicherungsverhalten nur verkürzt erfolgen kann.

In Diagramm 3.3.1-2 sind die verfügbaren Daten zu Lufttemperatur, Niederschlag und relativer Luftfeuchte für die Zeiträume Januar/2001 - April/2001 und Januar/2002 - April/2002 zusammengestellt.

Erhöhte Temperaturen können auch während der Wintermonate unter der Bedingung ungefrorener Böden zu verstärkten pflanzlichen Transpirationsströmen führen, mit welchen dann auch TCAA aus dem Boden in die oberen Pflanzenteile transportiert werden kann. Gleichzeitig sind jedoch Stoffwechsel und Metabolismus außerhalb der Vegetationsperioden unter anderem aufgrund der tiefen Temperaturen nur wenig aktiv, sodass der metabolische Abbau der aufgenommenen TCAA nicht oder nur stark verringert stattfindet.

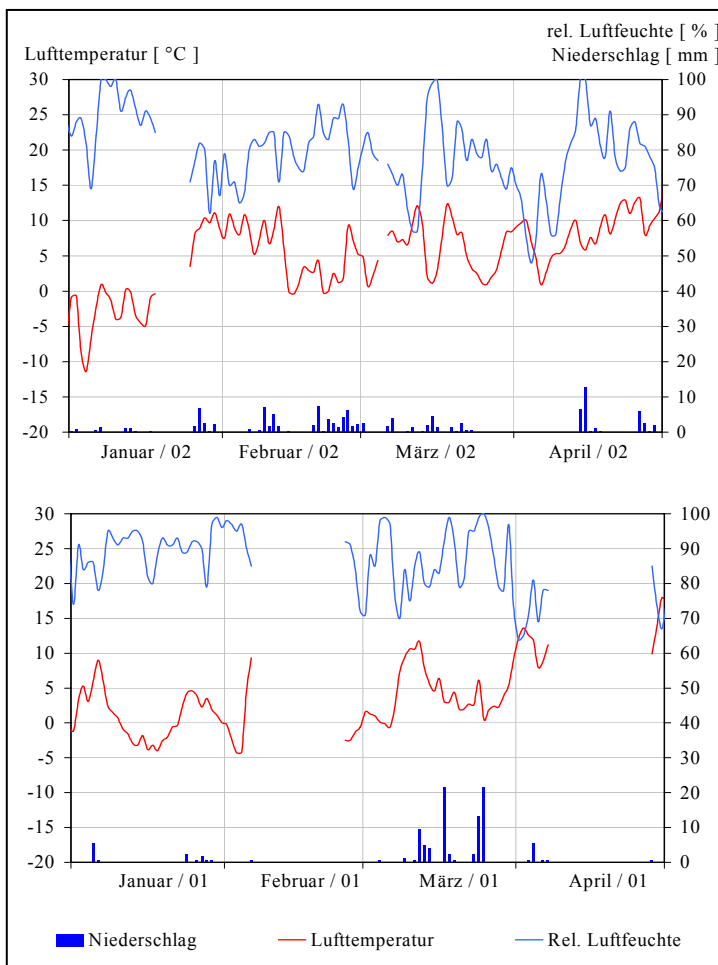
Kurzfristige, starke Temperaturschwankungen können so außerhalb der Vegetationsperioden zu einer verstärkten Anreicherung der TCAA in der Pflanzenmatrix führen. Dahingegen steigt die Stoffwechselaktivität bei lang anhaltendem milden Klima (z.B. oberhalb 10-15 °C) langsam, wodurch auch der pflanzliche Metabolismus wieder an Kraft gewinnt. Insbesondere können daher kurzfristige Temperatursprünge von einigen Minus- auf hohe Plusgrade für die winterlichen TCAA-Anstiege verantwortlich gemacht werden.

Das Frühjahr 2001 zeigte sich etwas trockener als das des Jahres 2002.

Möglicherweise führte dies auch dazu, dass TCAA in 2002 verstärkt aus der Bodenmatrix ausgewaschen wurde und somit auch keine Reste der Applikation aus 2001 mehr pflanzenverfügbar waren.

Für die Lufttemperatur können ebenfalls deutliche Unterschiede gefunden werden. Nach einem anfangs sehr kalten Januar/2002 steigen die Temperaturen bis Februar 2002 langsam an und pendeln bis Mitte April/2002 im Wesentlichen zwischen 0 °C und 10 °C.

Diagramm 3.3.1-2: Klimatische Bedingungen am Untersuchungsstandort für die Zeiträume Januar – April der Jahre 2001 und 2002



Sehr kurzfristige und hohe Temperatursprünge findet man dahingegen im Frühjahr 2001. Beispielsweise stieg die Lufttemperatur um den 05.02.2001 von –4°C innerhalb von 3 Tagen auf nahezu 10 °C an. Ein ähnliches Szenario findet sich in den Zeiträumen 05.03.-12.03.2001 und 26.03.-02.04.2001. In wenigen Tagen war hier jeweils eine Temperaturänderung von mehr als 10 °C ausgehend von weniger oder nahe 0 °C zu verzeichnen.

Sehr kurzfristige und hohe Temperatursprünge findet man dahingegen im Frühjahr 2001.

Beispielsweise stieg die Lufttemperatur um den 05.02.2001 von –4°C innerhalb von 3 Tagen auf nahezu 10 °C an. Ein ähnliches Szenario findet sich in den Zeiträumen 05.03.-12.03.2001 und 26.03.-02.04.2001. In wenigen Tagen war hier jeweils eine Temperaturänderung von mehr als 10 °C ausgehend von weniger oder nahe 0 °C zu verzeichnen.

Somit könnte ein Grund für die im April/2001 erhöhten TCAA-Gehalte der 2000er Versuchspflanzen in den pflanzenphysiologisch ungünstigeren Witterungsbedingungen zu sehen sein. Kurzfristige Temperaturänderungen bewirkten hier die Anreicherung zusätzlicher TCAA-Frachten aus der Bodenmatrix oder dem Holzanteil der Kiefernpflanzen, während der pflanzliche Metabolismus noch nicht in der Lage war, diese Frachten effektiv umzusetzen.

Die pflanzliche Transpiration kann, abgesehen von hohen Temperaturen der Umgebungsluft, auch durch starke Winde und direkte Sonneneinstrahlung ansteigen. Fallen diese Witterungsereignisse zeitlich mit Bodenfrösten zusammen, kann es zur Ausbildung der Frosttrocknis

kommen. Der hierbei durch Föhn, trockene Winde oder starke Strahlung hervorgerufene Anstieg der pflanzlichen Transpirationsraten kann nicht durch Nachführung von Flüssigkeit aus dem gefrorenen Boden ausgeglichen werden, sodass die betroffenen Nadeln/Blätter ganz oder teilweise vertrocknen.

Kiefern können dank ihrer xeromorphen Eigenschaften selbst bei sehr hohen Umgebungstemperaturen oder anhaltender Trockenheit überleben, indem sie ihren Transpirationsstrom stark einschränken. Eine Störung der Regelmechanismen, z.B. durch Schadstoffe, geht immer einher mit einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber Trockenheit.

3.3.2 Entwicklung der TCAA-Nadelkonzentration verschiedener Nadeljahrgänge über mehrere Vegetationsperioden

In Fortführung der Untersuchungen der 2000er TCAA-Applikation wurden die TCAA-Gehalte der Nadeljahrgänge der Folgejahre 2000 und 2001 mindestens jährlich beprobt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Diagramm 3.3.2-1 zusammengestellt.

Es wird deutlich, dass auch der NJ 2000, welcher sich im Jahr 2000 neu etablierte, erwartungsgemäß recht hohen TCAA-Gehalten ausgesetzt war. Diese Gehalte liegen jedoch generell weit unter denen des 1999er Jahrganges.

Die Entwicklung des 2000er Nadeljahrganges begann erst im Mai/2000, also etwa zeitgleich mit dem Start der TCAA-Applikation in 2000. Da sich neue Nadeljahrgänge nur langsam entwickeln und bezüglich der Gesamtnadeloberfläche zunächst nur einen sehr geringen Anteil am Transpirationsstrom innehaben, wurde der Hauptteil der TCAA-Frachten zunächst nur in den etablierten Nadeljahrgängen angereichert.

Gegen Ende des Sommers steigt der Anteil der neuen Nadeljahrgänge an der Gesamtphytomasse des Baumes und somit auch der Anteil am Transpirationsstrom. Jedoch dürfte zum Zeitpunkt, da alte und neue Nadeljahrgänge den Transpirationsstrom gleichberechtigt nutzten, der größte Teil der TCAA bereits aus der Bodenmatrix verschwunden sein.

Eine weitere TCAA-Quelle für die junge Nadeln stellen Umlagerungen aus alten Nadeljahrgängen und aus Holzanteilen des Baumes dar, jedoch ist nicht bekannt, wie stark solche Umlagerungen ausgeprägt sind und inwieweit der Metabolismus junger Nadeln mit dem älterer Nadeljahrgänge vergleichbar ist.

Aus den TCAA-Werten des NJ 2001 aus Februar/2002 könnte der Schluss gezogen werden, dass eine Umlagerungen aus alten in neue Nadeln nicht existiert. Denn selbst der höchstbelastete Baum 182 zeigt in seinem NJ 2001 keine signifikant erhöhten TCAA-Gehalte mehr.

Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die 2001er Nadeln zum Zeitpunkt der Untersuchungen bereits seit einer Vegetationsperiode existieren und sich deren Metabolismus vollständig ausgebildet hat. Somit wären geringe TCAA-Frachten aus anderen Baumteilen (Holz, ältere Nadeln) rasch und effektiv metabolisiert worden.

Der NJ 2000 des Baumes 182 verringerte seine TCAA-Gehalte in Zeitraum April/2001 bis Febr/2002 von 3000 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG] auf 1400 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG]. Für die Vegetationsperiode 2001 (April-Oktober) entspräche das einer durchschnittlichen monatlichen Abbaurate von etwa 200 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG].

Das heißt, falls Umlagerungen zwischen einzelnen Jahrgängen existierten – wovon ausgegangen werden kann- waren die metabolischen Abbauraten in den Empfängernadeln größer als die entsprechenden Einträge aus den Holzanteilen.

Anhand der Ergebnisse in Diagramm 3.3.1-1 kann nicht eindeutig festgestellt werden, ab welchem Zeitpunkt die Bodenmatrix der untersuchten Kiefernpflanzen als frei von Resten der TCAA-Applikation im Mai/2000 gelten kann. Somit sind auch keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Persistenz der TCAA in der Bodenmatrix möglich.

Es kann jedoch die Abwesenheit von TCAA-Konzentrationen, welche einer Applikationsmenge von mehr als 0,05g TCAA entsprechen, ab spätestens Mai/2001 nachgewiesen werden. Der NJ 2001 etablierte sich seit Mai/2001. Wären also nach Mai/2001 noch erhöhte TCAAMengen im Boden vorhanden gewesen, hätten diese, unter der Voraussetzung ähnlicher An-/Abreicherungsbedingungen in 2000 und 2001, auch im NJ 2001 nachweisbar ein müssen.

Die bodenbürtigen TCA-Reste der 2000er TCAA-Applikation wären also von den in 2001 frisch heranwachsenden Nadel in analoger Weise aufgenommen worden wie dies für die in 2000 herangewachsenen Nadeln nachgewiesen ist.

3.3.3 phytotoxische Effekte nach TCAA-Applikation in 2000

Neben der Untersuchung der An-/Abreicherung der TCAA in den Kiefernadeln stand die Detektion möglicher phytotoxischer Effekte im Vordergrund.

Die Ergebnisse der parallel zu den chemisch-analytischen Untersuchungen aufgenommenen Entwicklung der Chlorophyll-a-Fluoreszenz sind bei LANGE [2005] veröffentlicht.

Der Ernährungszustand der Kiefernpflanzen wurde anhand einiger Spuren- und Nährelemente eingeschätzt und darüber hinaus die jährlichen Zuwachsraten der Kiefern bestimmt.

Während der gesamten ersten Vegetationsperiode des 2000er Versuches waren keine visuellen Schäden an den untersuchten Kiefernpflanzen feststellbar. Im Frühjahr 2001 jedoch wurden - erstmals am 22.04.2001 - deutliche Schädigungen vor allem bei den Kiefernadeln der Applikationsstufen 0,4 g, 0,8 g und 1,6 g TCAA festgestellt. Die beobachtete Braunfärbung der Nadeln des 1999er und 2000er Nadeljahrganges ging dabei zunächst von den Nadelspitzen aus und reichte nach einigen Wochen vor allem bei den Nadeln des NJ 1999 teilweise bis an die Nadelbasis heran (Abbildung 3.3.3-1).

Abbildung 3.3.3-1: Schadbild Baum 182 (*Pinus sylvestris* L.) ca. 11 Monate nach TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel-Pfad (1,6 g TCA-Na) im Mai/2000. Stand 26.04.2001



Die Schädigungen waren insgesamt bei Baum 182 (1,6 g TCAA) am größten; entsprechend der jeweils applizierten TCAA-Mengen gefolgt durch die Bäume 181, 180 und 179. Bei den Bäumen 176 - 178 und bei den Referenzen (183, 184) waren keine visuellen Schädigungen feststellbar. Mit sinkender Insertionshöhe verringerte sich die Zahl der betroffenen Nadeln pro Jahrgang und das Ausmaß der Schädigung pro Nadel.

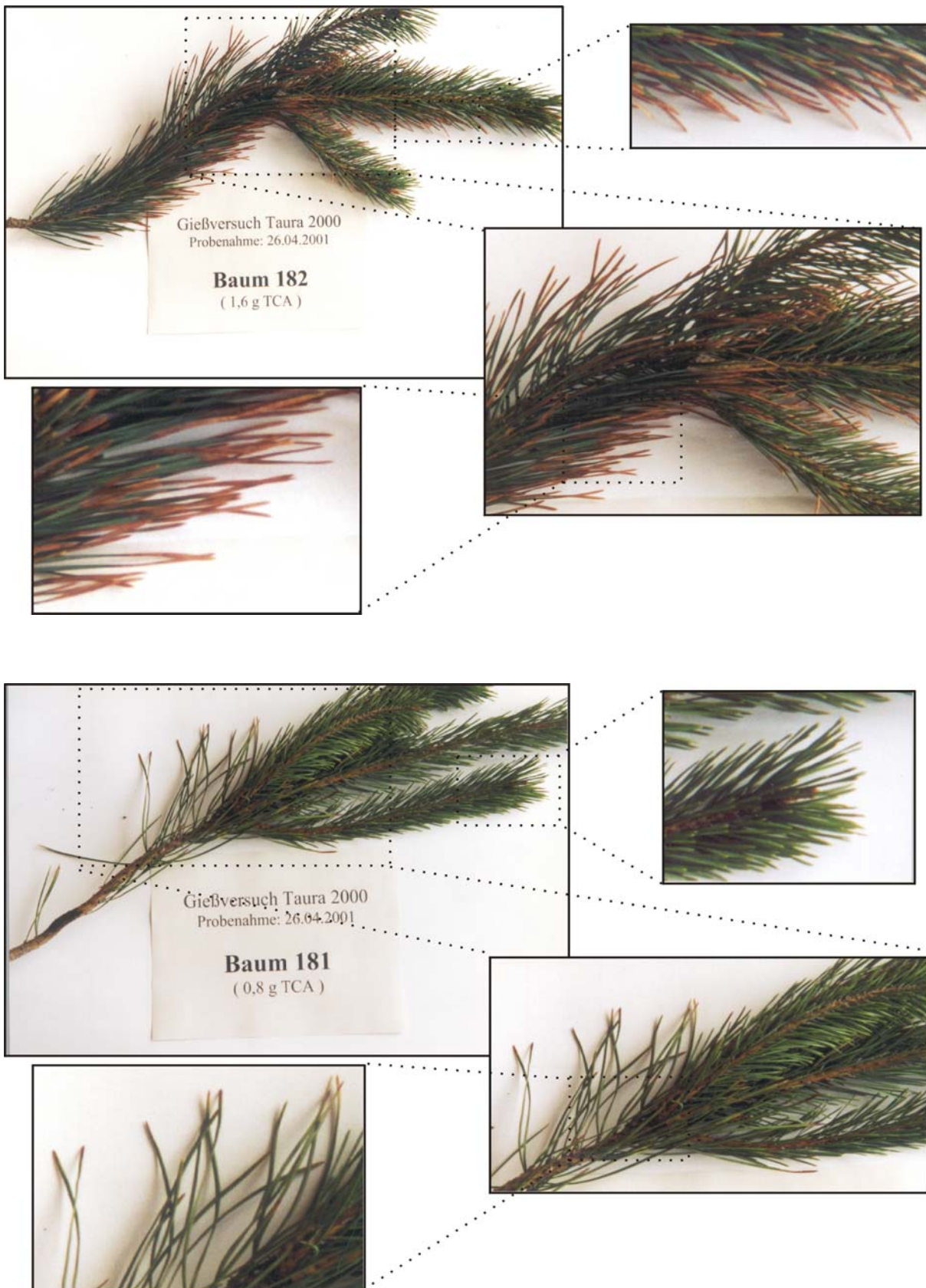
Bei Baum 182 und Baum 181 waren nahezu alle Nadeln sämtlicher Jahrgänge des 1. bis 3. Wirtels von mindestens teilweiser Verfärbung betroffen.

Bei den Bäumen 182 und 181 wurde ein Großteil der betroffenen Nadeln der NJ 1999 und 2000 bis Ende des Jahres 2001 abgeworfen (geschüttet). Weit weniger drastische Ausmaße nahmen die Nadelver-

luste dieser Jahrgänge bei den weniger stark geschädigten Kiefern 180 und 179 an. Hier verblieben die meist nur an den Nadelspitzen verfärbten Nadeln überwiegend am Baum. Der Grad der Schädigung korrelierte also deutlich mit der TCAA- Belastung der Nadeln. Diese Korrelation lässt sich auch auf die Nadeln unterschiedlicher Jahrgänge eines Baumes anwenden. Wie bereits dargestellt, weisen die generell weniger stark geschädigten Nadeln des NJ 2000 im Vergleich zum NJ 1999 auch deutlich geringere TCAA-Gehalte auf (Diagramm 3.1.1-1 und Tabelle 3.3.3-1).

Die Abbildung 3.3.3-2 zeigt repräsentative Aufnahmen einzelner Zweige und Nadeln ausgewählter Pflanzen des 2000er TCAA-Applikationsversuches (182, 181, 180, 179, 176, 184). Sowohl Baumnummern als auch die im Mai/2000 applizierten TCAA- Mengen sind angegeben. Die korrespondierenden TCAA-Gehalte der Nadeln können Tabelle 3.3.3-1 entnommen werden. Dargestellt sind jeweils der NJ 1999 und der NJ 2000 zum Zeitpunkt 26.04.2001, also ca. 11 Monate nach Start der einmaligen TCAA-Applikation.

Abbildung 3.3.3-2: Schadbilder bei Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) der NJ 1999 und NJ 2000 nach einmaliger Applikation unterschiedlicher TCA-Na-Mengen über Boden/Wurzel-Pfad im Mai/2000. Dargestellt für die Bäume 182, 181, 180, 179, 176 und 184. Stand 26.04.2001 [vgl. und Tabelle 3.3.1-1)



Fortsetzung Abbildung 3.3.3-2:



Fortsetzung Abbildung 3.3.3-2:



Tabelle 3.3.3-1: TCAA-Konzentration in Kiefernnadeln (*Pinus sylvestris* L.) der NJ 1999 und NJ 2000 nach TCAA-Applikation über den Boden/Wurzel-Pfad im Mai 2000. Stand 26.04.2001

TCAA appliziert [g]	Baumnummer	Nadeljahrgang	
		1999	2000
0	Referenz	10	8
0,025g	176	20	6
0,05g	177	92	15
0,1g	178	67	15
0,2g	179	269	55
0,4g	180	255	81
0,8g	181	1054	416
1,6g	182	3864	3018

Sowohl Schadbild als auch Schadumstände (Witterung) weisen deutlich auf Frostrocknis als Schadauslöser hin. Vermutlich haben die kurzfristigen, kräftigen Temperaturschwankungen zu Beginn des Jahres 2001 vor allem bei den Bäumen 181 und 182 zu einem verstärkten Wasserverlust geführt, welcher nicht durch den Transpirationsstrom ausgeglichen werden konnte. Der große Verlust an Feuchtigkeit hat dann, beginnend an den Nadelspitzen, zum Absterben der betroffenen Kiefernnadeln geführt. Der genaue Zeitpunkt des Beginns der Schädigung kann im Nachhinein nicht mehr nachvollzogen werden.

Als Schadensursache können zweifelsfrei die zum Teil ausgesprochen hohen TCAA-Konzentrationen der Kiefernnadeln identifiziert werden. Jedoch gestaltet sich die Definition eines Wirkungsmechanismus recht schwierig.

Das vielfältige Wirkungsgeschehen des TCAA in der Pflanzenmatrix (Kapitel 2.2, 2.3) kann sich unter anderem in verstärkter Transpiration und/oder verringerte Frosthärte manifestieren. Um der durch starken Wasserverlust bei gleichzeitigem Bodenfrost entstehenden Frostrocknis zu begegnen, werden die Stomata bei wintergrünen Pflanzen geschlossen, so dass die Wasserabgabe vorwiegend nur noch durch kutikuläre Transpiration erfolgt.

Jedoch sind die kutikulären Wachse ständig den verschiedensten chemischen, physikalischen und klimatischen Einflüssen ausgesetzt. Ihrer fortschreitenden Verwitterung wirkt die Pflanze durch permanente Neubildung der Wachskomponenten entgegen. Diese werden in der Nadelmatrix synthetisiert, diffundieren danach an die Nadeloberfläche, kristallisieren aus und erneuern so die erodierten Wachsschichten [CHAMBERS et al., 1976].

Werden die Synthese der Wachskomponenten oder die Wachsschichten selbst durch biotische oder abiotische Einflüsse geschädigt, folgen zwangsläufig qualitative und/oder quantitative

Veränderungen der kutikulären Wachsschichten, was auch Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Wachse (Lipophilie) und des Transpirationsverhaltens nach sich zieht.

Es ist aufgrund der aus der Literatur bekannten Wirkungspotentiale der TCAA davon auszugehen, dass die hohen pflanzlichen TCAA-Konzentrationen primär den Photosyntheseapparat und den Stoffwechsel beeinflussen. Der zwangsläufig in Mitleidenschaft gezogene pflanzliche Energiehaushalt dürfte sich dann auch auf energieintensive Stoffwechselprozesse wie z.B. Lipidsynthesen negativ niedergeschlagen haben, was sich schlussendlich auf strukturelle und funktionelle Eigenschaften der epikutikulären Wachsschichten und der Stomata auswirkt.

Ein anderes Problem stellen tiefe winterliche Temperaturen dar, welche die wässrige Pflanzenmatrix schnell angreifen würden, wären die wintergrünen Pflanzen nicht in Abhängigkeit von Spezies und Witterung gegen Ende der Vegetationsperiode zur Ausbildung einer gewissen Frosthärte befähigt. Dieser Prozess ist u.a. begleitet von Veränderungen der Thylakoidlipide und einer Erhöhung der löslichen Zucker und Proteine. Um der verstärkten Anfälligkeit gegen Angriffe oxidativer Spezies auf die im Winter erhöhte Zahl pflanzlicher, ungesättigter Verbindungen zu begegnen, werden die antioxidativen Systeme (z.B. SOD, GSH) gestärkt.

Prolin und Kalium kommen eine besondere Rolle als pflanzliches Frostschutzmittel zu.

Wie aus Diagramm 3.3.1-1 entnommen werden kann, weisen die am stärksten geschädigten Bäume 182 und 181 im Oktober/2000, also gegen Ende der Vegetationsperiode, die mit Abstand höchsten TCAA-Nadelkonzentrationen des Untersuchungszeitraumes auf, während die weniger stark geschädigten Bäume 180 und 179 einen Abfall der TCAA-Gehalte im Oktober/2000 zeigen. Damit wäre eine Korrelation zwischen pflanzlichen TCAA-Gehalte und durch Stoffwechselstörungen verringerter Frosthärte gegeben.

Die beobachteten Schäden können aber ebenso auf die direkte Beeinflussung von Wachsschichten und Stomata der Kiefernadeln durch Trichloracetat zurückzuführen sein.

Vergleicht man die am 26.04.2001 aufgenommenen Schadbilder (Abbildung 3.3.3-2) mit den zugehörigen TCAA-Nadelkonzentrationen (Tabelle 3.3.3-1), kann ein deutlicher Zusammenhang zwischen Konzentration und Wirkung festgestellt werden. Dabei erstreckt sich diese direkte Korrelation nicht nur auf den Vergleich gleichaltriger Nadeln unterschiedlicher Bäume, sondern ebenso auf verschieden alte Nadeln eines Baumes.

Anhand der Bäume 180 und 179 werden die baumspezifischen Unterschiede hinsichtlich der möglichen Wirkungspotentiale der TCAA sichtbar. Beide Pflanzen zeigen trotz unterschiedli-

cher Applikationsmengen (0,4 g bzw. 0,2 g) nahezu gleiche pflanzliche TCAA-Gehalte, was vermutlich auf eine unterdurchschnittliche Anreicherung des Baumes 180 zurückzuführen ist. Die zugehörigen Schadbilder zeigen jedoch für Baum 179 (269 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG]) eine deutlichere Verfärbung des NJ 1999 als für Baum 180 (255 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG]).

Für die zugehörigen 2000er Nadeln beider Bäume konnten keine signifikanten Schäden beobachtet werden.

Die differierenden Schadbilder der Bäume 179 und 180, bei nahezu identischer TCAA- Belastung der NJ 1999, können einerseits auf eine in Stoffwechselunterschieden begründete unterschiedliche Frosthärte zurückzuführen sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass mikroklimatische Unterschiede der beiden Standorte im Bestand zu geringfügigen Änderungen in Bestrahlung, Winddruck und/oder Lufttemperatur geführt haben. Dies dürfte die Ausprägung des der Schädigung zugrundeliegenden Witterungsszenarios beeinflusst haben.

Ebenso sind Einflüsse durch geringfügige Unterschiede in der Nährstoffversorgung und mögliche biotische Kostressoren nicht völlig auszuschließen.

Seit der erstmaligen Beobachtung der TCAA- induzierten Schäden an den untersuchten Kiefern-pflanzen wurden in jährlichen Abständen die TCAA-Gehalte der noch verbliebenen Nadeljahrgänge ermittelt. Während der sich im Jahr der TCAA- Applikation entwickelnde 2000er Nadeljahrgang teilweise noch bis zum Frühjahr 2002 deutliche Belastungen aufwies (Baum 182), konnten in den Nadeln des NJ 2001 im Februar 2002 generell keine signifikanten Erhöhungen der TCAA-Gehalte mehr gefunden werden.

In den Folgejahren war - trotz der teilweise noch deutlich erhöhten TCAA- Nadelwerte - bei keiner der 2000er Versuchspflanzen, weder an den Nadeln des 2000er noch des 2001er Nadeljahrganges, eine Wiederholung des beschriebenen Schadbildes feststellbar.

Es liegt deshalb der Schluss nahe, dass die beobachteten Schäden an den Bäumen des 2000er Versuches im ersten Jahr nach TCAA- Applikation zwar ursächlich auf die hohen Nadelkonzentrationen zurückzuführen sind, aber erst durch die Einwirkung spezieller Witterungsbedingungen ausgelöst wurden.

Die Untersuchungen der Spuren- und Nährelemente erbrachten für den 2000er TCAA- Applikationsversuch bisher keine signifikanten Unterschiede zwischen Referenzkiefern und den Applikationskiefern. Daher wird auf die Darstellung der Nadelelementgehalte verzichtet. Die Ergebnisse der Chlorophyll-a-Fluoreszenz-Untersuchungen an den untersuchten Kiefern-pflanzen des Gießversuches 2000 sind Gegenstand der Arbeiten bei LANGE [2005].

3.3.4 phytotoxische Effekte nach TCAA-Applikation in 2001

In 2001 wurde wie bereits erwähnt der 2000er TCAA-Applikationsversuch mit leicht veränderten TCAA-Mengen wiederholt. Im Unterschied zu 2000 wurden jeweils 2 Kiefernpflanzen identischen TCAA-Konzentrationen ausgesetzt. Um den Umfang der Arbeiten zu begrenzen, musste dafür der überstrichene Konzentrationsbereich verringert werden.

Der Vergleich der resultierenden jahreszeitlichen TCAA-Dynamik der untersuchten Kiefernadeln der beiden TCAA-Applikationsversuche (2000; 2001) ist in Kapitel 3.3.1 vollzogen.

Hinsichtlich der TCAA-Anreicherung verhalten sich die TCAA-Kurven beider Gießversuche (2000 und 2001) bis Ende der jeweiligen Vegetationsperioden sehr ähnlich. Jedoch konnte bei den Nadeln des 2001er Versuches im Frühjahr 2002 kein weiterer Anstieg der TCAA festgestellt werden, vielmehr verringerten sich die TCAA-Nadelgehalte deutlich.

Obwohl die Maximal- und Durchschnittsbelastungen der beiden Versuche durchaus vergleichbar sind (Tabelle 3.3.1-1), konnten an den 2001er Versuchspflanzen weder in 2001 noch in 2002 sichtbare Schäden festgestellt werden. Derartige Schäden konnte bei den Pflanzen des 2000er Versuches, trotz hoher TCAA-Folgebelastung, nicht beobachtet werden.

Der Vergleich der Wetterdaten für die Frühjahre 2001 und 2002 (Diagramm 3.3.1-2) legt den Schluss nahe, dass mildere klimatische Bedingungen im Frühjahr 2002 eine Ausbildung sichtbarer Nadelschäden wie im Frühjahr 2001 verhindert haben.

Da in 2001 im Gegensatz zu 2000 jeweils zwei Kiefernpflanzen identischen TCAA-Mengen ausgesetzt waren, lassen sich anhand dieses Versuches die baumspezifischen Unterschiede im Anreicherungsverhalten noch besser verdeutlichen, als bei den Untersuchungen des Jahres 2000. Tabelle 3.3.4-1 stellt die individuellen Unterschiede des Anreicherungsverhaltens bezüglich der jeweiligen TCAA-Applikationsstufe heraus.

Tabelle 3.3.4-1: Individuenabhängige Unterschiede des TCAA-Anreicherungsverhalten in Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) des NJ 2000 nach TCAA-Applikation über Boden/Wurzel- Pfad im Mai 2000.

TCAA-Applikation in 2001; Zeitraum April/2001 – April/2002				
TCAA appliziert	Baumnummer	Ø Monatsmediane	Minimum	Maximum
[g]		[µg TCA] / [kg NTG]		
0	301 (Ref.)	14	7	26
0	306 (Ref.)	11	8	27
0,1	302	40	5	107
0,1	307	25	13	38
0,2	303	89	5	165
0,2	308	26	8	473
0,4	304	192	6	294
0,4	309	376	33	597
0,8	305	1506	14	3033
0,8	310	311	14	441

In Abhängigkeit der jeweilig eingesetzten TCAA-Mengen sind unterschiedliche resultierende Nadelgehalte für sämtliche Konzentrationsbereiche feststellbar. Die größten Differenzen ergeben sich laut Tabelle 3.3.4-1 für die Pflanzen 305 und 310 (0.8 g TCAA). Hier war in den Nadeln des Baumes 310 sogar noch weniger TCAA detektierbar, als im Baum 309, welcher jedoch nur 50 % der TCAA-Mengen des Baum 310 ausgesetzt war.

Es ist ausgesprochen unwahrscheinlich, dass die deutlich geringeren TCAA-Nadelgehalte auf eine höhere metabolische Aktivität zurückzuführen sind.

Vielmehr sollten Unterschiede in der Bodenbeschaffenheit und unterschiedlich ausgeprägte Konkurrenzbeziehungen im Wurzelraum durch benachbarte Pflanzen in Betracht gezogen werden.

Die Untersuchung der Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen wurde durch das individuell stark unterschiedliche TCAA-Anreicherungsverhalten der Kiefernpflanzen zunächst erschwert. Doch hat sich bereits anhand des 2000er Gießversuches gezeigt, dass aufgrund der relativ hohen Persistenz der TCAA in der pflanzlichen Matrix eine Kategorisierung der Schäden sehr gut anhand der detektierbaren TCAA-Nadelkonzentrationen möglich ist.

Bei leichtflüchtigen oder sehr gut abbaubaren Substanzen können die individuellen Unterschiede des An- /Abreicherungsverhalten der Versuchspflanzen indes nicht ohne weiteres durch Detektion pflanzlicher Schadstoffkonzentrationen umgangen werden.

Die Auswertung verschiedener Spuren- und Nährelemente führte wie im 2000er TCAA-Applikationsversuch nicht zu neuen Erkenntnissen, daher wird die Darstellung der entsprechenden Ergebnisse verzichtet.

Die Ergebnisse der Chlorophyll-a-Fluoreszenzmessungen an den Nadeln der untersuchten Kiefernpflanzen des Gießversuches 2001 sind Gegenstand der Arbeiten bei LANGE [2005].

3.3.5 Zusammenfassung Kapitel 3.3

Es wurden insgesamt 19 etablierte, in 2000 ca. 10 Jahre alte, Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) im Mai/2000 (9 Pflanzen) bzw. im April/2001 (10 Pflanzen) einmalig jeweils unterschiedlichen, bodenbürtigen TCAA-Konzentrationen ausgesetzt.

In allen Fällen war eine rasche Anreicherung der TCAA über den Boden/Wurzel-Pfad und die anschließende Verteilung in den oberen Pflanzenteilen zu beobachten. Bis zum Ende der jeweilig ersten Vegetationsperiode kulminierten die TCAA-Nadelkonzentrationen auf teils sehr hohem Niveau. Je nach TCAA-Applikationsmenge (zwischen 0,025 g und 1,6 g) und Probenahmedatum waren in den Nadeln der verschiedenen Nadeljährgänge TCAA-Konzentrationen von bis zu ca. 3000 [$\mu\text{g TCA}$]/[kg NTG] detektierbar.

Während die Nadeln des NJ 1999 des 2000er Versuches im Frühjahr deutlich höhere TCAA-Gehalte aufwiesen als im Herbst zuvor, war bei den 2000er Kiefernadeln des 2001er Versuches eine generelle Verringerung der TCAA-Nadelgehalte festzustellen.

Deutliche Schäden an den Nadeln aller vorhandener Jahrgänge wurden bei einigen Kiefernpflanzen des 2000er Versuches erstmals im April/2001 beobachtet. Die Schäden äußerten sich zunächst in Braunfärbung der Nadelspitzen. Der Bereich der Verfärbung reichte nach einigen Wochen teilweise bis an die Nadelbasis heran. Der Grad der Schädigung korrelierte dabei deutlich mit den detektierten TCAA-Belastungen. Die direkte Korrelation zwischen TCAA-Nadelgehalt und Braunfärbung ergab sich sowohl für die Nadeln eines Jahrganges unterschiedlicher Bäume, als auch für Nadeln unterschiedlicher Jahrgänge eines Baumes.

So wiesen die jeweils am stärksten geschädigten 1999er Nadeln immer höhere TCAA-Konzentrationen auf als die weniger stark geschädigten 2000er Nadeln desselben Baumes.

Die 1999er Nadeln der am höchsten belasteten Kiefernpflanzen wurden bis Ende des Jahres 2001 nahezu vollständig geschüttet. Bei geringeren TCAA-Nadelbelastungen wurden deutlich weniger Nadeln vorzeitig abgeworfen.

Unterhalb einer maximalen Nadelkonzentration von ca. 220 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG], was einer Applikationsmenge von 0,05g bis 0,1g TCAA-Na entspricht, waren keine visuell feststellbaren Schädigungen zu verzeichnen.

Die folgenden Nadeljahrgänge zeigten bis Februar/2002 noch teilweise deutlich erhöhte TCAA-Nadelgehalte, jedoch wiederholten sich die Schadbilder des Frühjahres 2001 nicht.

Als Ursache des Schadbildes im 2000er TCAA-Applikationsversuch konnte das in der Pflanzenmatrix angereicherte Trichloracetat zweifelsfrei bestimmt werden. Auslöser der beschriebenen Schäden waren spezielle Witterungsbedingungen im Frühjahr 2001.

Störungen des Stoff- und Energiehaushaltes der Kiefernpflanzen durch hohe TCAA-Konzentrationen führten im Winter 2000/2001 zu einer erhöhten pflanzlichen Transpiration und/oder verringerten Forstresistenz. Sprunghafte Veränderungen der Umgebungstemperaturen von ca. 0 °C auf teilweise über +10 °C innerhalb weniger Tage führten im Frühjahr 2001 zur Ausbildung von Frosttrocknis. Die betroffenen Nadeln der Kiefernpflanzen des 2000er TCAA-Applikationsversuches waren nicht in der Lage, die hohen Wasserverluste auszugleichen und starben bis Ende der Vegetationsperiode teilweise oder komplett ab.

Trotz vergleichbarer TCAA-Nadelkonzentrationen waren bei den Kiefern des 2001er TCAA-Applikationsversuches im Gegensatz zu denen des 2000er TCAA-Applikationsversuches während mehrerer Vegetationsperioden zu keiner Zeit sichtbare Schäden feststellbar.

Die untersuchten Kiefernpflanzen beider Versuchsreihen zeigten jeweils starke individuelle Unterschiede im TCAA-Anreicherungsverhalten, sodass Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen nur anhand der resultierenden pflanzlichen TCAA-Gehalte aufgestellt werden konnten. Eine Klassifizierung nach applizierter TCAA-Menge war nicht möglich.

Als Ursache der deutlichen Unterschiede hinsichtlich des Schadpotentials der pflanzlichen TCAA-Gehalte im 2000er bzw. 2001er Versuch konnten unterschiedliche Witterungsbedingungen bestimmt werden.

Sichtbare Schäden nach Aufnahme großer Mengen TCAA in das pflanzliche System traten nur auf, nachdem besondere, pflanzenphysiologisch ungünstige Witterungsbedingungen erhöhte Transpirationsraten bei den betroffenen Pflanzen verursachten. Bei Ausbleiben derartiger Witterungsverhältnisse waren keinerlei sichtbare Schäden feststellbar.

Signifikante Änderungen der Nadelkonzentrationen von Spuren- und Nährelemente waren weder bei sichtbar geschädigten Kiefernadeln, noch bei visuell unbeeinflussten Kiefernadeln beider TCAA-Applikationsversuche (2000 und 2001) zu beobachten.

Es kann geschlussfolgert werden, dass selbst sehr hohe, weniger umweltrelevante TCAA-Bodenkontaminationen nicht als grundsätzlich phytotoxisch bezeichnet werden können.

Vielmehr richtet sich das Schadpotential nach dem individuellen Anreicherungsverhalten und vor allem nach den jeweiligen örtlichen Witterungsbedingungen.

Der effektive metabolische Abbau der pflanzlichen TCAA-Nadelgehalte weist auf eine gewisse Anpassung der Kiefernpflanzen bezüglich bodenbürtiger TCAA-Konzentrationen hin, wobei die Toleranzschwelle auch hier von den Witterungsbedingungen abhängen dürfte.

3.4 PER-Applikation über Luftpfad bei Kiefern an einem Waldstandort

Die in den modellhaften Versuchen (Kapitel 3.1) gewonnenen Erkenntnisse zur Umsetzung von PER zu TCA in der Nadelmatrix sollten auch an Kiefernpflanzen, welche in ihrer natürlichen Umgebung belassen wurden, nachvollzogen werden.

Die 20 zu diesem Zweck ausgewählten, im Jahre 2001 ca. 12 Jahre alten Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) eines Kiefernreinbestandes in der Dahleener Heide (Forstamt Taura – Sachsen) wurden im Zeitraum 06.03.2001 bis 30.10.2001 erhöhten atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt und regelmäßig hinsichtlich der aus der PER-Applikation resultierenden PER- und TCA- Nadelgehalte untersucht.

In Diagramm 3.4-1 sind die Ergebnisse der PER- und TCA- Analytik für die Kiefernpflanzen 251-260 (PER-Applikation) und 261-270 (Referenz) für sämtliche Probenahmetermine aufgeführt. Die Versuchsanordnung und technische Details können Kapitel 2.2.2.2 entnommen werden.

Diagramm 3.4-1: Entwicklung der PER- und TCA-Gehalte in einjährigen Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) während PER-Applikation über den Luftpfad an einem Waldstandort. Untersuchungszeitraum 06.03.2001 bis 30.10.2001. NJ 2000. 10 Kiefern (251bis 260 = PER-Applikation); 10 Kiefern (261 bis 270 = Referenz).

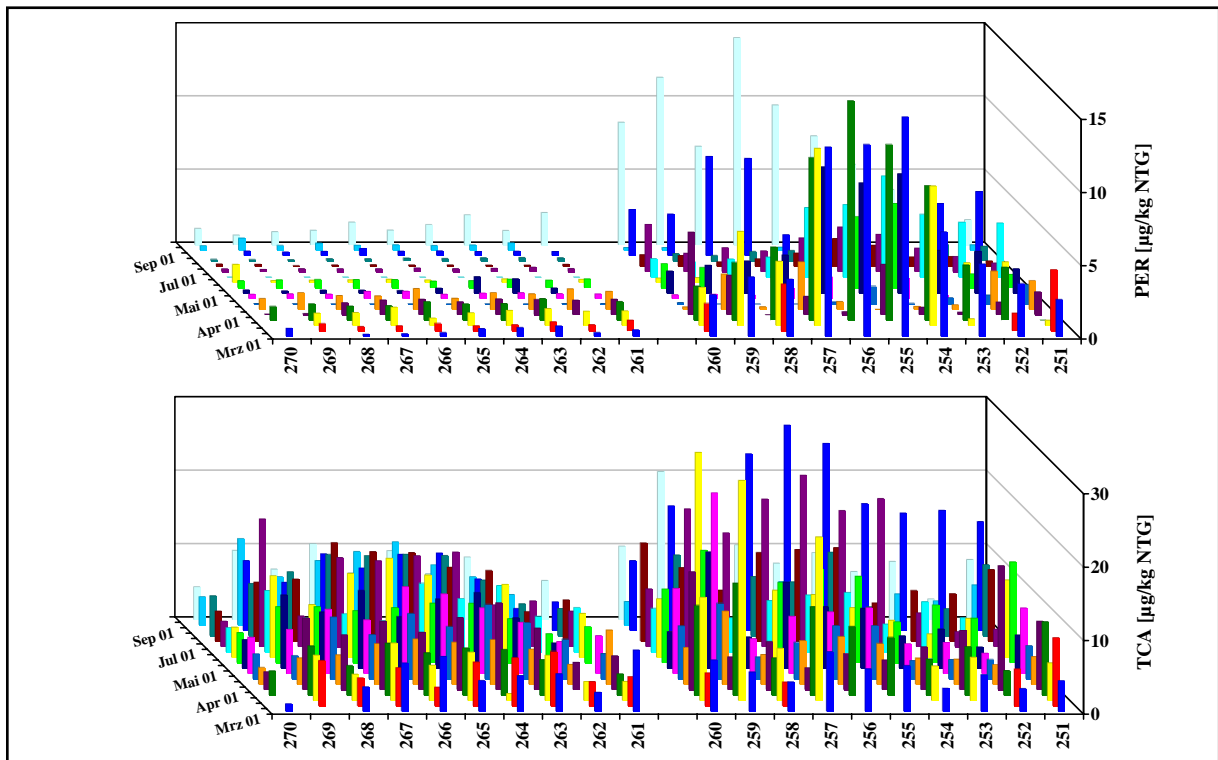
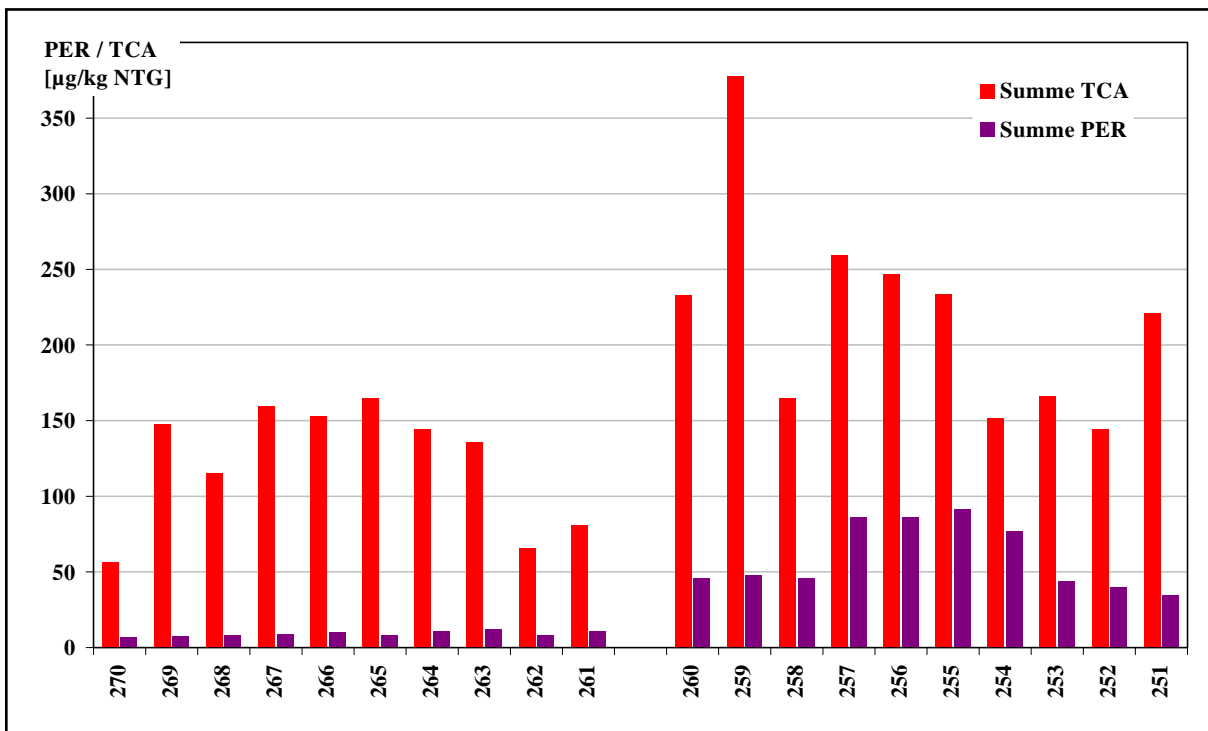


Diagramm 3.4-2 stellt für die Nadeln aller untersuchten Kiefernpflanzen die sich aus Diagramm 3.4-1 ergebende summarische PER- und TCA-Belastung im Untersuchungszeitraum (06.03.2001 bis 30.10.2001) dar.

Diagramm 3.4-2: Summarische PER- und TCA-Belastung einjähriger Kiefernadeln (*Pinus sylvestris* L.) nach PER-Applikation über den Luftpfad an einem Waldstandort. Untersuchungszeitraum 06.03.2001 bis 30.10.2001. Nadeljahrgang 2000. 10 Kiefern (251 bis 260 = PER-Applikation); 10 Kiefern (261 bis 270 = Referenz).



Bewertung und Diskussion

Entsprechend den Erwartungen zeigen die Kiefernpflanzen der PER-Applikation (251-260) deutlich erhöhte PER-Nadelgehalte (Diagramm 3.4-1). Diese unterliegen starken Schwankungen, welche im Wesentlichen auf Temperatureffekte zurückzuführen sind. Die Umgebungstemperatur beeinflusst hierbei einerseits den Dampfdruck des PER in der Expositionsquelle, wodurch unterschiedlich PER-belastete Luftmassen in die umstehenden Bestandskiefern eingetragen werden. Andererseits verringert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des PER in der Nadel bei steigenden Umgebungstemperaturen (CCE). So sind die PER-Nadelgehalte bei allen untersuchten Kiefernpflanzen jeweils im Frühjahr (März, April) und im Spätsommer (August, September) gegenüber den PER-Nadelgehalten der Sommermonate deutlich erhöht.

Mit zunehmender Entfernung von der PER-Quelle verringern sich auch die summarischen PER-Belastungen der Kiefernadeln im Untersuchungszeitraum Diagramm 3.4-2. Die am nächsten zur PER-Quelle positionierten Kiefernpflanzen (254, 255, 256 und 257) weisen die höchsten summarischen PER-Nadelgehalte auf (Diagramm 3.4-2) und zeigen auch bei den Einzelmesswerten in Diagramm 3.4-1 meist die höchsten PER-Nadelgehalte.

Die aus der PER-Applikation resultierenden TCA-Nadelgehalte der Kiefernpflanzen (251-260; Diagramm 3.4-1) unterscheiden sich wesentlich weniger stark von denen der Referenz-

kiefern (261-270), als dies bei den korrespondierenden PER-Nadelgehalten der Fall ist. Jedoch sind auch hier zum Teil signifikante Unterschiede der summarischen TCA-Belastung (Diagramm 3.4-2) im Untersuchungszeitraum feststellbar.

Dabei kann festgestellt werden, dass die über den Untersuchungszeitraum summierten TCA-Nadelgehalte eines Baumes zwar grundsätzlich an erhöhte PER-Nadelgehalte geknüpft sind (Korrelationskoeffizient $r = 0,59$), aber hinsichtlich der Einzelmesswerte (pro Tag) nahezu keine Korrelationen ($r = 0,21$) zwischen dem hochvolatilen PER und der persistenten TCA bestehen.

Der Zusammenhang zwischen hohen PER- und erhöhten TCA-Nadelgehalten wird auch anhand der in Tabelle 3.4-1 aufgeführten Mittelwerte der summarischen PER- und TCA-Nadelgehalte (Diagramm 3.4-2) deutlich.

Tabelle 3.3.5-1: Mittelwerte summarischer PER- und TCA-Nadelgehalte nach PER-Applikation über Luftpfad bei Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) an einem Waldstandort. Untersuchungszeitraum März/2001 bis September/2001. [$\mu\text{g}/\text{kg}$ NTG]

	TCA	PER
PER-Applikation (Bäume 251 - 260)	220	60
Referenz (Bäume 261 - 270)	122	9

Der PER-Eintrag in die oberen Bodenschichten im Bereich der untersuchten Kiefernpflanzen ist generell möglich, jedoch aufgrund der Expositionshöhe und der geringen Entfernung zwischen PER-Quelle und Versuchspflanzen sehr unwahrscheinlich. Die Umsetzung von in der Bodenmatrix angereichertem PER zu TCA und der anschließende Eintrag von TCAA über den Boden/Wurzel-Pfad kann daher ausgeschlossen werden.

Ebenso kann die Umsetzung größerer Mengen PER zu TCA während des Lufttransportes von der PER-Quelle zu den Kiefernpflanzen nahezu ausgeschlossen werden, da die Verweilzeit des PER im Einzugsgebiet der Kiefernpflanzen, gemessen an der atmosphärischen Halbwertszeit des PER (Kapitel 1.2.1), viel zu gering war, als dass ausreichende Mengen an TCA in der Umgebungsatmosphäre der untersuchten Kiefernpflanzen hätten gebildet werden können.

Zusammenfassung Kapitel 3.4

Infolge PER-Applikation über den Luftpfad bei insgesamt 20, ca. 12-jährigen Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) an einem Waldstandort wurde während der Vegetationsperiode 2001 eine Erhöhung der PER- und TCA-Konzentrationen in den untersuchten einjährigen Kiefernadeln des NJ 2000 festgestellt. Hierbei gingen die bezüglich der Referenz erhöhten TCA-Nadelgehalte immer mit erhöhten PER-Nadelgehalten einher. Eine Korrelation von 0,59 zwischen volatilem PER und persistenter TCA wurde jedoch nur für die über die Vegetationsperiode summierten PER und TCA-Nadelgehalte gefunden.

Während der Vegetationsperiode führten summierte PER-Belastung von im Mittel 60 [$\mu\text{g PER}$]/[kg NTG] zu einer mittleren, summierten TCA-Belastung von 220 [$\mu\text{g TCA}$]/[kg NTG]. Für die Referenzkiefern wurden 9 [$\mu\text{g PER}$] bzw. 122 [$\mu\text{g TCA}$] ermittelt.

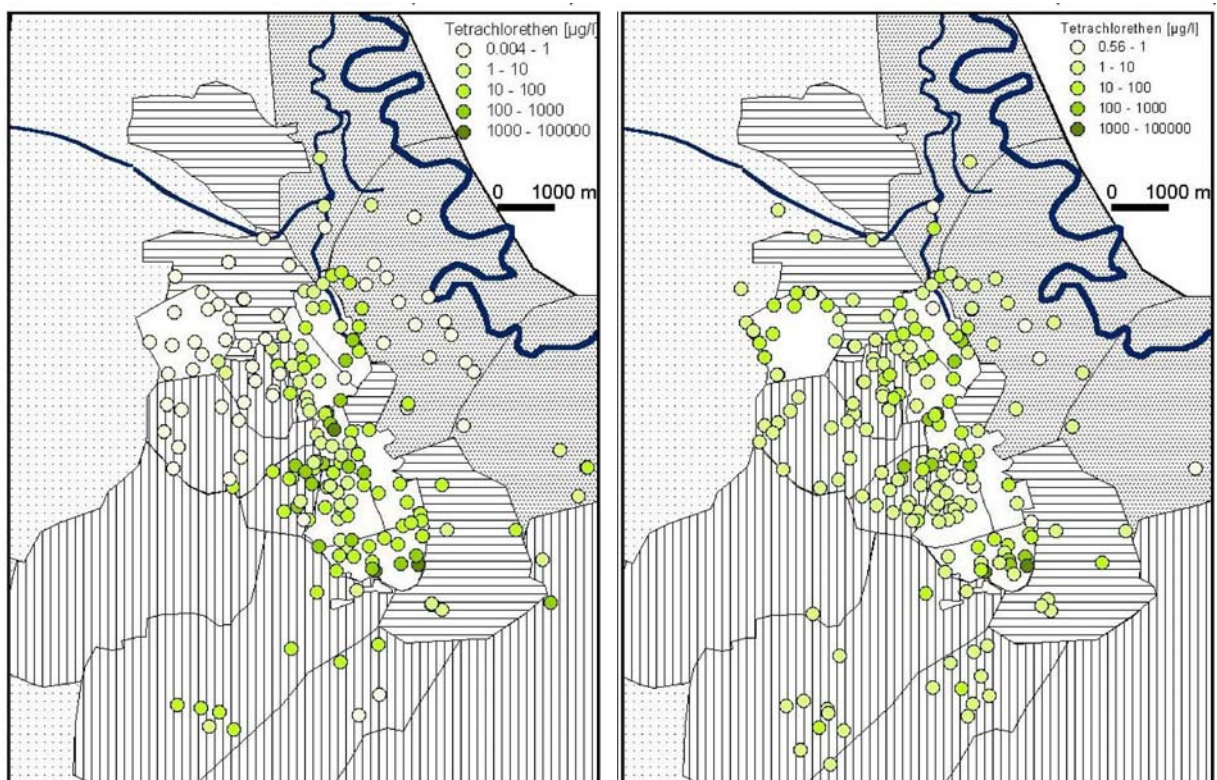
PER wird über die Luftpfad in die oberirdischen Pflanzenteile eingetragen, in der Nadelmatrix angereichert und zu TCA umgesetzt. Die bereits bei modellhaften Versuchen in Expositionskammern gefundene Umsetzung von PER zu TCA in der Kiefernadelmatrix (Kapitel 3.1) konnte auch unter natürlichen Bedingungen dargestellt werden.

3.5 LCKW/TCA-Einträge bei Birken an einem industriellen Altstandort

Die Grube Antonie ist mit ihrem Schadstoffinventar von mehr als 100.000 t Chlororganika ein wichtiger Teil der weltweit größten Flächenaltlasten der Chlorchemie, der Region Bitterfeld-Wolfen in Sachsen-Anhalt. Im Bereich der Grube Antonie und im näheren und fernerem Abstromgebiet sind bereits Grundwasserschäden eingetreten, durch welche ein Schadstoffaustrag insbesondere in die im östlichen und nordöstlichen Abstrom gelegenen Grundwasserbereiche erfolgt und auch angrenzende Oberflächengewässer und Böden zu kontaminieren drohen. Die Kontamination der Atmosphäre kann durch Ausgasungen aus dem Deponiekörper oder aus bereits kontaminierten Böden und Oberflächengewässern im Abstromgebiet der Grube Antonie erfolgen (vgl. Kapitel 2.2.3).

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, und hier vor allem die Gruppe der LCKW, sind die wichtigste und am weitesten verbreitete Stoffgruppe der Grundwasserkontaminationen der Region Bitterfeld-Wolfen [THIEKEN, 2001]. Neben anderen Substanzen wurden vor allem PER und TRI als regionale Leitparameter der Grundwasserkontaminationen identifiziert. Abbildung 3.5-1 stellt die Verbreitung von Tetrachlorethylen in der Region Bitterfeld-Wolfen zu den Zeitpunkten Herbst 1996 und Sommer 1997 dar (vgl. Abbildung 2.2.3-2).

Abbildung 3.5-1: Verbreitung von Tetrachlorethylen (PER) im Grundwasser der Region Bitterfeld-Wolfen im Herbst 1996 (*links*) und Sommer 1997 (*rechts*), nach: THIEKEN [2001]



Die Ergebnisse der singulären Grundwasseruntersuchungen der GWM 119, 122 und 231 vom 23.04.02 sind in Tabelle 3.3.5-1 aufgeführt. GWM 122 befindet sich im nordöstlichen Teil der Deponie Antonie, welcher als der am stärksten kontaminierte Bereich der Deponie identifiziert ist [BVV, 2001; GROSSMANN, 2000; THIEKEN, 2001]. Die GWM 119 und 231 liegen außerhalb des eigentlichen Deponiekörpers im Abstromgebiet, östlich bzw. nordöstlich des Pegels 122. Die genaue Lage der GWM kann Abbildung 2.2.3-3 entnommen werden.

Tabelle 3.3.5-1: Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser der Grundwassermessstellen 199, 122 und 231. Probenahmetermin 23.04.02. Lage der GWM entsprechend Abbildung 2.2.3-3. [$\mu\text{g} / \text{l}$]

	TCA	PER	TRI	1,1,1-TRI	CCl4	CHCl3
GWM 122	9560	1826	4614	1,2	16	5902
GWM 119	754	0,8	148	0,1	0,2	2511
GWM 231	0,7	1,4	3,3	0,01	0,05	3,8

Im Nordteil der Deponie wurden im Mai 1995 u.a. PER und TRI in der Bodenluft (Bodenluftmessstelle, 1,2 m Entnahmetiefe) gemessen und mit **2626 mg TRI /m³** und **3202 mg PER /m³** angegeben [IWT, 1995 in BVV, 2001]. Die Ausgasungen des Deponiekörpers werden u.a. 1998 untersucht (BVV 2001), wobei folgende Ausgasungsraten gefunden werden [$\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]:

PER	TRI	CCl ₄	CHCl ₃
0,026 - 0,245	0,014 - 0,044	0,023 - 0,024	0,012 - 0,179

Die mittlere Ausgasung wurde zu $0,15 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ bestimmt, was bezogen auf den etwa 6ha umfassenden Nordteil der Grube Antonie einer Gesamtausgasung von etwa 9g leichtflüchtiger Schadstoffe pro Stunde entspricht. Die zulässigen Grenzwerte der TA-Luft werden nicht erreicht.

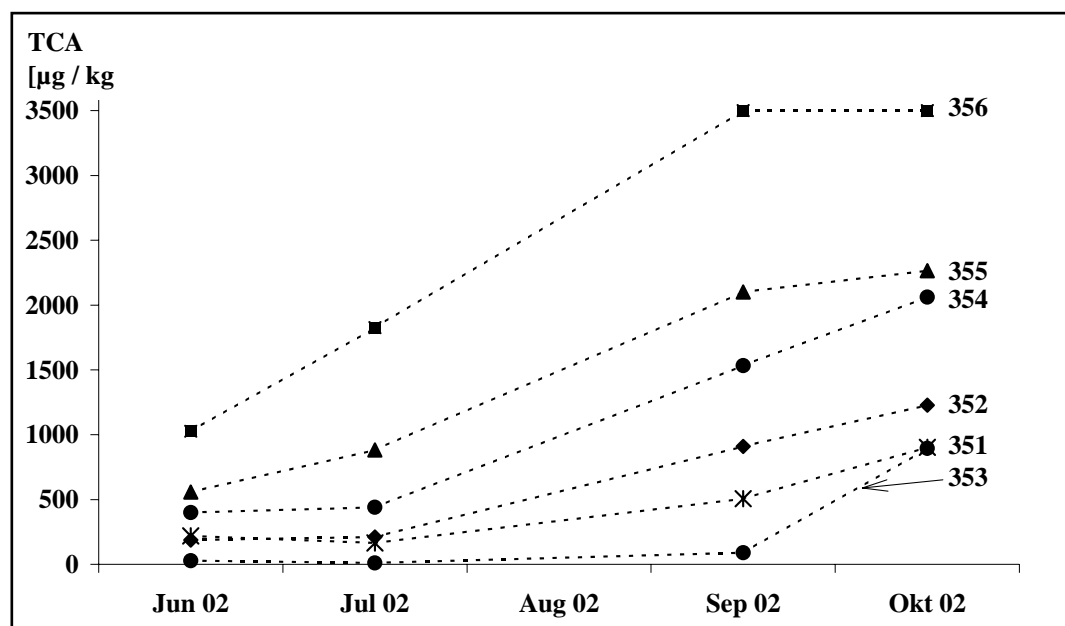
Die Ergebnisse der organischen Analysen von Birkenblättern (*Betula pendula* ROTH) auf LCKW- und TCA-Gehalte sind in Tabelle 3.3.5-2 aufgeführt (vgl. Kapitel 2.2.3). Die 6 Birkenpflanzen mit der Bezeichnung 351 bis 356 stocken direkt auf dem Deponiekörper. Die Bäume AI, AII(Nord), AII(Süd) und AIII stehen im näheren Umfeld der Deponie; teilweise im Abstrombereich. Die genauen Standorte der Birkenpflanzen am Untersuchungsstandort können Abbildung 2.2.3-3 entnommen werden.

Die Ergebnisse der organischen Analysen von Birkenblättern (*Betula pendula* ROTH) auf LCKW- und TCA-Gehalte sind in Tabelle 3.3.5-2 aufgeführt (vgl. Kapitel 2.2.3). Die 6 Birkenpflanzen mit der Bezeichnung 351 bis 356 stocken direkt auf dem Deponiekörper. Die Bäume AI, AII(Nord), AII(Süd) und AIII stehen im näheren Umfeld der Deponie; teilweise im Abstrombereich. Die genauen Standorte der Birkenpflanzen am Untersuchungsstandort können Abbildung 2.2.3-3 entnommen werden.

Die sich aus Tabelle 3.3.5-2 ergebende TCA-Anreicherung in den untersuchten Birkenblättern der Bäume 351 – 356 ist in Diagramm 3.5-1 noch einmal graphisch dargestellt.

Tabelle 3.3.5-2: LCKW- und TCA-Gehalte in Birkenblättern (*Betula pendula* ROTH) am und im Bereich der Untersuchungsstandortes Grube Antonie (Region Bitterfeld-Wolfen). [$\mu\text{g}/\text{kg}$ BTG]

Datum	Baum	TCA	1,1,1-TRI	CCI4	TRI	PER
03.06.02	351	219	0,03	0,02	0,57	0,65
	352	188	0,02	0,01	0,57	0,84
	353	28	0,03	0,02	0,44	0,61
	354	400	0,04	0,03	0,59	0,86
	355	558	0,01	0,01	0,44	0,70
	356	1027	0,04	0,03	1,5	3,1
23.07.02	351	165	0,05	0,02	0,21	0,07
	352	212	n.n.	0,03	0,18	0,14
	353	12	n.n.	0,01	0,09	0,10
	354	440	n.n.	0,02	0,15	0,15
	355	882	0,02	0,01	0,25	0,28
	356	1827	0,02	0,02	0,23	0,36
25.09.02	351	507	0,11	0,11	1,0	1,1
	352	910	0,03	0,12	0,50	0,99
	353	91	0,04	0,16	0,21	1,0
	354	1534	0,03	0,10	0,26	2,0
	355	2101	0,04	0,15	0,23	1,3
	356	> 3500	0,05	0,13	0,35	1,6
	A I	9,7	0,02	0,10	0,09	0,48
	A II (süd)	136	0,01	0,15	0,31	0,86
	A II (nord)	187	0,06	0,21	0,41	1,0
	A III	4,0	0,08	0,32	0,26	0,80
	22.10.02	351	903	0,03	0,16	0,21
352		1228	n.n.	0,06	0,17	0,47
353		895	0,03	0,09	0,17	0,51
354		2062	0,02	0,07	0,17	0,76
355		2265	0,03	0,05	0,22	1,1
356		> 3500	0,04	0,09	0,22	1,2
A I		11	0,02	0,03	0,10	0,21
A II (süd)		70	0,02	0,07	0,12	0,33
A II (nord)		235	0,03	0,10	0,13	0,26
A III		2,6	n.n.	0,04	0,11	0,09

Diagramm 3.5-1: Entwicklung der TCA-Gehalte in Birkenblättern (*Betula pendula* ROTH) am Untersuchungsstandort Grube Antonie (Region Bitterfeld-Wolfen). [$\mu\text{g}/\text{kg}$ BTG]

Am 03.06.2002 wurde das Astmaterial der Jahre 2000 bis 2002 der am Untersuchungsstandort Grube Antonie stockenden Birkenpflanzen hinsichtlich der LCKW- und TCA-Gehalte untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3.5-3 aufgeführt.

Tabelle 3.3.5-3: LCKW- und TCA-Gehalte im Astmaterial der Jahrgänge 2000, 2001 und 2002 bei Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH) am Untersuchungsstandort Grube Antonie (Bitterfeld-Wolfen) [$\mu\text{g}/\text{kg}$ ATG].

Jahrgang Astholz	Baum	TCA	1,1,1-TRI	CCI4	TRI	PER
2000	351	19	0,06	0,06	31	5,4
	352	17	0,06	0,05	6,6	2,0
	353	3,4	0,03	0,03	0,25	1,0
	354	21	0,03	0,06	36	76
	355	49	0,03	0,05	14	53
	356	105	0,11	0,18	130	353
2001	351	25	0,09	0,06	12	1,9
	352	3,8	0,02	0,01	1,1	0,32
	353	2,6	0,03	0,03	0,21	7,2
	354	16	0,04	0,04	17	25
	355	42	0,03	0,05	12	30
	356	89	0,03	0,09	81	16
2002	351	27	0,17	0,07	2,1	0,99
	352	21	0,05	0,02	0,97	0,70
	353	4,1	0,03	0,02	0,16	0,40
	354	29	0,08	0,04	4,4	6,2
	355	87	0,09	0,06	1,7	4,1
	356	124	0,07	0,05	17	38

In Diagramm 3.5-2 sind die TRI-, PER- und TCA-Medianwerte der Blätter und Äste der untersuchten Birkenpflanzen (351-356) für den Probenahmetermin 03.06.02 dargestellt. Die den Medianwerten zugrunde liegenden Baumeinzelwerte können Tabelle 3.3.5-2 und Tabelle 3.3.5-3 entnommen werden. Probenahme und chemische Analytik sind Gegenstand des Kapitels 2.1.

Die direkt im Abstromgebiet der Grube Antonie (nordöstlich) stockenden Birkenpflanzen AII(Nord) und AII(Süd) wiesen am 25.09.02 und 22.10.02 unterschiedlich hohe TCA-Blattgehalte auf (Tabelle 3.5-2). Die visuelle Ansprache der beiden, direkt nebeneinander stockenden Birkenpflanzen ergab am 22.10.02 deutlich verschiedene Seneszenzgrade. Während die Blätter der Birke AII(Nord) bereits stark vergilbt waren, zeigte die Birke AII(Süd) eine noch überwiegend grüne Blätfärbung. In Abbildung 3.5-2 sind die Kronenbereiche der Birkenpflanzen AII(Nord) und AII(Süd) zum Zeitpunkt 22.10.02 dargestellt. Tabelle 3.5-4 zeigt die Ergebnisse der Korrelationsanalysen von TCA- und LCKW-Gehalten für Blatt- und Astmaterial der untersuchten Birkenpflanzen (Tabelle 3.5-2 und 3.5-3).

Diagramm 3.5-2: TRI-, PER- und TCA-Gehalte im Blattmaterial und Astholz von Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH) am Untersuchungsstandort Grube Antonie. Probenahmetermin 03.06.02

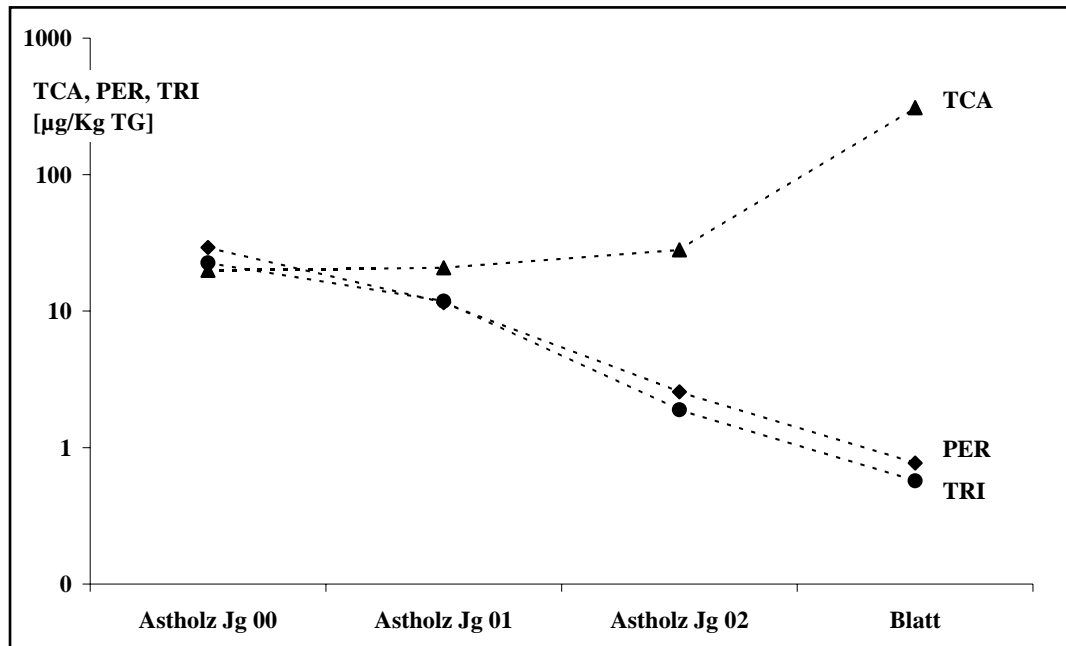


Abbildung 3.5-2: Differierende Seneszenzgrade benachbarter Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH) im Abstromgebiet der Grube Antonie (Chemiepark Bitterfeld) zum Zeitpunkt 22.10.02.

Links: AII(Nord) – 235 [$\mu\text{g TCA}/[\text{kg BTG}]$] ; rechts: AII(Süd) – 70 [$\mu\text{g TCA}/[\text{kg BTG}]$]

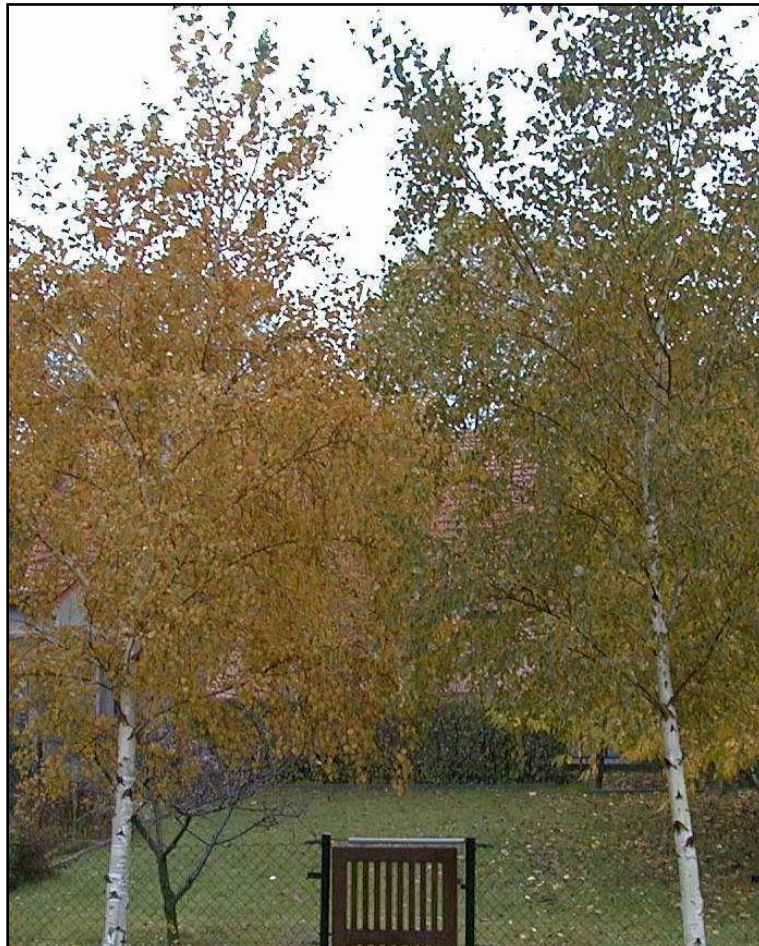


Tabelle 3.3.5-4: Korrelation von TCA-, PER und TRI-Gehalten in Birkenblättern und –zweigen (*Betula pendula* ROTH) am Untersuchungsstandort Deponie Antonie. Probenahmetermin 03.6.02. (vgl. Tabelle 3.5-2 und 3.5-3)

	Korrelationskoeffizient (r)		
	TCA / PER	TCA / TRI	PER / TRI
Blattmaterial	0,94	0,80	0,81
Astmateriale Jg 00	0,94	0,90	0,97
Astmateriale Jg 01	0,38	0,94	0,24
Astmateriale Jg 02	0,84	0,81	0,99

Bewertung und Diskussion

Die in der Literatur angegebenen LCKW-Gehalte des Grundwassers im Bereich des Deponiekörpers und im Abstromgebiet der Grube Antonie wurden durch eigene Messungen bestätigt. Die TCA- und LCKW-Belastungen des untersuchten Grundwassers verringern sich mit zunehmender Entfernung zum Deponiekörper. Ob es sich bei den in den Grundwässern gefundenen TCA-Gehalten um direkte TCA-Einträge aus dem Deponiekörper, oder um Abbauprodukte der aus dem Deponiekörper in Grundwasser abgegebenen LCKW handelt, kann nicht festgestellt werden.

Bei BVV [2001], THIEKEN [2001] und GROSSMANN [2000] werden die einzelnen Teilflächen der Deponie Antonie als stark unterschiedlich belastet dargestellt. Der tiefer gelegene, nordöstliche Teil der Anlage weist demnach besonders hohe LCKW-Belastungen auf.

Die Blätter der am Untersuchungsstandort stockenden Birken spiegeln lediglich die hohen TCA-Gehalte, nicht jedoch die LCKW-Gehalte des Grundwassers wieder (Tabelle 3.3.5-1).

Alle in 2002 bis zur Abscission untersuchten Birkenpflanzen akkumulierten TCA/TCAA in der Blattmatrix auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus (Diagramm 3.5-1). Die Bäume 351, 352 und 353 befinden sich auf einem Plateau aus Bauschutt, süd/westlich des tiefer gelegenen Nordostteils der Deponie. Ihre TCA/TCAA-Blattgehalte verringern sich mit zunehmender Entfernung von der GWM 122 (Nordostecke der Deponie).

Die Bäume 354, 355 und 356 stehen in einer Reihe auf dem flach nach Nordosten abfallendem Hang des Bauschuttplateau, so dass Baum 355 tiefer als Baum 354 steht und Baum 356 noch etwas tiefer, direkt im Becken des höchstbelasteten Nordostteils der Deponie siedelt.

Die TCA-Blattgehalte der Birken 354, 355 und 356 steigen mit zunehmender Tiefe des Standortes stark an (vgl. Abbildung 2.2.3-3 und Diagramm 3.5-1).

Im Gegensatz zu den Blättern der Birkenpflanzen 351-356 spiegeln die am 03.06.02 untersuchten Astmaterialien dieser Bäume nicht nur die TCA-Gehalte, sondern auch die LCKW-Gehalte des Grundwassers am Standort wieder. NEWMAN et al. [1999] konnten nachweisen, dass Pappeln mit dem Transpirationsstrom aus dem Grundwasser aufgenommenes TRI in der Pflanzenmatrix verteilen und u.a. zu Di- und Monochlorethen, TCA und DCA abbauen, wobei TRI in der Blattmatrix nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen wurde.

NZENGUNG und JEFFERS [2001] untersuchten die Aufnahme von PER über den Boden-/Wurzel-Pfad bei Pappel und Weide und detektierten in Abhängigkeit der Spezies verschiedene Abbauprodukte (u.a. TRI und TCA) in unterschiedlichen Pflanzenkompartimenten.

Anhand der in den Diagrammen 3.5-1 und 3.5-2 dargestellten Blatt- bzw. Astgehalte an TRI, PER und TCA kann festgestellt werden, dass alle drei Substanzen mit dem Transpirationsstrom aus dem Grundwasser aufgenommen werden und bis in die Blätter der Birkenpflanzen transportiert werden. TCA reichert sich dabei überwiegend in den Blättern an, während TRI und PER überwiegend in den Astholzanteilen gefunden werden. Höhere TCA-Astholzgehalte korrelieren dabei mit erhöhten PER/TRI-Astholzgehalten.

Verstärkte PER/TRI-Ausgasung aus jungen, dünnen Zweigen führt zu geringeren PER, TRI-Anteilen als in älteren, stärkeren Astholzbereichen. Die Anreicherung der hydrophilen TCA im Astholz der Birkenpflanzen ist im Gegensatz zu TRI und PER nicht vom Alter des Astholzes abhängig.

PER und TRI, welches mit dem Transpirationsstrom bis in die Birkenblätter verteilt wurde, wurde in den Blättern rasch abgebaut (u.a. zu TCA) oder entwich in die Umgebungsluft.

Wie Tabelle 3.5-4 entnommen werden kann, bestehen für Blattmaterial und Astmaterial bis auf 2 Ausnahmen sehr straffe Korrelationen der jeweiligen TCA-, PER- und TRI-Gehalte, was auf gemeinsame Eintragspfade hindeutet.

Eine Differenzierung zwischen über den Boden/Wurzel-Pfad aufgenommener TCA (TCAA) und in der Blattmatrix aus PER/TRI gebildeter TCA ist nicht möglich. Ebenso kann nicht festgestellt werden, wie hoch der Anteil der aus dem Deponiekörper ausgasenden und sich anschließend über den Luftpfad in der Pflanzenmatrix anreichernden LCKW an den detektierten LCKW-Blattgehalten ist.

Die im Abstromgebiet nordöstlich der Grube Antonie stockenden Birkenpflanzen (AII(Nord, Süd)) weisen deutlich erhöhte TCA/TCAA-Blattgehalte auf. LCKW können in den Blättern dieser Birken, ähnlich den Bäumen 351-356, kaum nachgewiesen werden.

Die außerhalb des Abstromgebietes stockenden Birkenpflanzen AI und AIII zeigen geringere TCA-Blattgehalte. Die korrespondierenden LCKW-Gehalte sind gegenüber den höher TCA-belasteten Birkenpflanzen (AII(Nord, Süd)) nur wenig verringert.

Es ist davon auszugehen, dass die Birkenpflanzen im Umfeld der Deponie Antonie (AI, AII(Nord, Süd), AIII), ebenso wie die Birkenpflanzen auf dem Deponiekörper (351-356), die aktuelle TCAA- und LCKW-Belastung des Grundwassers widerspiegeln. Hinsichtlich der TCA-Blattgehalte konnte dies gezeigt werden (Tabelle 3.5-1 und 3.5-2). Die korrespondierenden Astholzanteile der Birken (AI, AII(Nord, Süd), AIII), anhand derer auch die LCKW-Belastungen des Grundwassers außerhalb der Grube Antonie genauer hätten beschrieben werden können, wurden nicht untersucht.

Die Deponie Antonie stellt sich aufgrund des Schadstoffinventars als ein riesiger chemischer Reaktor dar, dessen qualitative und quantitative Zusammensetzung lediglich abgeschätzt werden kann. Die in den Blättern und Zweigen der untersuchten Birkenpflanzen nachgewiesenen TCA- und LCKW-Gehalte stellen nur einen sehr kleinen Ausschnitt der am Untersuchungsstandort im Grundwasser nachweisbaren, zum Teil phytotoxischen Substanzen und Salzfrachten dar.

Daher können phytotoxische Effekte bei den untersuchten Birkenpflanzen nur als Summe der Wirkungen aller im Deponiekörper vorhandenen Schadstoffe gewertet werden.

Die in Abbildung 3.5-2 dargestellten Birkenpflanzen (AII(Nord), AII(Süd)) zeigten am 22.10.02 unterschiedliche Seneszenzgrade. Beide Pflanzen sind hinsichtlich Morphologie, Alter und Standort vergleichbar, jedoch unterscheiden sich die detektierten TCA-Blattgehalte. Die am 22.10.02 bereits stark vergilbten Blätter der Birke AII(Nord) zeigten höhere TCA-Gehalte als die zu diesem Zeitpunkt noch grüne Birke AII(Süd). Eine Beeinflussung der Blattalterung durch TCA ist denkbar, jedoch können auch Wirkungen durch hohe LCKW-Frachten, deren Abbauprodukte oder andere Schadstoffe nicht ausgeschlossen werden. So kann beim Abbau chlorierter Ethane und Ethene (z.B. PER, TRI, 1,1,1-TRI) unter anderem auch Ethen entstehen [NZENGUNG und JEFFERS, 2001], dessen Einflüsse auf Seneszenz und Abscission bereits bekannt sind [SCHOPFER und BRENNICKE, 1999].

Bei den diskutierten TCA-Blatt- oder Astgehalten muss beachtet werden, dass es sich dabei je nach Eintragspfad um TCA oder TCAA handelt. Aus der Bodenmatrix wird TCAA über den Transpirationsstrom angereichert, während PER und TRI in der Blattmatrix zu TCA umgesetzt werden kann.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die in den Blättern und Zweigen der Birkenpflanzen am Untersuchungsstandort Bitterfeld-Wolfen detektierten TCA- und LCKW-Gehalte unter den örtlichen Bedingungen als nicht akut phytotoxisch einzuschätzen sind. Hierbei muss jedoch einschränkend gesagt werden, dass alle Birkenpflanzen aufgrund des in der Region generell hoch anstehenden Grundwassers (BVV, 2001) und der in 2002 sehr ergiebigen Niederschläge („Augusthochwasser 2002“) gut bis sehr gut wasserversorgt waren.

Die Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen von COLLINS et al. [2002], NEWMAN et al. [1999], BURKEN und SCHNOOR [1998] sowie NZENGUNG und JEFFERS [2001] zum Phytoremediation LCKW-belasteter Abwässer (vgl. Kapitel 1.2.3.2).

Phytotoxische Effekte der am Standort Bitterfeld-Wolfen in Grundwasser und Atmosphäre detektierbaren TCA- und LCKW-Gehalte können für extreme klimatische Bedingungen, wie z.B. ausgeprägte Trockenheiten, erwartet werden.

Entsprechend den Untersuchungen in Kapitel 3.1 kann zumindest für die aus der Ausgasung des Deponiekörpers und bereits kontaminierter Oberflächengewässer und Böden resultierenden atmosphärischen PER-Konzentrationen ein erhöhtes phytotoxisches Potential propagiert werden. Es ist zu erwarten, dass die bodennahen, atmosphärischen PER-Konzentrationen im stark kontaminierten Nordostteil der Grube Antonie, im nordöstlichen Abstromgebiet und im Bereich bereits kontaminierter Oberflächengewässer und Böden so hoch sind, dass die in die Pflanzen eingetragenen PER-Anteile zu sehr hohen pflanzlichen PER-Konzentrationen führen, welche in Folge u.a. zur phytotoxischen TCA umgesetzt werden. Entsprechend Kapitel 3.1 ist mit Beeinflussungen der pflanzlichen Vitalität, Störungen der pflanzlichen Stoffströme und verringertem Biomassezuwachs zu rechnen.

Neben der direkten Ausgasung aus dem Deponiekörper oder bereits kontaminierten Oberflächengewässer und Böden existiert in den vor Ort stockenden höheren Pflanzen eine weitere, bisher wenig beachtete Gefahrenquelle für das Schutzgut Luft.

Insbesondere Pflanzen mit kräftigen Transpirationsströmen (z.B. Birke, Pappel, Weide) können große Mengen der im Grundwasser weitgehend lokal angereicherten Schadstoffe mit den Transpirationsströmen aufnehmen, in der Pflanzenmatrix verteilen und teilweise in die Umgebungsluft abgeben (Phytotranspiration). Auf diese Weise können auch Schadstoffe aus den unteren Grundwasserleitern in die Atmosphäre emittiert werden.

NEWMAN [1999] bestimmen die Ausgasung von über den Wurzelstrom aufgenommenem TRI bei Pappel auf 9 %. NZENGUNG und JEFFERS [2001] finden signifikante Phytotranspirationsra-

ten von PER und TRI nach Applikation von PER über den Boden/Wurzel-Pfad bei Pappel und Weide.

Im Zuge der weltweiten klimatischen Veränderungen ist für die mitteldeutschen Regionen östlich des Harzes ein Rückgang der Niederschlagsmengen zu erwarten [u.a. PIK, 2002].

Langanhaltende Trockenperioden in Verbindung mit erhöhten atmosphärischen PER- und TRI-Gehalten können dann zu einem Anstieg pflanzlicher TCA-Gehalte und in Folge zu einer verstärkten Destabilisierung der betroffenen Vegetation führen (vgl. Kapitel 3.1 und 3.2).

Unter dem Szenario der sich ändernden klimatischen Bedingungen, verbunden mit dem Rückgang von Niederschlägen, erhöht sich damit zwangsläufig das phytotoxische Risiko, welches von den großräumig LCKW-emittierenden Altlasten der Region Bitterfeld ausgeht.

4 Zusammenfassung

PER-Applikation über Luftpfad bei Kiefer in Expositionskammern

Seit Mai 2000 wurden ca. 9-jährige etablierte Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.), welche in Expositionskammern stockten, für einen Zeitraum von 2¹/₂ Jahren unterschiedlichen atmosphärischen PER-Konzentrationen ausgesetzt (27 mg/m³ in 2000; 270 mg/m³ in 2001 und 135 mg/m³ in 2002). Die Entwicklung der aus der chronischen PER-Applikation resultierenden PER-/TCA-Nadelgehalte wurde kontinuierlich anhand mehrerer Nadeljahrgänge nachvollzogen.

In Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen - und hier vor allem der Umgebungstemperatur - reicherte sich PER in der Nadelmatrix an. Tiefe Temperaturen während der Wintermonate führten zu höheren PER-Nadelgehalten als hohe sommerliche Temperaturen. Die winterlichen, aus der PER-Applikation resultierenden PER-Nadelgehalte, wurden mit maximal 90 [µg PER]/[kg NTG] bestimmt.

Die aus der PER-Applikation resultierenden TCA-Nadelgehalte zeigten ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen des Untersuchungsstandortes. Langanhaltender, künstlicher Trockenstress während der Sommermonate führte dabei zu einem signifikanten Anstieg der TCA-Nadelgehalte, wobei im Juli/2002 ein Maximalwert von 330 [µg TCA]/[kg NTG] detektiert wurde.

Die Wintermonate 2001/2002 und 2002/2003 waren jeweils von stagnierenden bzw. leicht ansteigenden TCA-Nadelgehalten gekennzeichnet. Bei pflanzenphysiologisch günstigeren Wuchsbedingungen (warm, feucht) war eine deutliche Abreicherung des TCA aus der Nadelmatrix zu verzeichnen.

Neben der bereits aus der Literatur bekannten PER-Akkumulation in der Nadelmatrix durch Anreicherung entsprechend des physikalisch-chemischen Gleichgewichtes (Luft/Nadelwachs) konnte auch die PER-Anreicherung über die stomatären Öffnungen der Kiefernadeln beobachtet werden. Dabei ergab sich eine direkte Korrelation zwischen pflanzlicher Vitalität (ermittelt durch Chlorophyll-a-Fluoreszenzmessung) und PER-Anreicherungsrate, so dass vitalere Pflanzen verstärkt PER aus der Umgebungsluft inkorporieren.

Das von atmosphärischen PER-Gehalten ausgehende phytotoxische Risiko erhöht sich daher mit steigender Gasaustauschaktivität bzw. mit der Zahl der stomatären Öffnungen.

Nach Fraktionierung der PER-begasten Kiefernnadeln in epikutikuläre Wachsschicht und innere Nadelfraktion konnte die Nadelinnenfraktion als nahezu quantitativer Aufenthaltsort der in der Gesamtnadel detektierten TCA ausgewiesen werden. Dahingegen wurde PER sowohl in der Nadelinnenfraktion als auch in den epikutikulären Wachsen gefunden.

Die Bildung von TCA aus PER in der Kammeratmosphäre und der anschließende Eintrag von TCA durch nasse oder feuchte Depositionen in und auf die Kiefernnadeln konnte deshalb ausgeschlossen werden. Da alle anderen PER-/TCA-Kontaminationspfade ebenfalls ausgeschlossen werden konnten, ist eine Umsetzung des aus der Atmosphäre in der Kiefernnadel angereicherten PER zu TCA direkt in der Nadelmatrix nachgewiesen.

Die Untersuchung der Nadelelementgehalte der PER-begasten Kiefernnadeln beweisen im Untersuchungszeitraum eine grundsätzlich gute bis sehr gute Elementversorgung, wobei über die Verfügbarkeit der detektierten Elemente in der Nadelmatrix keine Aussage getroffen werden konnte.

Signifikante Unterschiede der Nadelelementgehalte zwischen den PER-begasten Kiefern und den Referenzkiefern ergaben sich nur für Mangan, Kalium und Magnesium. In Auswertung deren mehrjähriger Entwicklung konnte eine Verringerung der Assimilatströme und eine erhöhte Transpiration festgestellt werden, wobei das Ausmaß dieser Effekte mit den detektierten TCA-Nadelgehalten korrelierte.

Die Entwicklung der TCA- und PER-Gehalte des Astmaterials der PER-begasten Kiefernpflanzen zeigte, dass keine effektiven Umlagerungen von TCA aus den Kiefernnadeln in die korrespondierenden Astanteile existieren, jedoch kann die ausbleibende Umlagerung von TCA aus den Nadeln in die Astbereiche auch auf die Unterdrückung der Assimilatströme in Folge der PER-Applikation bzw. der TCA-Anreicherung zurückzuführen sein.

Eine Aufnahme des PER über den Eintragspfad Luft/Rinde und der anschließende PER-Transport (Xylem) aus dem Astholz in die Kiefernnadeln wurde nachgewiesen.

Die 2^{1/2}-jährige chronische Applikation von luftgetragendem PER auf Kiefernpflanzen und die Anreicherung der aus PER gebildeten TCA in der Nadelmatrix führten zu einer deutlichen Verringerung der Jahrringbreiten. Art und Umfang der Einschränkungen im Biomassezuwachs (Früh-, Spätholz) werden dabei wesentlich von den klimatischen Bedingungen des Standortes und vor hier allem von der Beeinflussung des Wasserhaushaltes der untersuchten Pflanzen (Trockenstress) beeinflusst.

Die Zweige der PER-begasten Kiefernpflanzen zeigten nach Vertikaldruck infolge Schneelast eine irreversible Krümmung, was auf strukturelle oder funktionelle Änderungen des Astholzes hinwies. Eine signifikante Verminderung der Ligninanteile bzw. des Druckholzes der daraufhin untersuchten Kiefernzweige konnte mit den verwendeten Untersuchungsmethoden jedoch nicht festgestellt werden.

Eine spezielle Hemmung der Ligninsynthese (im Kambium) oder des Lignintransportes (als β -Glucose-Komplex) bzw. die Ausbildung eines TCA-Lignin-Komplexes im Bereich der bereits in die Zellwände inkrustierten Ligninanteile wurde angedacht, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Hinsichtlich des Stickstoffmetabolismus der Kiefernpflanzen zeigte sich für die PER-begasten Kiefern eine in Abhängigkeit der TCA-Nadelgehalte gesteigerte ^{15}N -Inkorporation, was auf einen aktiveren pflanzlichen Metabolismus hinweist.

PER-Applikation über Luftpfad bei Birke in Expositionskammern

Neben den Kiefernpflanzen wurden in den Jahren 2001 und 2002 auch ca. 5-jährige getopfte Birkenpflanzen (*Betula pendula* ROTH) erhöhten atmosphärischen PER-Konzentrationen in Expositionskammern ausgesetzt. Ebenso wie für die Kiefern konnte auch für die Birken eine Kontamination des Bodens mit PER oder TCA ausgeschlossen werden.

Die aus der chronischen PER-Applikation resultierenden PER-Blattgehalte waren in 2001 und 2002 vergleichbar und lagen während der Sommermonate jeweils bei ca. 1,2 [$\mu\text{g PER}$]/[kg BTG]. Im Zuge der im Herbst sinkenden mittleren Umgebungstemperaturen stiegen die detektierten PER-Blattkonzentrationen im Oktober/2001 auf 11 [$\mu\text{g PER}$]/[kg BTG] und im Oktober/2002 auf 6 [$\mu\text{g PER}$]/[kg BTG].

Eine signifikante Anreicherung von TCA in der Blattmatrix konnte nur im Jahre 2001 während und nach temporärer Trockenheit (August/2001) festgestellt werden. Dabei stiegen die TCA-Blattgehalte im September und Oktober auf maximal 220 [$\mu\text{g TCA}$]/[kg BTG].

In 2002 wurde die Ausbildung von Trockenperioden durch reichliche Bewässerung der Birkenpflanzen verhindert, woraufhin die TCA-Blattgehalte der PER-begasten Birkenpflanzen nicht oder nur sehr gering anstiegen.

Somit konnte auch für die untersuchten Birken ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Umsetzung von PER zu TCA bzw. der Anreicherung von TCA in der Blattmatrix und dem pflanzlichen Versorgungszustand - insbesondere dem Wasserhaushalt - festgestellt werden.

Durch Erhöhung der pflanzlichen ROS-Gehalte begünstigen Trockenperioden einerseits die Umsetzung von PER zu TCA, andererseits wird der TCA-Metabolismus stark gehemmt.

Im Rahmen der Seneszenz und Abscission werden die in den Birkenblättern angereicherten TCA- und PER-Gehalte, im Gegensatz zur Kiefer, in die Astanteile der Birken umgelagert und bei Neuaustrieb im folgenden Frühjahr wieder in die sich neu etablierenden Birkenblätter verfrachtet.

Deutlich gesteigerte ^{15}N -Inkorporationen, welche mit hohen PER/TCA-Blattgehalten korrelieren, weisen ähnlich wie bei den Kiefernpflanzen auf eine Beeinflussung der Stoff-/Energiehaushalte der PER-begasten Birken hin, wobei dieser Effekt vorwiegend der vielfältig wirkenden TCA zugeschrieben werden kann.

Die Entwicklung der pflanzenphysiologischen Vitalität der untersuchten Kiefern- und Birkenpflanzen wurde während des gesamten Versuchszeitraumes durch Messung der Chlorophyll-a-Fluoreszenz der Birkenblätter eingeschätzt, wobei enge Korrelationen zwischen PER/TCA-Blattgehalten und der Vitalität der untersuchten Birkenblätter gefunden werden konnten.

PER-Applikation über Luftpfad bei Kiefer an einem Waldstandort

Die PER-Applikation über den Luftpfad wurde auch bei insgesamt 20 ca. 12-jährigen Kiefernpflanzen an einem Waldstandort in deren natürlicher Umgebung im Zeitraum März/2001 bis Oktober/2001 durchgeführt. Die hiernach in den PER-begasten, einjährigen Kiefernnadeln detektierten PER-Gehalte lagen immer in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen und führten zu einer teilweise signifikanten Erhöhung der resultierenden TCA-Nadelgehalte.

Das Untersuchungssystem (Freiland) zeichnete sich hinsichtlich der detektierten PER-/TCA-Nadelgehalte durch eine hohe Variabilität aus. Die summierten PER-/TCA-Belastungen der einzelnen untersuchten Kiefernpflanzen lagen, gemittelt über den Untersuchungszeitraum, für die PER-begasten Kiefern bei 220 [μg TCA] bzw. 60 [μg PER] und für die Referenzkiefern bei 122 [μg TCA] bzw. 9 [μg PER] – (jeweils bezogen auf [kg NTG]).

Aufgrund der Versuchsanordnung konnten PER- und TCA- Fremdkontaminationen, die atmosphärische Umsetzung von PER zu TCA und der Eintrag von PER oder TCA über den Boden/Wurzel-Pfad oder nasse/feuchte Depositionen ausgeschlossen werden.

PER wird über die Luftpfad in die oberirdischen Pflanzenteile eingetragen, in der Nadelmatrix angereichert und zu TCA umgesetzt. Die bereits in modellhaften Versuchen in Expositionskammern gefundene Umsetzung von PER zu TCA in der Kiefernnadelmatrix (*Pinus sylvestris* L.) konnte so auch unter natürlichen Bedingungen dargestellt werden.

TCAA-Applikation über Boden/Wurzel-Pfad bei Kiefern

Insgesamt 19 etablierte Kiefernpflanzen (*Pinus sylvestris* L.) wurden im Mai 2000 (9 Pflanzen) bzw. im April 2001 (10 Pflanzen) einmalig jeweils unterschiedlichen bodenbürtigen TCAA-Konzentrationen ausgesetzt.

In allen Fällen war eine rasche Anreicherung der TCAA über den Boden/Wurzel-Pfad und die anschließende Verteilung in den oberen Pflanzenteilen zu beobachten. Bis zum Ende der jeweilig ersten Vegetationsperiode kulminierten die TCAA-Nadelkonzentrationen auf teils sehr hohem Niveau. Je nach TCAA-Applikationsmenge (zwischen 0,025 g und 1,6 g) und Probenahmedatum waren in den Nadeln der verschiedenen Nadeljahrgänge TCAA-Konzentrationen von bis zu ca. 3000 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG] detektierbar.

Während die 1999er Nadeln des 2000er Versuches im Frühjahr deutlich höhere TCAA-Gehalte aufwiesen als im Herbst zuvor, war bei den 2000er Nadeln des 2001er Versuches eine generelle Verringerung der TCAA-Nadelgehalte festzustellen.

Deutliche Schäden an den Nadeln aller vorhandenen Jahrgänge wurden bei einigen Kiefernpflanzen des 2000er Versuches erstmals im April 2001 beobachtet. Die Schäden äußerten sich zunächst in einer Braunfärbung der Nadelspitzen, welche je nach TCAA-Nadelkonzentration nach einigen Wochen bis teilweise an die Nadelbasis heranreichte.

Der Grad der Schädigung korrelierte dabei bei allen Nadeljahrgängen deutlich mit den detektierten TCAA-Belastungen bzw. der TCAA-Applikationsmenge. Entsprechend der detektierten TCAA-Nadelgehalte kam es in Folge zu einer vollständigen oder teilweisen Schüttung der Kiefernnadeln.

Unterhalb einer maximalen TCAA-Nadelkonzentration von ca. 220 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg NTG], was einer Applikationsmenge von 0,05g bis 1g TCAA entspricht, waren keine visuell feststellbaren Schädigungen zu verzeichnen.

Die in den Folgejahren heranwachsenden Nadeljahrgänge zeigten noch bis Februar/2002 zum Teil deutlich erhöhte TCAA-Nadelgehalte, jedoch wiederholten sich die Schadbilder des Frühjahres/2001 nicht.

Als Ursache des Schadbildes im 2000er TCAA-Applikationsversuch konnte das in der Pflanzenmatrix angereicherte Trichloracetat zweifelsfrei bestimmt werden. Die hohen pflanzlichen TCAA-Konzentrationen verursachten bei den untersuchten Kiefernpflanzen Störungen der Stoff- und Energiehaushalte und in Folge eine erhöhte pflanzliche Transpiration und/oder verringerte Frostresistenz im Winter 2000/2001.

Auslöser der beschriebenen Schäden waren dann spezielle Witterungsbedingungen im Frühjahr 2001, wobei sprunghafte Veränderungen der Umgebungstemperaturen von ca. 0°C auf teilweise über +10°C innerhalb weniger Tage zur Ausbildung von Frostrocknis führten.

Trotz vergleichbarer TCAA-Nadelkonzentrationen waren bei den Kiefern des 2001er TCAA-Applikationsversuches im Gegensatz zu denen des 2000er TCAA-Applikationsversuches während mehrerer Vegetationsperioden zu keiner Zeit sichtbare Schäden feststellbar.

Die untersuchten Kiefernpflanzen beider TCAA-Applikationsversuche zeigten jeweils starke individuelle Unterschiede im TCAA-Anreicherungsverhalten, so dass Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen nur anhand der resultierenden pflanzlichen TCAA-Gehalte aufgestellt werden konnten.

Der effektive metabolische Abbau der pflanzlichen TCAA-Nadelgehalte weist auf eine gewisse Anpassung der Kiefernpflanzen bezüglich bodenbürtiger TCAA-Konzentrationen hin, wobei die Toleranzschwelle von den Witterungsbedingungen abhängen dürfte.

LCKW- und TCA- Einträge bei Birken im Bereich einer Altlast

Das Grund- und Oberflächenwasser im Bereich der Deponie Antonie (Bitterfeld/Wolfen) wurde an verschiedenen Messstellen hinsichtlich des LCKW- und TCA-Gehaltes untersucht. Dabei wurden TCA, PER, TRI und Chloroform in erheblichen Konzentrationen festgestellt. Die Blätter und Zweige von Birken (*Betula pendula* ROTH), welche auf dem Deponiekörper und im Abstrom der Deponie stockten, spiegelten die starken Kontaminationen des Standortes in unterschiedlicher Weise wider.

Während in der Blattmatrix vorwiegend TCA/TCAA detektiert wurde (zum Teil mehr als 3500 [$\mu\text{g TCAA}$]/[kg BTG]), konnten die LCKW vorwiegend im Astmaterial der untersuchten Birken nachgewiesen werden. Dabei enthielt das Astholz älterer Zweigjahrgänge größere Mengen an LCKW als das Astholz jüngerer Zweigjahrgänge (bis zu 350 [$\mu\text{g PER}$] und 130 [$\mu\text{g TRI}$] – jeweils pro [kg ATG]).

Für die in der Blattmatrix detektierten TCA/TCAA-Gehalte kommen zwei potentielle Eintragspfade in Frage. Zum einen kann TCAA direkt mit dem Transpirationsstrom aus den kontaminierten Grundwässern aufgenommen werden, zum anderen kann TCA auch aus PER und TRI, welches ebenfalls mit dem Transpirationsstrom aufgenommen und in der Pflanzenmatrix angereichert wird, zu TCA umgesetzt werden.

Die in der Blattmatrix detektierten TCA/TCAA-Gehalte müssen daher als Summenwert aus TCA und TCAA interpretiert werden.

Die pflanzlichen TRI-Gehalte, können nicht ausschließlich auf das mit dem Transpirationsstrom aus dem Grundwasser aufgenommene TRI zurückgeführt werden, da TRI auch durch metabolische Dechlorierung von in die Pflanze aufgenommenem PER entstehen kann.

Trotz der zum Teil sehr hohen TCA/TCAA- und LCKW-Kontamination der untersuchten Birkenblätter und Birkenzweige konnten keine akuten phytotoxischen Effekte festgestellt werden. Die untersuchten Birkenpflanzen waren im Untersuchungszeitraum ständig gut bis sehr gut mit Wasser versorgt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass bei Birken (*Betula pendula* ROTH) eine hohe Toleranz gegenüber bodenbürtigen TCAA/PER- und TRI-Gehalten besteht. Diese Ergebnisse stimmen mit den in der Literatur aufgeführten Ergebnissen zum Phytoremediation PER-/TRI-belasteter Abwässer mit Pappeln und Weiden überein. Auch für die Untersuchungen im Bereich der Deponie Antonie konnte also eine strenge Abhängigkeit der phytotoxischen Relevanz der untersuchten Substanzen (PER, TRI, TCA/TCAA) von den örtlichen Witterungs- und Wuchsbedingungen festgestellt werden.

Das hohe Transpirationsvermögen einiger Pflanzenspezies stellt eine bisher nicht näher untersuchte Gefahrenquelle für das Schutzgut Luft am Untersuchungsstandort Deponie Antonie dar.

Die aus dem Grundwasser/Deponiesickerwasser mit den Transpirationsströmen aufgenommenen LCKW-Anteile werden im Rahmen der pflanzlichen Transpiration zu einem nicht näher quantifizierbaren Anteil auch in die Umgebungsluft abgegeben.

Die bei dieser diffusen Ausgasung an die Atmosphäre abgegebenen LCKW können durch Ferntransport auch in die Vegetation entfernterer Regionen eingetragen und gegebenenfalls in der Pflanzenmatrix zu TCA umgesetzt werden, was bei entsprechenden klimatischen Bedingungen des Standortes (Trockenheit) zu einer Destabilisierung der örtlichen Vegetation führen kann.

5 Literaturverzeichnis

- ABRAHAMSSON, K.; EKDAHL, A.; COLLÈN, J.; PEDERSÈN, M.:** Marine Algae - a source of trichloroethylene and perchloroethylene. *Limnol. Oceanogr.* 40, 1321-1326, **1995**
- ABRAHAMSSON, K.; PEDERSÈN, M.:** Evidence of natural production of trichloroethylene (Reply to the comment by Marshall et al.). *Limnol. Oceanogr.* 45, 520-522, **2000**
- AGGOUR, M.; BARTELS, M.; HEITEFUSS, R.:** Abbau und phytotoxische Wirkung von NATA (TCA) nach ein- und mehrjähriger Anwendung. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, Sonderheft VIII*, 209-213, **1977**
- AHLERS, J.; REGELMANN, J.; RIEDHAMMER, C.:** Environmental risk assessment of airborne trichloroacetic acid – a contribution to the discussion on the significance of anthropogenic and natural sources. *Chemosphere* 52, 531-537, **2003**
- ALLONIER, A.S.; KHALANSKI, M.; CAMEL V.; BERMOND, A.:** Characterization of Chlorination By-products in Cooling Eluents of Coastal Nuclear Power Stations. *Marin. Poll. Bull.* 38, 1232-1241, **1999**
- ANDERSON, T.A.; WALTON, B.T.:** Comparative fate of ¹⁴C-trichloroethylene in the root zone of plants from a former solvent disposal site. *Environ. Toxicol. Chem.* 14; 2041-2047; **1995**
- ARAI, H.; ARAI, M.; SAKUMOTO, A.:** Major aqueous chlorination products of oxidized fulvic acid. *Chemistry Letters*, 1435-1436, **1984**
- ASHTON, F.M.; CRAFTS, A.S.:** Mode of action of herbicides, 2.ed. Wiley-Interscience publication, New York, **1981**
- BALLSCHMITTER, K.:** Pattern and sources of naturally produced organohalogens in the marine environment: biogenic formation of organohalogens. *Chemosphere* 52, 313-324, **2003**
- BARRONS, K.C.; HUMMER, R.W.:** Basic Herbicidal Studies with Derivatives of TCA. *Agricultural Chemical* 6, 48-50, **1951**
- BARSIG, M.; SIMON, U.:** Vitalitätsveränderungen von Kiefernadeln und ihre Auswirkungen auf die Phytophagenfauna. *Landschaftsentwicklung und Umweltforschung* 98, Technische Universität Berlin, **1995**
- BECK, E.; LÜTTGE, U.:** Stress bei Pflanzen. *Biologie in unserer Zeit*, 20. Jahrg. Nr. 5, **1990**
- BERG, M.; MÜLLER, S.R.; MÜHLMANN, J.; WIEDMER, A.; SCHWARZENBACH, R.P.:** Concentrations and mass fluxes of chloroacetic acids and trifluoroacetic acid in rain and natural waters in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2675-2683, **2000**
- BERGMANN, J.H.:** Herbizide in der Forstwirtschaft. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, 1. Auflage, **1981**
- BGAA-REPORT:** Altstoffe - Expositionen am Arbeitsplatz. Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin: Tetrachloethylen, Kapitel 3.37, **1999**
- BÖCKLE, K.; P. WERNER, P.:** Biologischer Abbau der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) Perchlorethylen, Trichlorethylen, cis-1,2-Dichlorethylen und Vinylchlorid Abschlußbericht Forschungsvorhaben "Biologische Regeneration von Aktivkohlen unter Einsatz von Spezialkulturen", FKZ 1450736B 1-109, **1997**
- BLAKE, N. J.; BLAKE, D. R.; WINGENTER, O.W.; SIVE, B.C.; MCKENZIE, L.M.; LOPEZ, J.P.; SIMPSON, I.J.; FUELBERG, H.E.; SACHSE, G.W.; ANDERSON, B.E.; GREGORY, G.L.; CARROLL, M.A.; ALBERCOOK, G.M.; ROWLAND, F.S.:** Influence of southern hemispheric biomass burning on mid-tropospheric distributions of nonmethane hydrocarbons and selected halocarbons over the remote South Pacific. *JGR-Atmospheres*, 16.213, **1999**
- BLANCHARD, F.A.:** Uptake, Distribution and Metabolism of Carbon-14 labeled trichloroacetate in Corn and Pea Plants. *Weeds* 3, 274-278, **1954**
- BLIEFERT, C.:** Umweltchemie; VCH, Weinheim, New York, 2.Auflage, **1997**
- BORCH, T.; AMBUS, P.; LATURNUS F.; SVENSMARK, B.; GRØN C.:** Biodegradation of chlorinated solvents in a water unsaturated topsoil. *Chemosphere* 51, 143-152, **2003**
- BORN, B.; MÄURER, H.; PILCHOWSKI, K.:** Adsorptive Abtrennung von LCKW-Dämpfen aus Inertgasen mit Adsorberpolymeren und Aktivkohlen, Teil 1: Isothermen und Kinetik der Adsorption. *Chem. Techn.* 48, 315-322, **1996**
- BROWN, R.H.A.; CAPE, J.N.; FARMER, J.G.:** Chlorinated hydrocarbons in Scots pine needles in northern Britain. *Chemosphere* 38, 795-806, **1999**

- BROWN, R.H.A.; CAPE, J.N.; FARMER, J.G.:** Partitioning of chlorinated solvents between pine needles and air. *Chemosphere* 36, 1799-1810, **1998**
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe, GDCH):** STOFFBERICHT 139 - Tetrachlorenchen PER; Stand 08/1993, Hirzel-Verlag, **1994**
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe, GDCH):** STOFFBERICHT 167 - Trichloresigsäure / Natriumtrichloracetat, Stand 08/1995, **1996**
- BURKEN, G.J.; SCHNOOR, L.J.:** Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3379-3385, **1998**
- BURKHARDT, J.; EIDEN, R.:** Thin water films on coniferous needles. *Atmospheric environment* 28, 2001-2017, **1994**
- BURKHARDT, J.:** Dünne Wasserfilme auf Fichtennadeln und ihr Einfluss auf den Stoffaustausch zwischen Atmosphäre und Pflanze, *Bayreuther Forum Ökologie* 9, 1-135 (**1994**)
- Butler, J.H.; Battle, M.; Bender, M.L.; Montzka, S.A.; Clarke, A.D.; Saltzman, E.S.; Sucher, C.M.; Severinghaus, J.P.; Elkins, J.E.:** A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air; *Nature* 399, 749-755, **1999**
- BVV (Bitterfelder Vermögensverwaltung Chemie GmbH):** Endbericht - Wissenschaftlich-technischer Vorlauf für die Sicherung von Chemiealtlagerungen am Beispiel der Grube Antonie. **2001** (unveröffentlicht)
- CALAMARI, D., BACCI, E., FOCARDI, S., GAGGI, C., MOROSINI, M., VIGHI, M.:** Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1489-1495, **1991**
- CAPE J.N.; REEVES, N.; SCHRÖDER, P.; HEAL, W.R.:** Long-Term Exposure of Sitka Spruce Seedlings to Trichloroacetic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2953-2957, **2003**
- CAPE, J. N.:** Effects of airborne volatile organic compounds on plants. *Environ. Poll.* 122, 145-157, **2003**
- CAPE, N.J.; FOWLER, D.:** Changes in epicuticular Wax of *Pinus Sylvestris* exposed to polluted air. *Silva Fennica*. Vol. 15, 457-458, **1981**
- CHAMBERS, T.C.; RITCHIE, I.M.; BOOTH, M.A.:** Chemical models for plant wax morphogenesis; *New Phytol.* 77, 43-49, **1976**
- CLASS, T.:** Occurrence and global distribution of C1/C2-halocarbons. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 333, 700-701, **1989**
- COLLINS, C.; LATURNUS, F.; NEPOVIM, A.:** Remediation of BTEX and Trichloroethylene. Current knowledge with special emphasis on phytoremediation. *Environ Sci & Pollut Res* 9, 86-94, **2002**
- CORNEJO, J.J.; MUNOZ, F.G.; MA C.Y.; STEWART, A.J.:** Studies on the Decontamination of Air by Plants. *Ecotoxicology* 8, 311-320, **1999**
- DAHMEN, N.:** Komprimiertes Kohlendioxid - eine Alternative als Reinigungsmedium. *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* 35, 144-148, **2003**
- DAHMEN, N.; SCHÖN, J.; SCHMIEDER, H.:** Teilereinigung mit komprimiertem Kohlendioxid. *Metalloberfläche* 52, 438-440, **1998**
- DE JONG, E.; FIELD, J.A.:** Sulfur taft and turkey tail: Biosynthesis and Biodegradation of Organohalogenes by Basidiomycetes. *Annu. Rev. Microbiol.* 51, 375-414, **1997**
- DEBUS, R., DITTRICH, B., SCHRÖDER, P., VOLMER, J.:** Biomonitoring organischer Luftschadstoffe. Schriftenreihe Angewandter Umweltschutz. Ecomed Verlag Landsberg, **1989**
- DEGROOT, W.F.:** Methyl chloride as a gaseous tracer for wood burning? *Environ. Sci. Technol.* 23, 252, **1989**
- DEIPSER, A., POLLER, T.:** Laborbestimmung von FCKW und LCKW im Hausmüll. *Entsorgungspraxis* 6, 373-375, **1990**
- DEIPSER, A.; POLLER, T.; STEGMANN, R.:** Emissions of Volatile Halogenated Hydrocarbons from Landfills; *Landfilling of Waste*, 59-72, **1996**
- DEIPSER, A.; STEGMANN, R.:** Untersuchungen von Hausmüll auf leichtflüchtige Spurenstoffe. *Müll und Abfall* 2, 69-81, **1993**
- DIEFFENBACH, A.:** In situ Bodenlösungschemie in der Rhizosphäre von Fichten-Feinwurzeln. *Bayreuther Forum der Ökologie* 75, **2000**
- DIETZ, B.; MOORS, I.; FLAMMERSFELD, U.; RÜHLE, W.; WILD, A.:** Investigation on the photosynthetic membranes of spruce needles in relation to the occurrence of novel forest decline. I. The

- photosynthetic electron transport. *Z.Naturforsch/A*, 43c, 581-588, **1988**
- DIMMER, C.H.; MCCULLOCH, A.; SIMMONDS, P.G.; NICKLESS, G.; BASSFORD, M.R.; SMYTHE-WRIGHT, D.:** Tropospheric concentrations of the chlorinated solvents, tetrachloroethene and trichloroethene, measured in the remote northern hemisphere. *Atmos. Environ.* 35, 1171-1182, **2001**
- DOJLIDO, J.; ZBIEC, E.; SWIETLIK, R.:** Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in warsaw waterworks (poland); *Water Research* 33, 3111-3118, **1999**
- ECSA (European Community Studies Association):** Chlorine Industry Review 2002 - 2003. www.eurochlor.org, **2003**
- EKERT, M.H.A.; SCHRÖDER, T.J.; RHEE, A.; STAMS, A.J.M.; SCHRAA, G.; FIELD, J.A.:** Constitutive dechlorination of chlorinated ethenes by a methanol degrading methanogenic consortium. *Bioresource Technology* 77, 163-170, **2001**
- EKDAHL, A.; ABRAHAMSSON, K.:** A simple and sensitive method for the determination of volatile halogenated organic compounds in sea water in the 1^{-1} to pmol l^{-1} range. *Analytica Chimica Acta* 357, 197-209, **1997**
- ELLIS, A.D.; HANSON, M.L.; SIBLEY, P.K.:** The fate and persistence of trifluoroacetic and chloroacetic acids in pond water. *Chemosphere* 14, 309-318, **2000**
- ENGWALD, W.; KNOBLOCH, TH.; EFER, J.:** Flüchtige organische Verbindungen in Emissionen aus dem Hausbrand von Braunkohle. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 5, 303-308, **1993**
- EPA (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY):** Introduction to Phytoremediation. EPA/600/R-99/107, Cincinnati/Ohio. Unter: www.epa.gov - Stand März/2004, **2000**
- ERIKSSON, G.; JENSEN, S.; KYLIN, H.; STRACHAN, W.:** The pine needle as a monitor of atmospheric pollution. *Nature* 341, 42-44, **1989**
- EURO CHLOR:** Trichloroacetic Acid (TCA) in the Environment - Science Dossier. Unter: www.eurochlor.de - Stand März/2004, **2001**
- FABIAN, P.:** Atmosphäre und Umwelt. 4. Aufl. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1992**
- FAHIMI, I.J.:** Natürliche Bildung von halogenierten Essigsäuren und Iodalkanen. Dissertation, Universität Heidelberg, **2003**
- FAHIMI, I.J.; KEPPLER, F.; SCHÖLER, H.F.:** Formation of chloroacetic acids from soil, humic acid and phenolic moieties. *Chemosphere* 52, 513-520, **2003**
- FIGGE, K.:** Luftgetragene organische Schadstoffe in Blattorganen. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 2, 200-207, **1990**
- FIGGE, K.:** Wirkungen halogener Aliphaten auf Pflanzen. *VDI-Berichte* 745, 527-563, **1989**
- FILSER, J.G.; DEML, E.:** Pharmakokinetik und Metabolismus leichtflüchtiger Verbindungen am Beispiel von Trichlorethylen, Perchlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan. *VDI Berichte* 745, 679-711, **1989**
- FOLBERTH, G.; PFISTER, G.; BAUMGARTNER, D.; PUTZ, E.; WEIBFLOG, L.; ELANSKY, N.P.:** The annual course of TCA formation in the lower troposphere: a modeling study. *Environ. Pollut.* 124, 389-405, **2003**
- FORCZEK, S.T.; MATUCHA, M.; UHLIROVA, H.; ALBRECHTOVA, J.; FUKSOVA, K. UND SCHRÖDER, H.P.:** Biodegradation of trichloroacetic acid in Norway Spruce/soil system. *Biologia Plantarum* 44, 317-320, **2001**
- FORCZEK, S.T.; UHLÍROVÁ, H.; GRYNDLER, M.; ALBRECHTOVÁ, J.; FUKSOVÁ, K.; VÁGNER, M.; SCHRÖDER, P.; MATUCHA, M.:** Trichloroacetic Acid in Norway Spruce/Soil-System. II. Distribution and Degradation in the Plant. *Chemosphere* (in press), **2004**
- FORSTREUTER, M.; OVERDIECK, D.:** Stoffverlagerung in Pflanzen und von Pflanzen zum Ökosystem. 2. Treffen des GfÖ- Arbeitskreises in Berlin; *Experimentelle Ökologie der Pflanzen*, **1997**
- FOY, C.L.:** The chlorinated aliphatic acids. In: Kearney, P.C. and Kaufmann, D.D. (eds.): *Herbicides-chemistry, degradation and mode of action*. 2nd edn, Dekker Verlag, New York. 400-452, **1975**
- FRANICH, R.A.; WELLS, L.G.:** Inhibition of *Pinus radiata* primary needle epicuticular wax biosynthesis by trichloroacetate. *J.Experim. Bot.* 31, 829-838, **1980**
- FRANK, H., FRANK, W., GEY, M.:** C1- und C2-Halogenkohlenwasserstoffe - Immissionskonzentrationen in der bodennahen Atmosphäre Deutschlands. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 3/3, 167-175, **1991**
- FRANK, H., FRANK, W., NEVES, H.J.C., ENGLERT, R.:** Automated trace analysis of airborne C1- and C2-halocarbons. *Fresenius J. Anal. Chem.* 340, 678-683, **1991a**

- FRANK, H., FRANK, W., NEVES, H.J.C.:** Airborne C1- and C2-halocarbons at four representative sites in Europe. *Atmospheric Environment* 25A/2, 257-261, **1991b**
- FRANK, H.:** Airborne chlorocarbons, photooxidants, and forest decline. *Ambio* 20/1, 13-18, 1991
- FRANK, H.; FRANK, W.:** Chlorophyll- Bleaching by Atmospheric Pollutants and Sun-light. A probable cause of tree damages observed in recent years. *Naturwissenschaften* 72, 139-141, **1985**
- FRANK, H.; FRANK, W.:** Photoaktivierung luftgetragener CKW. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34/1, 15-20, **1986**
- FRANK, H.; FRANK, W.:** Photochemical activation of chloroethenes leading to destruction of photosynthetic pigments. *Experientia* 42, 1267-1269, **1986**
- FRANK, H.; FRANK, W.:** Uptake of airborne Tetrachlorethene by spruce needles; *Environ. Sci. Technol.*, Vol 23, No.3, 365-367, **1989**
- FRANK, H.; PEICHEL, L.; BINNIKER, H.; BAUMEISTER, W.; VIERLE, O.:** Monitoring von Halogenacetaten als phytotoxische (F)CKW- Abbauprodukte in Nadelproben aus dem LfU-Standortfichtenmeßnetz. *BayLfU* 151, 172-180, **1998**
- FRANK, H.; SCHOLL, H.; RENSCHEN, D.; RETHER, B.; LAOUEDJ, A.; NOROKORPI, Y.:** Haloacetic Acids, Phytotoxic Secondary Air Pollutants. *ESPR* 1, 4-14, **1994**
- FRANK, H.; SCHOLL, H.; SUTINEN, S.; NOROKORPI, Y.:** Trichloroacetic acid in conifer needles in Finland; *Ann. Bot. Fennici* 29, 263-267, **1992**
- FRANK, H.; VINCON, A.; REISS, J.; SCHOLL, H.:** Trichloroacetic Acid in the Foliage of Forest Trees. *Journal of High Resolution Chromatography* 13, 733-736, **1990**
- FRANK, H.; VINCON, Antje; REISS, J.:** Montane Baumschäden durch das Herbizid Trichloressigsäure - Symptome und mögliche Ursachen. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 2, 208-214, **1990**
- FRANZARING, J.:** Biomonitoring von organischen Luftschadstoffen in Pflanzenblättern – Temperaturabhängige Sorption und Konzentrationseffekte; *UWSF Z. Umweltchem. Ökotox.* 10, 281-284, **1998**
- FRANZARING, J.; VAN DER EERDEN, L.J.M.; VAN DIJK, C.J.; HELSPER, J.P.F.G.; PIKAAR, P.J.J.; NIJHUIS, E.H.; TONNEIJCK, A.E.G.:** Assessing the chronic effects of atmospheric tetrachloroethylene (PER) on plants - Technical Report. Note 48. Plant Research International, Wageningen, The Netherlands, **2000**
- GAGGI, C.; BACCI, E.:** Accumulation of chlorinated hydrocarbon vapours in pine needles. *Chemosphere* 14, 451-456, **1985**
- GARCIA, J.P.; BAYNE-MASCLET, S.; MOUVIER, G.:** Emissions of volatile organic compounds by coal-fired power stations. *Atm. Environ.* 26A, 1589-1597, **1992**
- GEIGER, J.; HOFFMANN, T.; KAHL, J.; KLOCKOW, D.; KORTE, E.H.; SCHRADER, W.:** Using thermodesorption-GC / cryocondensation-FT-IR for the measurement of biogenic VOC emissions. *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 148-154, **1998**
- GERLACH, D.:** Botanische Mikrotechnik. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1984**
- GILLI, G.; SCURSATONE, E.; BONO, R.; NATALE, P.; GROSA, M.:** An overview of atmospheric pollution in Italy before the use of new gasoline. *The Science of the Total Environment* 93, 51-56, **1990**
- GILLI, G.; SCURSATONE, E.; BONO, R.; PALIN, L.:** Use of leaded gasoline and volatile halogenated hydrocarbon emission from automotive exhaust. *The Science of the Total Environment* 79, 281-286, **1989**
- GLUCH, W.:** Regionales Biomonitoring mit Kiefern (*Pinus silvestris* L.) als Indikator. *Arch. Nat.schutz Landsch.forsch.* 31, 203-215, **1991**
- GORDON, M.; CHOE, N.; DUFFY, J.; EUKAN, G.; HEILMAN, P.; MUIZNIEKS, I.; RUSZAJ, M.; SHURTLEFF, B.; STRAND, S.; WILMOTH, J.; NEWMAN, L.A.:** Phytoremediation of Trichloroethylene with Hybrid Poplars. *Environmental Health Perspectives* 106, 1001-1004, **1998**
- GÖRITZ, H.:** Laub- und Nadelgehölze für Garten und Landschaft. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag. 4. Auflage. Berlin, **1976**
- GOTOH, M.; HOBARA, H.; KOBAYASHI, M.; OKUDA, M.:** Pollution due to Trichloroacetic Acid in Clams (*Tapes japonica*) in an Estuary Adjacent to Industrial Areas. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 74-80, **1998**
- GRIBBLE, G.W.:** Naturally occurring organohalogen compounds. *Acc. Chem. Res.* 31, 141-152, **1998**
- GRIBBLE, G.W.:** The diversity of naturally produced organohalogenes. *Chemosphere* 52, 289-297,

2003

- GRIMMER, G.; SCHMIDT, W.:** Modellversuche zur Phytotoxizität von Halogenkohlenwasserstoffen. *Angew. Chem.* 98, 807-808, **1986**
- GROSSMANN, J.; PETER, H.; MÜLLER, H.G.:** Systematische Gefahrenbeurteilung im Rahmen von Altlasten-Großprojekten. *Altlasten Spektrum* 2, 160-166, **2000**
- GÜNTHARDT-GEORG, M.S.:** Epicuticular Wax of needles of *Pinus cembra*, *Pinus sylvestris* and *Picea abies*; *Eur. J. For. Path.* 16, 400-408, **1986**
- HAFNER, CH.; ERDMENGER, E.; JUNG, K.; GEHRE, M.; SCHÜÜRMAN, G.:** Stable Isotope tracer technique as a tool to increase the sensitivity of plant growth bioassays - investigations with pentachlorophenol, trichlorophenol, trichloroacetic acid and γ -HCH. *Fresenius Environmental Bulletin* 9, 1-2, **2000**
- HAFNER, CH.; JUNG, K.:** Aufnahme von [^{13}C]Trichloressigsäure aus dem Boden und dessen Wirkung auf den Stickstoffmetabolismus bei *Pinus sylvestris* - eine $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ - Tracerstudie, unveröffentlicht
- Hafner, L.:** Zur Feinstruktur der geschädigten Kiefernnadel. *Allg. Forstzeitschrift* 45, 1119-1121, **1986**
- HAIBER, G.; JACOB, G.; NIEDAN, V.; NKUSI, G.; SCHÖLER, H.F.:** The occurrence of trichloroacetic acid (TCAA) - Indications of a natural production? *Chemosphere* 33, 839-849, **1996**
- HAN, JONG-IN; LONTOH, S.; SEMRAU, D.J.:** Degradation of chlorinated and brominated hydrocarbons by *Methylomicrobium album* BG8. *Arch. Microbiol.* 172, 393-400, **1999**
- HASELMANN, K.F.; LATURNUS, F.; SVENSMARK, B.; GROEN, C.:** Formation of chloroform in spruce forest soil - results from laboratory incubation studies. *Chemosphere* 41, 1769-1774, **2000**
- HEAL, M.R.; DICKEY, C.A.; CAPE, J.N.; HEAL, K.V.:** The routes and kinetics of trichloroacetic acid uptake and elimination in Sitka spruce (*Picea sitchensis*) saplings via atmospheric deposition pathways. *Atmospheric Environment* 37, 4447-4452, **2003**
- HEBACH, A.; OBERHOF, A.; DAHMEN, N.; DINJUS, E.:** Characterizing surfactants for usability in CO₂ surface treatment processes. Annual Meeting of the GDCh Special Group Waschmittelchemie (Detergent Chemistry)!. Würzburg, 2.-3.4.2001; *Tenside Surfactants Detergents* 38, 346-348, **2001**
- HENNIG, P.; STEINBORN, A.; ENGEWALD, W.:** Investigation of the Composition of *Pinus peuce* Needle Oil by GC-MS and GC-GC-MS; *Chromatographia* 38, 689-693, **1994**
- HERDERS KONVERSATIONSLEXIKON:** Band 8, 3.Auflage, Freiburg im Breisgau, **1907**
- HILTON, J.L.; ARD, J.S.; JANSEN, L.L.; GENTNER, W.A.:** The pantothenate – synthesizing enzyme, a metabolic site in the herbicidal action of chlorinated aliphatic acids. *Weeds* 7, 381-396, **1959**
- HILTON, J.L.; JANSEN, L.L.; GENTNER, W.A.:** Beta-alanine protection of yeast growth against the inhibitory action of several chlorinated aliphatic acid herbicides. *Plant Physiol.* 33, 43 – 45, **1958**
- HIRVONEN, A.; TUKHANEN, T.; KALLIOKOSKI, P.:** Formation of chlorinated acetic acids during UV/H₂O₂- Oxidation of ground water contaminated with chlorinated ethylenes. *Chemosphere* 32, 1091-1102, **1996**
- HOEKMAN, S.K.:** Speciated Measurement and Calculated Reactivities of Vehicle Exhaust Emissions from Conventional and Reformulated Gasolines. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1206-1216, **1992**
- HOEKSTRA, E.J. :** Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment. *Chemosphere* 52, 355-369, **2003**
- HOEKSTRA, E.J.; DE LEER, E.W.B.; BRINKMAN, U.A.T.:** Natural formation of chloroform and brominated trihalomethanes in soil. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3724-3729, **1998**
- HOEKSTRA, E.J.; DE LEER, E.W.B.; BRINKMANN, U.A.T.:** Findings supporting the natural formation of trichloroacetic acid in soil. *Chemosphere* 38, 2875-2883, **1999b**
- HOEKSTRA, E.J.; DE LEER, E.W.B.; BRINKMANN, U.A.T.:** Mass balance of trichloroacetic acid in the soil top layer. *Chemosphere* 38, 551-563, **1999**
- HOEKSTRA, E.J.; DE LEER, W.B.:** Organohalogenes: the natural alternatives. *Chemistry in Britain* 31; 127-131, **1995**
- HUTTUNEN, S.; HAVAS, P.; LAINE, K.:** Effects of air pollution on the wintertime water economy of Scots pine (*Pinus sylvestris*). *Holarctic Ecology*, 94-101, **1981**
- HUTTUNEN, S.; LAINE, K.:** Effects of air-borne pollutants on the surface wax structure of *Pinus sylvestris* needles. *Ann. Bot. Fennici* 20, 79-86, **1983**
- HUTTUNEN, S.; LAINE, K.:** The Structure of pine needle surface (*Pinus sylvestris* L.) and the deposi-

- tion of air-borne pollutants. *Archiwum ochrony srodowiska* 2-4, 29-38, **1981**
- ISODOROV, A.V.:** Organic Chemistry of the Earth's Atmosphere. Springer, Berlin, **1990**
- ITOH, N.; KUTSUNA, S.; IBUSUKI, T.:** A product study of the OH radical initiated oxidation of perchloroethylene and trichloroethylene. *Chemosphere* 28, 2029-2040, **1994**
- JENDRZEJEWSKI, N.; EGGENKAMP, H.G.M.; COLEMAN, M.L.:** Characterisation of chlorinated hydrocarbons from chlorine and carbon isotopic compositions: scope of application to environmental problems; *Applied Geochemistry* 16, 1021-1031, **2001**
- JORDAN, A.:** Volcanic Formation of Halogenated Organic Compounds. *The Handbook of Environmental Chemistry* 3, 121-139, **2003**
- JORDAN, A.; FRANK, H.:** Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HFC/HCFCs. *Environmental Science & Technology* 33, 522-527, **1999**
- JUUTI, S.; HIRVONEN, A.; TARHANEN, J.; HOLOPAINEN, J.K. AND RUUSKANEN, J.:** Trichloroacetic acid in pine needles in the vicinity of a pulp mill. *Chemosphere* 26, 1859-1868, **1993**
- JUUTI, S.; HOEKSTRA, E.J.:** New Directions. The origins and occurrence of trichloroacetic acid. *Atmospheric Environment* 32, 3059-3060, **1998**
- JUUTI, S.; NOROKORPI, Y.; HELLE, T.; RUUSKANEN, J.:** Trichloroacetic acid in conifer needles and arboreal lichens in forest environments. *The Science of the Total Environment* 180, 117-124, **1996**
- JUUTI, S.; NOROKORPI, Y.; RUUSKANEN, J.:** Trichloroacetic acid (TCA) by atmospheric emissions of kraft pulp mills. *Chemosphere* 30, 439-448, **1995**
- KAO, C.M.; CHEN, S.C.; LIU, J.K.:** Development of a biobarrier for the remediation of PCE-contaminated aquifer. *Chemosphere* 43, 1071-1078, **2001**
- Kätzel, R.:** Über das physiologische Anpassungspotenzial der Birke. In: Die Birke im Nordostdeutschen Tiefland Eberswalder Forschungsergebnisse zum Baum des Jahres 2000. Schriftenreihe des Ministeriums für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung, Eberswalder Forstliche Schriftenreihe Band XI, Landesforstanstalt Eberswalde, Brandenburg, **2000**
- KEENE, W.C.; KHALIL, M.A.K.; ERICKSON, D.J.; MCCULLOCH, A.; GRAEDEL, T.E.; LOBERT, J.M.; AUCOTT, M.L., SUN LING GONG, HARPER, D.B.; KLEIMAN, G., MIDGLEY, P; MOORE, R.M.; SEUZARET, C.; STURGES, W.T.; BENKOVITZ, C.M.; KOROPALOV, V.; BARRIE, L.A.; YI FAN LI:** Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: Reactive Chlorine Emissions Inventory. *J. of Geophys. Res.* 104, 8429-8440, **1999**
- KEPPLER, K.; EIDEN, R.; NIEDAN, V.; PRACHT, J.; SCHÖLER, F.:** Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. *Nature* 403, 298-301, **2000**
- KERSTING, F.:** Zur Queckenbekämpfung mit TCA. *MBBLA* 87, 90-94, **1957**
- KEYMEULEN, R.; SCHAMP, N.; VAN LANGENHOVE, H.:** Uptake of gaseous toluene in plantleaves: A two compartment model. *Chemosphere* 31, 3961-3975, **1995**
- KHALIL, M.A.K.:** Reactive chlorine compounds in the atmosphere. *Handbook of Environmental Chemistry Vol. 4 (E), Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere*, **1999**
- KHALIL, M.A.K.; MOORE, R.M.; HARPER, D.B.; LOBERT, J.M.; ERICKSON, D.J.; KOROPALOV, V.; STURGES, W.T.; KEENE, W.C.:** Natural emissions of chlorine-containing gases: Reactive Chlorine Emissions Inventory. *J. of Geophys. Res.* 104, 8333-8346, **1999**
- KILIAN, G.; FAHIMI, I.; SCHÖLER, H.F.:** Natürliche Bildung von chlorierten Essigsäuren in Böden und Sedimenten. *Vom Wasser* 99, 131-136, **2002**
- KLEIN, A.:** Halogenierte Essigsäuren in der Umwelt. *Berichte aus der Umwelttechnik*. Shaker Verlag Aachen. 163, **1997**
- Kolbe, A.; Schütte, H.R.:** Über das Verhalten von Trichloressigsäure in Pflanzen und Böden. *Nachrichtenblatt für Pflanzenschutz der DDR* 36, 117-119, **1982**
- KOMOSSA, D.; LANGEBARTELS, C.; SANDERMANN, H.:** Metabolic processes for organic chemicals in plants. In: S. Trapp, J.C. McFarlane (eds.): *Plant contamination. Modelling and simulation of organic chemical processes*. Lewis Publ./CRC Press, Boca Raton, 69-103, **1994/95**
- KOPPMANN, R.; JOHNNEN, F.J.; PLASS-DÜLMER, C.; RUDOLPH, J.:** Distribution of methylchloride, dichloromethane, trichloroethane and tetrachloroethene over the atlantic. *J. Geophys. Res.* 98, 20517-20526, **1993**
- KREEB, K.H.:** Ökophysiologie natürlicher Stresseinwirkungen; *Ber.Dtsch.Bot.Ges.* 84, 485-496, **1971**
- KREMER, B.P.:** Bäume – heimische und eingeführte Arten. Mosaikverlag München, **1984**

- KRISTEN, U.; LOCKHAUSEN, J.; PETERSEN, W.; SCHELL, R.; SCHULT, B.; STRUBE, K.; URBASCH, I.; FIGGE, K.; FRANK, W.; VINCON, A.; FRANK, H.:** Effects of Trichloroacetic Acid on Norway Spruce Needles: Fungal Infection and Changes in Mesophyll Chloroplasts. *Mitt. Inst. Allg. Bot. Hamburg*, Band 25, 15-24, **1995**
- KRISTEN, U.; LOCKHAUSEN, J.; PETERSEN, W.; SCHULT, B.; STRUBE, K.:** Veränderungen an Fichtennadeln nach Begasung mit 2,4- Dinitrophenol, Benzaldehyd, Furfural, Trichlorethan und Trichloressigsäure. In Michaelis, W. und Bauch, J. (Hrsg.): *Luftverunreinigungen und Waldschäden am Standort Postturm A, Forstamt Farchau/ Ratzeburg*. GKSS- Forschungszentrum Geesthacht GmbH Geesthacht. GKSS 92/E/100, 341-352, **1992**
- KRIVAN, V.; SCHALDACH, G.:** Untersuchungen zur Probenahme und Vorbehandlung von Baumnadeln zur Elementaranalyse; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 324, 158-167, **1986**
- Krüger, H.:** Bisherige Ergebnisse der Queckenbekämpfung mit Na-Trichloracetat (Na-TCA) im Obstbau. *Dt. Gartenbau* 6, **1959**
- KURTH, H.:** Gegenwärtiger Stand und Aussichten auf dem Gebiet der chemischen Unkrautbekämpfung in der DDR. *Die deutsche Landwirtschaft* 12 (3), **1961**
- KURTH, H.:** Untersuchungen über die Anwendung chlorierter Propionsäuren zur Vernichtung unerwünschten Pflanzenwuchses. *Die Deutsche Landwirtschaft* 12 (3), **1961**
- LANDOLT, W.; BÜHLMANN, U.; BLEULER, P.; BUCHER, J.B.:** Ozone exposure-response relationships for biomass and root/shoot ratio of beech (*Fagus sylvatica*), ash (*Fraxinus excelsior*), Norway spruce. *Environmental Pollution* 109, 473-478, **2000**
- LANGE, CH. A.:** Untersuchungen zur phytotoxischen Wirkung von Tetrachlorethen und Trichloressigsäure auf Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) und Birke (*Betula pendula* Roth). Dissertation. Technische Universität Dresden. 2005
- LANGE, Ch.A.; KOTTE, K.; WEIBFLOG, L.; KRUEGER, G.H.J.:** Trichloroacetic acid and its influence on the photosynthesis efficiency of pine needles (Scots Pine; *Pinus sylvestris* L.). Posterpräsentation zum Symposium Naturally Produced Organohalogenes. 2nd International Conference Heidelberg, 30.09. – 03.10. **2001**
- LANGE, CH.A.; KOTTE, K.; WEIBFLOG, L.; PFENNIGSDORFF, A.:** Fast chlorophyll-a-fluorescence kinetic analysis to assess phytotoxic effects induced by trichloroacetic acid (TCA) on Scots pines (*Pinus sylvestris* L.) and birches (*Betula pendula* ROTH). In: Landmesser, H.: *Chemie und Forstwirtschaft – Gegensatz oder Symbiose*. Forstwissenschaftliche Beiträge Tharandt / Contributions to Forest Sciences. Beiheft 4, 86 – 104, **2003**
- LANGE, CH.A.; WEIBFLOG, L.; STRASSER, R.J.; KRÜGER, G.; PFENNIGSDORFF, A.:** Phytotoxic effects of Trichloroacetic acid on Scots Pine and Birch proved by Chl-a-Fluorescence and the JIP-Test. *South African Journal Determined of Botany* 70, **2004**, in print
- LARCHER, W.:** *Ökophysiologie der Pflanzen: Leben, Leistung und Stressbewältigung der Pflanzen in ihrer Umwelt*. 6.neubearb. Auflage. Ulmer Verlag, Stuttgart, **2001**
- LASSL, M.; SCHOLZ, S.:** Flächenrecycling – Grundwassermanagement – Umweltrecht. Berichte vom 18. Bochumer Altlasten- Seminar 2002 und 13. Leipziger Altlasten- Seminar **2002**.
- LATURNUS, F.:** Volatile halocarbons released from Arctic macroalgae. *Marine Chemistry* 55, 359-366, **1996**
- LEBEL, G.L.; BENOIT, F.M.; WILLIAMS, D.T.:** A One-Year Survey of Halogenated Disinfection By-Products in the Distribution System of Treatment Plants Using Three Different Disinfection Processes. *Chemosphere* 34, 2301-2317, **1997**
- LECLOUX, A.J.:** Scientific activities of Euro Chlor in monitoring and assessing naturally and man-made organohalogenes. *Chemosphere* 52, 521–529, **2003**
- LICHTENTHALER, H.K.; RINDERLE, U.:** The role of chlorophyll fluorescence in the detection of stress conditions in plants. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 19 (1), 29-85, **1988**
- LIGNELL, R.; HEINONEN-TANSKI, H.; UUSI-RAUVA, A.:** Degradation of Trichloroacetic Acid (TCA) in Soil. *Acta Agric. Scand.* 34, 3-8, **1984**
- LOBERT, J.M.; KEENE, W.C.; LOGAN, J.A.; YEVICH, R.:** Global chlorine emissions from biomass burning: Reactive Chlorine Emissions Inventory. *J. of Geophys. Res.* 104, 8373-8389, **1999**
- LONTOH, S.; SEMRAU, J.D.:** Methane and Trichloroethylene Degradation by *Methylosinus trichosporium* OB3b Expressing Particulate Methane Monooxygenase. *Applied and Environmental* 64, 1106-1114, **1998**

- LÜTTGE, U.; KLUGE, M.; BAUER, G.: Botanik. Wiley Verlag VCH, Weinheim, 3. Auflage, **1999**
- LYR, H.; FIEDLER, H.J.; TRANQUILLINI, W.: Physiologie und Ökologie der Gehölze. Gustav Fischer Verlag Jena. Stuttgart, **1992**
- MARSHALL, R.A.; HAMILTON, J.T.G.; DRING, M.J.; HARPER, D.B.: The red alga *Asparagopsis taxiformis*/Falkenbergia hillebrandii – a possible source of trichloroethylene and perchloroethylene. *Limnol. Oceanogr.* 45, 516-519, **2000**
- MATUCHA, M.; FORCZEK S.T.; GRYNDLER, M.; UHLIROVA, H. FUKSOVA, K.; SCHRÖDER, P.: Trichloroacetic acid in Norway spruce/soil-system I. Biodegradation in soil. *Chemosphere* 50, 303–309, **2003**
- MATUCHA, M.; UHLIROVA, H.; BUBNER, M.: Investigation of uptake, translocation and fate of trichloroacetic acid in Norway spruce (*Picea abies*/L./Karst.) using ¹⁴C- labelling. *Chemosphere* 44, 217-222, **2001**
- MAURER, W.; SCHALDACH, G.; WAGENER, W.; PETERS, J.: Bestimmung essentieller und toxischer Kationen in Nadeln von Koniferen; *Fresenius Z anal Chem* 322, 359-364, **1985**
- MAYER, F.: Zur Wirkungsweise von Trichloracetat auf die höhere Pflanze. *Z. Naturforschg.* 12b, 336-346, **1957**
- MCCULLOCH, A.: Trichloroacetic acid in the environment; *Chemosphere* 47, 667-686, **2002**
- MCCULLOCH, A.; AUCOTT, M.L.; BENKOVITZ, C.M.; GRAEDEL, T.E.; KLEIMAN, G.; MIDGLEY, P.M.: Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities. *Journal of Geophysical Research* 104, 8391-8403, **1999a**
- MCCULLOCH, A.; AUCOTT, M.L.; GRAEDEL, T.E.; Kleiman, G.; Midgley, P.M.; Yi-Fan Li: Industrial emissions of trichloroethene, tetrachlorethene and dichlormethane: Reactive Chlorine Emissions Inventory. *Journal of Geophysical Research* 104, 8417-8424, **1999b**
- MCCULLOCH, A.; MIDGLEY, P.M.; FISHER, D.A.: Distribution of emissions of chlorofluorocarbons (CFC's) 11, 12, 113, 114 and 15 among reporting and non-reporting countries in 1986. *Atmospheric Environment* 28, 2567-2582, **1994**
- MDSE (Mitteldeutsche Sanierungs- und Entsorgungsgesellschaft mbH): Unter: www.mdse.de - stand März **2004**
- MICHAELIS, W.; BAUCH, J.: Luftverunreinigungen und Waldschäden am Standort Postturm, Forstamt Farchau/Ratzeburg. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH. Geesthacht. GKSS 92/E/100, 455, **1992**
- MIDGLEY, P.M.; MCCULLOCH, A.: International regulations on halocarbons. *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 4, part E, Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere. Springer Verlag, **1999**
- MIDGLEY, P.M.; MCCULLOCH, A.: Production, sales and emissions of halocarbons from industrial sources. *Handbook of Environmental Chemistry* Vol. 4 part E Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere. Springer Verlag, **1999**
- MIDGLEY, P.M.; MCCULLOCH, A.: Properties and applications of industrial halocarbons. *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 4, part E, Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere. Springer Verlag, **1999**
- MIDGLEY, P.M.; MCCULLOCH, A.: The production and global distribution of emissions to the atmosphere of 1,1,1-Trichloroethane (Methyl Chloroform). *Atmos. Environ.* 29, 1601-1608, **1995**
- MOHR, H.; SCHOPFER, P.: Pflanzenphysiologie. Springer-Verlag Berlin, 4.Auflage, **1992**
- MÜLLER, G.; NKUSI, G.; SCHÖLER, H.F.: Natural Organohalogenes in Sediment. *J. prakt. Chem.* 338, 23-29, **1996**
- MUN (MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ DES LANDES SACHSEN-ANHALT): Bitterfeld - Information des Landes Sachsen-Anhalt zum Nationalen Sonderprogramm Bitterfeld - Halle - Merseburg. Magdeburg, **1994**
- MYNENI, S.C.B.: Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material. *Science* 295, 1039-1041, **2002**
- NARAYANAN, M.; DAVIS, L.C.; ERICKSON, L.E.: Fate of volatile chlorinated organic compounds in a laboratory chamber with alfalfa plants. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2437-2444, **1995**
- NEUEFEIND, T.; HUBER, R.; DASENBROCK, H.; PRADE, L.; BIESELER, B.: Crystal structure of herbicide-detoxifying maize Glutathione S-transferase-I in complex an induced-fit mechanism; *J. Mol. Biol.* 274, 446-453, **1997**

- NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH AND SENIOR SERVICES:** Hazardous Substance Fact Sheet. Trichloroacetic acid. Chemikalieninformation. 1-6, **1997**
- NEWMAN, L.A.; CORTELLUCCI, R.; CRAMPTON, R.; DOMROES, D.; DUFFY, J.; EKUAN, G.; GORDON, M.; HASHMONAY, R.; HEILMAN, P.; KARSCIG, G.; MUIZNIEKS, I.; NEWMAN, T.; RUSZAJ, M.; WANG, X.; YOST, M.; STRAND, S.:** Remediation of Trichloroethylene in an artificial aquifer with trees: A controlled field study; *Environ. Sci. Technol.* 33, 2257-2265, **1999**
- NEWMAN, L.A.; STRAND, S.E.; CHOE, N.; DUFFY, J.; EKUAN, G.; RUSZAJ, M.; SHURLTEFF, B.B.; WILMOTH, J.; HEILMAN, P.; GORDON, M.P.:** Uptake and Biotransformation of Trichloroethylene by Hybrid Poplars. *Envir.Sci.Technol.* 31, 1062-1067, **1997**
- NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme):** Tetrachloroethylene. Assessment Report no. 15. Unter: www.nohsc.gov.au - Stand März 2004, **2001**
- NIEDAN, V.; KEPPLER, F.; AHLSDORF, B.; SCHÖLER, H.F.:** Bildung von Organohalogenen in einer kommunalen Kläranlage. *Vom Wasser* 91, 175-184, **1998**
- NILSSON, H.** Susceptibility of crop plants to herbicides in soil. Investigation in 1982-1984. *Weeds Weed Control* 26th, 225-231, **1985**
- NKUSI, G.; SCHÖLER, H.F.; MÜLLER, G.:** Überblick zum Vorkommen biogener halogenorganischer Verbindungen (BHOV). *Geowissenschaften und Umwelt*, **1994**
- NOKES, C.J.; FENTON, E.; RANDALL, C.J.:** Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters; *Wat. Res.* 33, 3557-3568, **1999**
- NOROKORPI, Y.; FRANK, H.:** Effect of stand density on damage to birch (*Betula pubescens*) caused by phytotoxic air pollutants; *Ann. Bot. Fennici* 30, 181-187, **1993**
- NOROKORPI, Y.; FRANK, H.:** Trichloroacetic acid as a phytotoxic air pollutant and the dose-response relationship for defoliation of Scots pine. *The Science of the Total Environment* 160/161. 459-463, **1995**
- NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BARTENBACH, S.; WEIßFLOG, L.; KELLNER, K.; KRÜGER, G.:** "Biomass Burning and Desertification Causes and Effects", *Desertification 2002*, Poster Cape Town (Südafrika), April **2002**
- NZENGUNG, V. A.; JEFFERS, P.:** Sequestration, phyto-reduction and phyto-oxidation of halogenated organic chemicals by aquatic and terrestrial plants. *International Journal of Phytoremediation* 3, 13-40, **2001**
- OECD SIDS – UNEP PUBLICATIONS:** Trichloroacetic Acids – CAS No. 76-03-9; **1998**
- PEARSON, C.R.:** C₁ and C₂ Halocarbons. In: *The Handbook of environmental chemistry* 3, Anthropogenic compounds, 69-88, Springer, Berlin/Heidelberg, **1980**
- PETERS, R.J.B.:** Chloroacetic acids in European soils and vegetation. *J. Environ. Monit.* 5, 275-280, **2003**
- PFENNIGSDORFF, A.; WIENHOLD, K.; WEIßFLOG, L.; SCHÜÜRMAN, G.:** Multielementanalyse von Kiefernadeln als Bioindikationssystem – Ergebnisse für Vanadium und Eisen im Raum Leipzig-Halle. In: *CANAS '93–Colloquium analytische Atomspektroskopie*) – Hrg.: Dittrich, K.; Welz, B.; **1993**
- PIK (Potsdam-Institut für Klimafolgenforschung e.V.):** Klimaszenarien und Klimaderivate – Vorsorge für Regionen und Unternehmen. Hrsg.: Dr. Manfred Stock. Potsdam, **2002**
- PLÜMACHER, J.:** Untersuchung verschiedener Kiefernstandorte in Berlin und Umgebung hinsichtlich ihrer Immissionsbelastung durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (LCKW) und Trichloroessigsäure. *Landschaftsentwicklung und Umweltforschung. Schriftenreihe des Fachbereichs Umwelt und Gesellschaft* 95, Berlin, **1995**
- PLÜMACHER, J.; RENNER, I.:** Determination of volatile chlorinated hydrocarbons and trichloroacetic acid in conifer needles by headspace gas- chromatography. *Fresenius` Journal of Analytical Chemistry* 347,129-135, **1993**
- PLÜMACHER, J.; SCHRÖDER, P.:** Accumulation and fate of C₁/C₂- Chlorocarbons and trichloroacetic acid in spruce needles from an austrian mountain site. *Chemosphere* 29, 2467-2476, **1994**
- POLLE, A.; RENNENBERG, H.:** **Field studies on Norway spruce trees at high altitudes: II. Defence systems against oxidative stress in needles.** *New Phytol* 121, 635-642, 1992
- POLZER, J.; BÄCHMANN, K.:** Untersuchungen von Abbauprodukten chlorierter Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre. *VDI Berichte* 745, 147-151, **1989**
- PRINN, R.G.; WEISS, R.F.; MILLER, B.R.; HUANG, J.; ALYEA, F.N.; CUNNOLD, D.M.; FRASER,**

- P.J.; HARTLEY, D.E.; SIMMONDS, P.G.:** Atmospheric Trends and Lifetime of CH_3CCl_3 and Global OH Concentrations. *Science* 269, 187-192, **1995**
- PRÜGEL, B.; LOOSVELDT, P.; GARREC, J.P.:** Changes in the content and constituents of the cuticular wax of *Picea abies* (L.) Karst. In relation to needle ageing and tree decline in five european forest areas. *Trees* 9, 80-87, **1994**
- REEVES, N.M.; HEAL, M.R.; CAPE, J.N.:** A new method for the determination of trichloroacetic acid in spruce foliage and other environmental media. *J. Environ. Monit.* 2, 447-450, **2000**
- REIMANN, S.; GROB, K. AND FRANK, H.:** Chloroacetic acids in rainwater. *Environmental Science & Technology* 30, 2340-2344, **1996**
- REISCHL, A.; REISSINGER, M.; HUTZINGER, O.:** Occurance and distribution of atmospheric organic micropollutants in conifer needles. *Chemosphere* 16, 2647-2652, **1987**
- REPP, G.:** Die Anwendung chemischer Unkrautbekämpfungsmittel in der österreichischen Forstwirtschaft. *Cbl. Ges. Forstwesen* 76, 168-189, **1959**
- RICHTER, J.:** Ahornlaub und Kiefernadeln: Was wird aus unseren Wäldern? 1.Auflage, Münster/Hiltrup, Landwirtschaftsverlag, **1995**
- RIEDERER, M.:** Die Cuticula als Barriere zwischen terrestrischen Pflanzen und der Atmosphäre. *Naturwissenschaften* 78, 201-208, **1991**
- RÖMPP- LEXIKON:** Unter: www.roempp.com – Stichwörter: TCAA, PER, TRI, Chloroform, Methylchlorid – Stand März 2004
- RÖMPP, A.; KLEMM, O.; FRICKE, W.; FRANK, H.:** Haloacetates in Fog and Rain. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1294-1298, **2001**
- RUDOLPH, J.; CZAPIEWSKI, K.; KOPPMANN, R.:** Emissions of methyl chloroform (CH_3CCL_3) from biomass burning and the tropospheric methyl chloroform budget; *Geophys. Res. Lett.* 27, 1887-1890, **2000**
- RUDOLPH, J.; KHEDIM, A.; KOPPMANN, R.:** Field Study of the Emissions of Methyl Chloride and other Halocarbons from Biomass Burning in Western Africa. *J. of Atm. Chem.* 22, 67-80, **1995**
- RUDOLPH, J.; KOPPMANN, R.; PLASS-DOLMER, C.:** The budgets of ethane and tetrachlorethene: is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere? *Atmospheric Environment* 30, 1887-1894, **1996**
- SCARRATT, M.G.; MOORE, R.M.:** Production of methyl bromid and mthyl chloride in laboratory cultures of marine phytoplankton II. *Marine Chemistry* 59, 311-320, **1998**
- SHELL, R.; KRISTEN, U.:** Trichloressigsäure begünstigt Pilzinfektionen von Fichtennadeln. In: Michaelis, W. und Bauch, J. (Hrsg.): Luftverunreinigungen und Waldschäden am Standort Postturm A, Forstamt Farchau/Ratzeburg. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH Geesthacht, GKSS 92/E/100, 353-363, **1992**
- SCHITTENHELM, J., WESTPHAL, S., TODER, S. AND WAGNER, E.:** Das antioxidative System der Fichte: Einfluss von verschiedenen Stressfaktoren. *Forstwiss. Cbl.* 112, 240-250, **1993**
- SCHMIDT, E.:** Ökotoxikologische Wirkungen atmosphärischer Trichloressigsäure in pflanzlichen Systemen. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. **2003**
- SCHMITT, U.; BÄUCKER, E.; LEHMANN, L.:** Zur Morphologie von Nadeln geschädigter Fichten aus dem Ost- Erzgebirge. *Forstwissenschaftliches Zentralblatt* 116, 381- 393, **1997**
- SCHNABEL, W.E.; DIETZ, A.C.; BURKEN, J.G.; SCHNOOR, J.L.; ALVAREZ, P.J.:** Uptake and translocation of Trichloroethylene by edible garden plants. *Wat. Res.* 31, 816-824, **1997**
- SCHNOOR, J.L.:** Phytoremediation. Technology Evaluation Report TE-98-01. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, **1997**
- SCHÖLER, H.F.:** Fluxes of Trichloroacetic Acid between Atmosphere, Biota, Soil and Groundwater. Institut of Environmental Geochemistry, University of Heidelberg, **1998**
- SCHÖLER, H.F.; HAIBER, G.; NIEDAN, V.W.; NKUSI, G.:** Trichloroacetic acid (TCAA) - Formation and degradation as parts of a natural cycle. World Chlorine Council Workshop, Garmisch-Partenkirchen, 53-66, **1996**
- SCHÖLER, N.; NIEDAN, V.W.:** Natürliche Organohalogenverbindungen in der Umwelt. *ATV-DVWK-Schriftenreihe* 18, 10-29, **2000**
- SCHOLL, H.:** Phytotoxische organische Luftverunreinigungen - analytische Erfassung und Untersuchung des Wirkungspotentials. Dissertation, Universität Tübingen, **1993**
- SCHOPFER, P.; BRENNICKE, A.:** *Pflanzenphysiologie*. Springer-Verlag, 5.Auflage, **1999**

- SCHREIBER, L.; SCHÖNHERR, J.:** Uptake of two chlorinated chemicals in conifer needles: reversibility and compartmental analysis. *New Phytol.* 123, 547-554, **1993**
- SCHRÖDER, P.:** Halogenated air pollutants. Responses of plant metabolism to air pollution and global change. Ed. L.J. De Kok and I. Stulen, 131-145, **1998**
- SCHRÖDER, P.; JUUTI, S.; ROY, S.; SANDERMANN, H.; SUTINEN, S.:** Exposure to Chlorinated Acetic Acids: Responses of Peroxidase and Glutathione S-Transferase Activity in Pine Needles. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 4, 163-171, **1997**
- SCHRÖDER, P.; WEISS, A.; BERKAU, C.:** Untersuchungen zur Deposition und Entgiftung luftgetragener Chlorkohlenwasserstoffe in Fichtennadeln. In: 2. Statusseminar der PBWU zum Forschungsschwerpunkt „Waldschäden“. *GSF-Bericht* 26, 161-172, **1991**
- SCHUCK, H.J.:** Die Zusammensetzung der Nadelwachse von *Pinus silvestris* in Abhängigkeit von Herkunft und Nadelalter sowie ihre Bedeutung für die Anfälligkeit gegenüber *Lophodermium pinastri*. *Flora* 161, 604-622, **1972**
- SCHÜTT, P., SCHUCK, H.J., STIMM, B.:** Lexikon der Forstbotanik. Morphologie, Pathologie, Ökologie und Systematik wichtiger Baum- und Straucharten. Unter Mitarbeit von G. Aas, R. Baasch, H. Blaschke, M. Dobner, E. Krug, J. Maier, H. Schill, H.J. Schuck, P. Schütt und B. Stimm. *Ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg/Lech.*, **1992**
- SCHÜTT, P.; SCHUCK, H.J.:** Jahreszeitliche Schwankungen in der Zusammensetzung der Kuticulärwachse von *Pinus silvestris*. *Flora* 162, 206-214, **1973**
- SCOTT, B.F.; MACTAVISH, D.; SPENCER, C.; STRACHAN, W.M.J.; MUIR, D.C.G.:** Haloacetic Acids in Canadian Lake Waters and Precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 34, **2000**
- SENSTADTUM (Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz Berlin):** Luftverunreinigungen in Berlin. Schriftenreihe zur Luftreinhaltung in Berlin 12, Selbstverlag Berlin, **1991**
- SIDEBOTTOM, H.; FRANKLIN, J.:** The atmospheric fate and impact of hydrochlorofluorocarbons and chlorinated solvents, *Pure & Appl. Chem.* 68, 1757-1769, **1996**
- SIMONICH, L.S.; HITES, R.A.:** Organic Pollutant Accumulation in Vegetation. *Environmental Science & Technology* 29, **1995**
- SIMPSON, I.J.; WINGENTER, O.W.; WESTBERG, D.J.; FUELBERG, H.E.; KILEY, C.M.; CRAWFORD, J.H.; MEINARDI, S. BLAKE, D.R.; ROWLAND, F.S.:** Airborne measurements of cirrus-activated C₂Cl₄ depletion in the upper troposphere with evidence against Cl reactions. *Geophys. Res. Lett.* 30, 2025, **2003**
- SINGER, P.C.:** Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Wat. Sci. Tech.* 40, 25-30, **1999**
- SMIDT, S.:** Assessment of the relevance of VOC's to forest trees – General remarks. *Organic Xenobiotics and Plants. Umweltbundesamt/Federal Environment Agency – Austria, CP-024*, 85-91, **1998**
- SMIDT, S.:** Waldschädigende Luftverunreinigungen. *Forstliche Bundesversuchsanstalt Wien*, **2000**
- SMITH, W.H.:** Air Pollution and Forests; Interaction Between Air Contaminants and Forest Ecosystems; 2nd Edit. Springer-Verlag, New York, **1990**
- SPANGENBERG, D.; MÖLLER, U.; KLEINERMANN, K.:** Photooxidation of exhaust pollutants / IV. Photocatalytic and thermal decomposition of trichloroacetic acid: degradation efficiencies and products. *Chemosphere* 33, 43-49, **1996**
- STEGMANN, R.; DEIPSER, A.; WOYCZECHOWSKI, H.:** Untersuchungen zum Verhalten von ausgewählten organischen Schadstoffen unter kontrollierten Deponiemilieubedingungen in Laborlysimetern (Abbau von FCKW/LCKW in Müll und Kompost). *DFG-Abschlußbericht (unveröffentlicht)*, **1994**
- STEINECKE, H.; SCHUBERT, P.:** Die Pflanzen des Jahres 2000 – die Hängebirke. Unter: www.stadtfrankfurt.de – Stand März/2004
- STRACHAN, W.M.J.; ERIKSSON, G.; KYLIN, H.; JENSEN, S.:** Organochlorine compounds in pine needles: Methods and trends. *Environ. Tox. Chem.* 13, 443-451, **1994**
- STRAUSS, A.J.:** The effect of C₂-chlorohydrocarbons and their phytotoxic metabolites on photosynthesis of crop plants and natural vegetation. M.sc. thesis, Faculty of Natural Sciences. Potchefstroom University for Christian Higher Education, Potchefstroom, South Africa, **2002**
- STRAUSS, A.J.; VAN HEERDEN, P.D.R.; KRÜGER, G.H.J.:** The effect of the atmogenically produced phytotoxic C₂-chlorohydrocarbon metabolite, trichloroacetic acid, on photosynthesis of crop plants (poster). Joint International Conference of the South African Association of Botanists and

- the International Society of Ethnopharmacology. Pretoria, 7-11 January **2003**
- SUNDTRÖM, J.; COLLÈN, J.; ABRAHAMSSON, K.; PEDERSEN, M.:** Halocarbon Production and in vivo Bromating Activity of *Eucheuma Denticulatum*. *Phytochemistry* 42, 1527-1530, **1996**
- SUTINEN, M.L.; REPO, T.; SUTINEN, S.; LASAROV, H.; ALVILA, L.; PAKKANEN, T.T.:** Physiological changes in *Pinus sylvestris* needles during early spring under sub-arctic conditions. *Forest Ecology and Management* 135, 217-228, **2000**
- SUTINEN, S.; JUUTI, S.; KOIVISTO, L.; TURUNEN, M.; RUUSKANEN, J.:** The uptake of and structural changes induced by trichloroacetic acid in the needles of Scots pine seedlings. *J.Experim.Bot.* 46, 1223-1231, **1995**
- SUTINEN, S.; WALLIN, G.; KARLSSON, P.E.; SKÄRBY, L.; SELLDÉN, G.:** Cell ultrastructure of needles from saplings of Norway spruce, *Picea abies* (L) Karst., exposed to ozone and low phosphorus supply in open-top chambers. *Chemosphere* 36, 691-696.
- SUTINEN, S.; JUUTI, S.; RYYPPO, A.:** Long-term exposure of Scots pine seedlings to monochloroacetic and trichloroacetic acid: Effects on the needles and growth. *Annales Botanici Fennici* 34, 265-273, **1997**
- SYDOW, L.; BORÈN, H.; GRIMVALL, A.:** Chloroacetates in Snow, Firn and Glacier Ice. *Chemosphere* 39, 2479-2488, **1999**
- SYDOW, L.M.; NIELSEN, A.; GRIMVALL, A.B.; BORÈN, H.B.:** Cloro- and Bromoacetates in natural archives of firn from Antarctica. *Enviorn. Sci. Technol.* 34, 239-245, **2000**
- TAUCHNITZ, E.:** Herbizide weisen neue Wege in der Forstwirtschaft. Ständiges Neuererzentrum der sozialistischen Landwirtschaft der DDR, Abteilung Agrarpropaganda, Leipzig- Markkleeberg, **1963**
- TAUCHNITZ, E.:** Waldpflege mit Herbiziden. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag Berlin, **1969**
- THIEKEN, A.:** Schadstoffmuster in der regionalen Grundwasserkontamination der mitteldeutschen Industrie- und Bergbauregion Bitterfeld-Wolfen. Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, **2001**
- THÜNER, L.P.; BARNES, I.; BECKER, K.H.; WALLINGTON, T.J.; CHRISTENSEN, L.K.; ORLANDO, J.J.; RAMACHER, B.:** Atmospheric chemistry of tetrachloroethene ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$): Products of chlorine atom initiated oxidation. *J. Phys. Chem. (A)* 103, 8657-8663, **1999**
- THUROW, K.; KOCH, A.; STOLL, N.:** Thermodesorptions-Gaschromatographie als innovative Methode der probenvorbereitungsfreien Gasphasenanalytik an Bodenproben. *Gerstel Aktuell* 4, 14-15, **1998**
- TIBBITTS, T.W.; HOLM, L.:** Accumulation and distribution of TCA in plant tissues. *Weeds* 6, 146-151, **1954**
- TICHENOR, L.B.; EL-SINAWI, A.; YAMADA, T.; TAYLOR, P.H.; PENG, J.; HU, X.; MARSHALL, P.:** Kinetic studies of the reaction of hydroxyl radicals with trichloroethylene and tetrachloroethylene. *Chemosphere* 42, 571-577, **2001**
- TREBST, A.:** Herbizide im Photosynthetischen Elektronentransport. In *Schadwirkungen auf Pflanzen*. Hock, B.; Elstner, E.F. (eds.) Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg-Berlin-Oxford, 3. Aufl., 175-186, **1995**
- UDEN, P.C.; MILLER, J.W.:** Chlorinated acids and Chloral in drinking water. *Water Works Assoziation*. 75, 524-527, **1983**
- UHLIROVA, H.; MATUCHA, M.; KRETZSCHMAR, MARION; BUBNER, M.:** Aufnahme und Verteilung von Trichloressigsäure in Trieben Norwegischer Fichte. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 8, 138-142, **1996**
- VOGEL, T.M.; MCCARTY, P.L.:** Biotransformation of Tetrachloroethylene to Trichloroethylene, Dichloroethylene, Vinyl Chlorid and Carbon Dioxid under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 49, 1080-1083, **1985**
- WAGENFÜHR, R.:** Anatomie des Holzes. VEB Fachbuchverlag Leipzig. 2.(neubearb.) Auflage, **1980**
- WANG, J.; FARRELL, J.:** Investigating the Role of Atomic Hydrogen on Chloroethene Reactions with Iron Using Tafel analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, 3891-3896, **2003**
- WEISS, P.:** Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, Trichloressigsäure und Nitrophenole in Fichtennadeln. In: *Pflanzentoxische organische Schadstoffe und enzymatische Reaktionen in Fichten emittentenferner Waldstandorte Österreichs*. Umweltbundesamt GmbH, Wien, **2000**
- WEIBFLOG, L.; LANGE, CH. A.; KOTTE, K.; PFENNIGSDORFF, A.:** Einfluss luftgetragener leicht-

- flüchtiger C₂-Kohlenwasserstoffe auf die Wälder des Nordostdeutschen Tieflandes unter Berücksichtigung des Klimawandels. Natur und Naturschutz in Mecklenburg-Vorpommern. Sonderdruck zum 50. Jahrestag der Gründung der Biologischen Station Serrahn, **2003**
- WEIBFLOG, L.; ELANSKY, N.; PUTZ, E.; KRUEGER, G.; LANGE, C.A.; LISITZINA, L.; PFENNIGSDORFF, A.:** Trichloroacetic acid in the vegetation of polluted and remote areas of both hemispheres. - Part II. Salt lakes as novel sources of natural chlorohydrocarbons. Atmos. Environ., **2004** - in print.
- WEIBFLOG, L.; KRÜGER, G.; ELANSKY, N.; PUTZ, E.; PFENNIGSDORFF, A.; SEYFARTH, K.U.; NÜCHTER, M.; LANGE, CHR.; KOTTE, K. :** Input of trichloroacetic acid into the vegetation of various climate zones - measurements on several continents. Chemosphere 52, 443–449, **2003**
- WEIBFLOG, L.; MANZ, M.; POPP, P.; ELANSKY, N.; ARABOV, A.; PUTZ, E. and SCHÜÜRMAN, G.:** Airborne trichloroacetic acid and its deposition in the catchment area of the Caspian Sea. Environmental Pollution 104, 359-364, **1999**
- WEIBFLOG, L.; PFENNIGSDORF, A.; MARTINEZ-PASTUR, G.; PULIAFITO, E.; FIGUEROA, D.; ELANSKY, N.; NIKONOV, V.; PUTZ, E.; KRÜGER, G.; KELLNER, K.:** Trichloroacetic acid in the vegetation of polluted and remote areas of both hemispheres-Part I. Its formation, uptake and geographical distribution. Atmospheric Environment 35, 4511-4521, **2001**
- WELTE, E.:** Einsatzmöglichkeiten von Natriumchloracetat zur Bekämpfung von Schilf und verschiedenen Sauergräsern. MBBLA 85, 187-189, **1956**
- WELTE, E.:** Wirkungsweise und Einsatzmöglichkeiten von TCA im Walde. Allgemeine Forstzeitschrift 19, 266-267, **1958**
- WEVER, R.:** Formation of halogenated gases by natural sources. In: Rogers, J.E.; Whitman, W.B.: Microbial production and consumption of Greenhouse gases : methane, nitrogen oxides, and halomethanes. 277-285, Washington, **1991**
- WIEDMANN, T.O.; GÜNTHER, B.; CLASS, T.J.; BALLSCHMITER, K.:** Global distribution of tetrachlorethene in the troposphere: measurement and modelling. Environ. Sci. Technol. 28, 2321-2329, **1994**
- WIEHE W.:** Einfluß von Manganüberschuß auf Wachstum, Symptomausbildung, Mineralstoffhaushalt und Feinstruktur von Sämlingen der Fichte. **1991**
- WILLIAMS, D.T.; LEBEL, L.G.; BENOIT, M.F.:** Desinfection by-products in canadian drinking water. Chemosphere 34, 299-316, **1999**
- WITTSIEPE, J.; SELENKA, F.; JACKWERTH, E.:** Gas chromatographic determination of trace amounts of vinyl chloride and dichloroethenes in landfill-gas. Fresenius Anal Chem 354, 910-914, **1996**
- XU, C.; LI, R.; SHEN, Y.:** The Sequential Release of Three Extrinsic Polypeptides in the PSII Particles by High Concentrations of Trichloroacetate. Naturwissenschaften 82, 477-478, **1995**
- ZHUO, C.; CHENGYONG, Y.; JUNHE, L.; HUIXIAN, Z.; JINGI, Z.:** Factors on the formation of disinfection by-products MX, DCA and TCA by chlorination of fulvic acid from lake sediments. Chemosphere 45, 379-385, **2001**
- ZÖTTL, H.:** Untersuchungen über die Wirkung von Trichloracetaten und anderen Halogenacetaten auf pflanzliches Gewebe. Z. Naturforschg. 8b, 317-323, **1953**
- ZULE, J.; LIKON, M.; OBLAK-RAINER, M.; MÔZE, A.; PERDIH, A.:** Characteristics of trichloroacetic acid spruce lignin. Holzforschung 51, 414-418, **1997**

ERKLÄRUNG

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Karsten Kotte

Leipzig, 08.April 2004