

Texte 55/01

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

- Bodenschutz, Altlastensanierung -

Forschungsbericht 296 71 005

UBA-FB 98-114

Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad

Teilbericht I:

Transferfaktoren Boden-Pflanze

Stefan Trapp, Michael Matthies, Bernhard Reiter

Zusammenfassung

Der Transfer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe PAK und polychlorierter Biphenyle PCB aus belasteten Böden und aus der Luft in Pflanzen wurde untersucht. Dazu wurden vorliegende experimentelle Ergebnisse aus Lysimeterversuchen in Waldfeucht statistisch ausgewertet und deterministische Transferpfadmodelle angewandt.

Den Simulationen zufolge werden PCB und PAK bei der derzeitigen Hintergrundbelastung hauptsächlich aus der Luft aufgenommen. Aus dem Boden sind Bodenresuspension und Ausgasung die wichtigsten Transferwege in oberirdische Pflanzenteile. Zwischen beiden Prozessen kann nicht immer unterschieden werden. Vermutlich ist von den untersuchten Pflanzen jedoch *Lactuca sativa* (Lollo Rosso) am stärksten von der Kontamination durch aufspritzende oder winderodierte Bodenpartikel betroffen, *Spinacia oleracea* (Spinat) am stärksten durch Ausgasung.

Wenn die Prozesse „Ausgasung“ und „Bodenanhaftung“ weitgehend ausgeschlossen werden können, z.B. für Grünkohl und Weizenkörner, dann ist der Nettotransfer der PCB und PAK aus dem Boden gering (Transferfaktor $< 0,001$, Pflanze Frischgewicht zu Boden Trockengewicht).

Gemessene Transferfaktoren der PCB sind $< 0,02$. Bei den PAK zeigen sich durchweg niedrigere TF-Werte (bis zu 0,003). Es gibt Hinweise darauf, dass PAK sowohl durch Bioabbau wie auch durch Photolyse abgebaut werden. Möglicherweise kommt es bei leichteren PAK (z.B. Naphthalin) zu raschem Stoffverlust aus dem Boden, nach der Ernte und bei der Probenaufbereitung, so dass die gemessenen Gehalte gering sind.

Sowohl die Aufnahmewege als auch die Höhe des Transfers hängen von den physiko-chemischen Eigenschaften der Stoffe, den physiologischen und morphologischen Eigenschaften der jeweiligen Pflanzenart, den Bodeneigenschaften, der Anbaumethode, dem Wetter und der Weiterverarbeitung ab. Dies erklärt die hohe Variabilität der gefundenen Transferfaktoren. Allgemeingültige Werte zu Transferfaktoren für einzelne Stoffe oder gar ganze Stoffklassen lassen sich deshalb weder experimentell noch theoretisch ableiten. Folgende Aussagen können jedoch mit einiger Sicherheit generalisiert werden:

Im Boden befindliche Substanzen können über mindestens drei Formen aufgenommen werden.

1) In gelöster Form mit dem aufgenommenen Transpirationswasser.

Ein Stoff kann so in den Zentralzylinder der Wurzel gelangen und mit dem Xylemstrom in die Blätter verlagert werden. Dort kann der Stoff entweder akkumulieren, metabolisiert werden oder in die Luft ausgasen

Bei den untersuchten PAK tritt dieser Transferweg sicher auf bei Phenanthren, wahrscheinlich ebenfalls bei Fluoranthren. Er ist meist weniger bedeutend wie die folgenden Transferwege, insbesondere für die höhermolekularen PAK wie Benzo(a)pyren. Bei den niedrigchlorierten PCB Nr. 28 und 52 ist dieser Transferpfad von geringer Bedeutung, bei den höherchlorierten PCB ohne Bedeutung.

2) Gasförmig in Blätter nach vorheriger Ausgasung aus dem Boden

Durch Diffusion im Porenraum des Bodens gelangt der Stoff an die Bodenoberfläche und tritt in die bodennahe Luftschicht über. Von dort adsorbiert der Stoff an bodennahe Blätter. Bodenferne Blätter sind davon bei Freilandanbau kaum betroffen, da aufgrund turbulenter Mischung mit der bodenfernen Luft die Konzentrationen mit zunehmender Höhe rasch abnehmen. Für die menschliche Nahrungskette ist dieser Transferweg deshalb nur bei niedrig wachsenden Ernteprodukten (wenige cm über der Bodenoberfläche) relevant, also z.B. bei Salat, Spinat und Feldsalat.

Analog kann die Aufnahme in die Wurzelrinde erfolgen. Bei Möhren wird i.a. nur die Schale kontaminiert, ebenso bei Kartoffeln. Die Transferfaktoren sind aufgrund der geringeren Relation Oberfläche zu Volumen niedriger als bei bodennahen Blättern. Tendenziell ist dieser Weg für flüchtige Stoffe bedeutender, bei längerer Standzeit der Pflanze können jedoch auch schwerflüchtige Stoffe akkumulieren.

Von besonderer Bedeutung könnte dieser Transferpfad beim zunehmend betriebenen Anbau unter Folientunnel o.ä. sein. Dazu liegen bislang keine Untersuchungen vor.

3) Partikelgebunden durch Ablagerung von resuspendierten Bodenpartikeln

Alle Substanzen, auch ansonsten immobile, können mit resuspendierten Bodenpartikeln auf Blätter gelangen. Von Bedeutung ist dieser Transferweg, ebenso wie der vorige, für alle niedrigwachsenden Pflanzenteile, doch bis zu einer Höhe von ca. 40 cm. Die Ablagerung wie auch die Dauer des Anhaftens ist abhängig von der Blattform und der -oberfläche und von der Art des Stengelansatzes. Salat *Lactuca sativa* hat aufgrund seiner geometrischen Eigenschaften (Rosette) besonders hohe Aufnahmeraten durch diesen Transferweg. Auch bei Wurzelgemüse ist eine Verschmutzung mit Bodenpartikeln (oder auch ein Einwachsen wie bei Sellerie) möglich. Die Höhe der aufgenommenen Schadstoffmenge beim Verzehr hängt auch von der Weiterverarbeitung (Waschen, Schälen, Verwerfen verschmutzter Pflanzenteile u.a.) ab.

Ungeklärt ist die Frage, wie schnell lipophile Stoffe von den Bodenpartikeln in die wächserne Kutikula oder die Wurzelrinde übergehen.

Summary

The transfer of polycyclic aromatic hydrocarbons PAH and polychlorinated biphenyls PCB from contaminated soils and from the air into plants was examined. Existing experimental results from lysimeter experiments in Waldfeucht were statistically evaluated and deterministic transfer path models were applied.

According to simulations, soil resuspension and volatilization are the most significant transfer paths for PCBs and PAHs in above-ground plant parts. The two processes cannot always be differentiated. We can assume, however, that from the plants examined, *Lactuca sativa* (lettuce bib rosso) is affected most by contamination through splashed or wind eroded soil particles, *Spinacia oleracea* (spinach) by volatilization.

If the processes of 'volatilization' and 'soil sticking' can be extensively excluded, e.g. for curly kale and wheat grain, then the net transfer of the PCBs and PAHs from soil would obviously be low (TF < 0.001, unit conc. in plant wet wt. to conc. in soil dry wt.). Translocation does not play a significant role.

The PCBs have maximum measured transfer factors of < 0.02 plant FU to soil TU (measurement). With PAH lower measured TF-values (up to 0.003) arise without exception. There are indications that PAH can be degraded by biodegradation as well as by photolysis. With light PAHs (e.g. naphthalene) rapid substance loss could arise from the soil, after harvest and during sample preparation so that the measured contents are low.

Both the transfer path and the extent of the transfer depend on the substances' physico-chemical properties, physiological and geometric properties of the plant type in question, soil properties, cultivation methods, the weather, and processing. This explains the great variability of the transfer factors found. Universally fixed values concerning transfer factors for individual substances or even for whole substance classes can therefore neither be derived experimentally nor theoretically. However, the following statements can be made with some certainty:

Substances contained in soil can be taken up into plants over three different ways:

1) In dissolved form with the adsorbed soil water.

A substance can then reach the central cylinder of the root and be displaced to the leaves by way of the xylem flow. The substance can then either accumulate in the leaves, be metabolized or degas into the atmosphere.

With the examined PAHs, this transfer path certainly arises with naphthalene and phenanthrene, and probably also with other 3-ring PAHs. For the higher molecular PAHs, such as dibenz(a,h)anthracene and benzo(a)pyrene, on the other hand, uptake in a dissolved form is insignificant. With lower chlorinated PCB nos. 28 and 52 this transfer path is of little importance, and with lower chlorinated PCBs of no importance.

2) Uptake in root bark and leaves through diffusion (from the gas phase)

Through diffusion in soil the substance reaches the soil surface and goes over to the atmospheric layer close to the soil. From there the substance is adsorbed into the leaves close to the ground. Leaves further away from the soil are hardly affected, since concentrations are reduced increasingly quickly, due to turbulent mixing with air further away from the soil. This transfer path is therefore only relevant to the human food chain with low growing crop products (a few

cm), for example, with lettuce, spinach, lamb's lettuce, etc. With carrots and potatoes, where normally only the skin is contaminated, the transfer factors are lower than for leaves, due to the comparatively small surface. This path is tendentially more significant for volatile substances. With longer holding times, however, the plants can also accumulate highly volatile substances.

These transfer paths could be of increasing importance with increased cultivation under foil or similar tunnels (5-10%). As yet, no experiments exist in this area.

3) Deposition of soil particles

All substances, also otherwise immobile ones, can reach leaves with resuspended soil particles. As with the previous transfer path, this path is of significance for all low growing plant parts up to a height of approx. 40 cm. The deposition as well as the duration of sticking is dependent on the leaf form and surface, and on the type of stem base. *Lactuca sativa* lettuce shows particularly high uptake rates through this transfer path; due to its geometric properties (rosette).

Contamination with soil particles is also possible with root vegetables. The amount of absorbed contaminant through consumption is also dependent on processing (washing, peeling, discarding contaminated plant parts, etc.) The question of how quickly lipophilic substances pass from the soil particles to the cuticle or root bark remains unanswered.

Teilbericht II:

Evaporation von Quecksilber aus kontaminierten Böden und deren Bedeutung für die Hg-Aufnahme von Kulturpflanzen

Kai Schlüter, Stefan Gäth

Zusammenfassung

Im Bundes-Bodenschutzgesetz werden Prüfwerte definiert als Werte, bei deren Überschreitung unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt. Maßnahmenwerte sind als Werte definiert, bei deren Überschreitung unter Berücksichtigung der Bodennutzung in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen erforderlich sind.

Ziel der vorliegenden Studie sollte es in diesem Zusammenhang sein, in fachlicher Zusammenarbeit mit der Ad-hoc-Arbeitsgruppe „Schwermetalltransfer Boden/Pflanze“ der Länder-arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten bezüglich des Einwirkungspfades Boden/Pflanze die Bedeutung der Quecksilber-Evaporation im Hinblick auf die Hg-Kontamination von Nahrungs- bzw. Futtermittelpflanzen zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde ein Gefäßversuch mit drei verschiedenen Böden und unterschiedlicher Hg-Vorbelastung (Hintergrundbelastung, geogen und anthropogen belastet) und zwei verschiedenen Pflanzenarten (Petersilie und Spinat) im Labor unter definierten Randbedingungen in geschlossenen Lysimetern durchgeführt. Eine wurzelbürtige Hg-Aufnahme wurde dahingehend minimiert, indem die Pflanzen in handelsüblicher Kulturerde mit vernachlässigbar geringer Hg-Konzentration isoliert wuchsen und nur der umgebende Boden Hg evaporierte.

Die Hg-Konzentrationen der Spinatpflanzen betrugen auf der unbelasteten Variante (0,1 mg Hg/kg TS Boden) 0,15 mg/kg TS. Bei dem anthropogen belasteten Boden (111 mg Hg/kg TS Boden) wurden Werte von 2,0 und 2,6 mg/kg TS in der Pflanze gemessen. Eine vergleichbare Größenordnung wurde auf der geogen belasteten Variante (34 mg Hg/kg TS Boden) mit 2,1 mg/kg TS (Spinat) und 0,44 mg/kg TS (Petersilie) erreicht. Versuche mit aktivem ^{203}Hg zeigten, daß der evaporierte Hg-Tracer in der Blattmasse, im Stengel und selbst in der Wurzel nachgewiesen werden konnte, was auf eine Translokation innerhalb der Pflanze vom Blatt zur Wurzel schließen läßt.

Die von der ad-hoc AG vorgeschlagenen Prüf- und Maßnahmenwerte werden unter den gewählten Versuchsbedingungen erreicht, im Einzelfall sogar überschritten. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der Versuchsansatz unter Annahme ungünstigster Bedingungen gewählt wurde und damit die evaporationsbürtige Hg-Aufnahme der Blätter einer maximalen Aufnahme und Konzentration gleichkommt.

Für den Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit bestehenden Literaturdaten wurde im Rahmen einer Literaturstudie der aktuelle Kenntnisstand zur Hg-Evaporation des Bodens und zur Hg-Aufnahme von Pflanzen zusammengetragen.

Unter Berücksichtigung der Literaturdaten können die von der ad-hoc AG „Schwermetalltransfer Boden/Pflanze“ bislang vorgeschlagenen Prüf- und Maßnahmenwerte

als ausreichend angesehen werden. Unter ungünstigen Bedingungen, wie sie in den vorgestellten Ergebnisse simuliert wurden, kann es allerdings zu Grenzwertüberschreitungen kommen.

Abstract

In cooperation with the Ad-hoc working group „Transfer of heavy metals from soil to plant“¹ of the Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) the significance of mercury evaporation for the deduction of threshold values in respect of the impact via the pathway soil to plant was investigated. Mercury contamination of food- and feeding stuff plants was examined with special emphasis.

For these purposes a lab experiment including three different soils with varying initial mercury load (background level, geogenic and anthropogenic contamination) and two different plant species (arsley and spinach) was carried out under defined conditions in closed lysimeters. Mercury uptake via the roots was minimised since the plants grew in isolated customary substrate which showed a low concentration of mercury. Thus, only the surrounding soil evaporated mercury.