

Biomonitoring von PAHs

R. ÖHLINGER

Definition

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) sind eine Sammelbezeichnung für aromatische Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen (weit über 100 Stoffe).

Mögliche Einteilung:

- Nicht substituierte PAHs
- Substituierte PAHs
- Substituierte PA-Verbindungen mit Nicht-Alkylgruppe
- Heterocyclische PA-Verbindungen

Chemische Eigenschaften

feste meist farblose Verbindungen; lipophil, in Wasser schwer löslich, unterschiedliche Siedepunkte in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (z.B. Fluoranthren: MG = 202 g, Sdp = 383 °C; Benzo(a)pyren: M= 252 g, Sp= 496 °C);

Entstehung (aus der Sicht der Luftreinhaltung und Toxikologie):

- Durch unvollständige Verbrennungsprozesse
- Durch Pyrolyse von organischen Materialien (Holz, Kohle, Benzin, Öl)
- Durch Grillen, Braten

Verbrennungstemp. <1000 °C (Hausbrand): meist Bildung von 3-4-kernigen PAHs
 Verbrennungstemp. >1000 °C (Verbrennungsmotoren): meist Bildung von 5-7-kernigen PAHs

PAHs treten immer als Gemisch auf; Verbreitung mit Rauch, Flugstaub und Rußpartikeln;

bei Siedepunkten < 400 °C liegen PAHs in der Luft meist gasförmig vor.

Häufig bestimmte PAH-Parameter (nicht substituierte PAHs)

Summe 6: Folgende 6 schwerflüchtige

Verbindungen (Sdp > 383 °C) werden am häufigsten bestimmt:

Fluoranthren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, **Benzo(a)pyren** („Leitsubstanz“), Indeno(1,2,3-cd)pyren, Benzo(ghi)perylen

15 PAHs als priority pollutants nach U.S. EPA (Summe 15):

Die genannten 6 Verbindungen ergänzt mit Dibenz(a,h)anthracen, Phenanthren, Anthracen, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, *Naphtalen*, *Fluoren* und *Acenaphthen* (Anmerkung: Summe 12 ist Summe 15 ohne die kursiv geschriebene Verbindungen; weiters werden die 15 PAHs mit *Acenaphtylen* als 16. PAH-Verbindung ergänzt)

Toxikologie

PAHs führen nach inhalativer Exposition zu Lungenkrebs, nach dermalen Exposition zu Hauttumoren und sind wahrscheinlich auch nach oraler Exposition für den Menschen krebserzeugend.

Einstufung gemäß Grenzwertverordnung BGBl. Nr.253/2001, Anhang III (Liste der krebserzeugenden Arbeitsstoffe)

A1 (beim Menschen erfahrungsgemäß bösartige Geschwulste verursachend):

2-Naphtylamin

A2 (Bisher nur im Tierversuch krebserzeugend, Bedingungen jedoch mit einer möglichen Exposition des Menschen am Arbeitsplatz vergleichbar):

6-Amino-2-ethoxynaphtalin, Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo-(j)-fluoranthren, Benzo(a)pyren, Chrysen, Dibenz(a,h)anthracen, Dibenzo-(a,e)pyren, Dibenzo(a,h)apyren, Dibenzo(a,i)pyren, Dibenzo-(a,l)-pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, 1-Naphtylamin, 5-Nitroacenaphthen, 2-Nitronaphtalin

B (begründeter Verdacht auf krebserzeugendes Potential):

Nitropyrene (Isomere), 1-Nitronaphtalin, N-Phenyl-2-naphtylamin, Dinitronaphtaline (alle Isomere)

C (Krebserzeugende Stoffgruppen und Stoffgemische):

Pyrolyseprodukte aus organischem Material, die eindeutig krebserzeugende PAHs beinhalten, gelten als eindeutig krebserzeugend. Dazu gehören insbesondere Braunkohlenteere, Steinkohlenteere, Steinkohlenteerpeche, Steinkohlenteeröle, Kokeireirohgas, sowie Dieselmotoremissionen. Steinkohlenruß gilt ebenso als eindeutig krebserzeugend.

Biomonitoring von PAHs mit Pflanzen (Beispiele)

Methoden (Auswahl):

Passives Biomonitoring

Wiesengras

Baumblätter

Aktives Biomonitoring

Verfahren der standardisierten Graskultur (VDI Richtlinie 3792, Blatt 1, 1978; VDI Richtlinie 3957, Blatt 2, 2001 Entwurf)

Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl (VDI Richtlinie 3957, Blatt 3, 2000)

Analytik (Biomonitoring mit Pflanzen):

Extraktion: methanolische KOH, Phasenverteilung mit Cyclohexan, Überführung in Petrolether;

Clean up

Bestimmung: HPLC mit Fluoreszenzdetektion

Immissionsmessungen an einer verkehrsreichen Straße (s. Abb. 1)

s-Standorte: Brems- und Beschleunigungsstellen

Autor: Dr. Richard ÖHLINGER, Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, Agrarbiologie Linz, Wieningerstraße 8, A-4021 LINZ



gungsvorgänge bei einer Ampel (Kreuzungsbereich)

n-Standorte: freie Fahrt

3, 8: Standorte am Mittelstreifen

4, 2, 9, 7: Standorte am Fahrbahnrand

5, 1, 10, 6: Standorte ca. 8-10 m vom Fahrbahnrand

Richtwerte für PAH-Gehalte in Pflanzen (siehe *Tabelle 1*)

Die Ergebnisse mehrjähriger Immissionsmessungen von ländlichen Standorten Oberösterreichs wurden mit parameterfreien Tests ausgewertet und daraus für die standardisierte Graskultur (aktives Biomonitoring), für Wiesengras und für Baumblätter von Obstgehölzen nachstehende Richtwerte für einen natürlichen Referenzbereich vorgeschlagen (www.agrobio.bmlf.gv.at). Für deren Angabe wurde das gerundete 95%-Perzentil herangezogen.

PAH-Muster im Vergleich

Abbildung 2 zeigt einen Vergleich von PAH-Mustern zwischen dem aktiven Biomonitoring mit Weidelgras in Straßennähe mit der Weidelgrasbioindikation im ländlichen Gebiet. Ergänzt wird dieser Vergleich mit dem Muster in Wiesengras, ebenfalls aus dem ländlichen Gebiet.

Unter den schwerer flüchtigen Verbindungen zeigen Benzo(ghi)perylen, Pyren und Anthracen höhere Anteile im Immissionsbereich der Straße (Anmerkung: In der Abbildung entspricht der Schichtaufbau der angezeigten Parameterfolge in der Legende). Gehaltsdaten siehe *Tabelle 2*.

Beurteilung von PAHs in Pflanzen aus landwirtschaftlicher Sicht

Aufnahme durch Pflanzen

Bei Gehalten bis 1 mg/kg im Boden keine Aufnahme in Erntegüter feststellbar; darüber wird vom Anbau bestimmter Gemüsearten (z.B. Salat, Spinat, Möhren) abgeraten.

Primärer Transfermechanismus erfolgt durch eine „Direktübertragung“ über eine Verschmutzung mit kontaminierten Bodenpartikel (küchenfertiges Zubereiten von bodennah wachsenden Blattgemüsearten wie Spinat

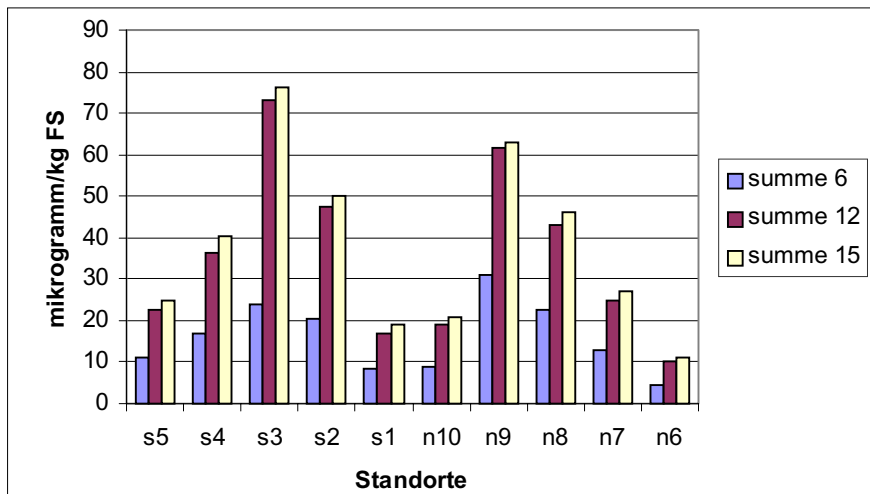


Abbildung 1: Leonfelderstraße/Linz - PAH-Summen (Mediane) in der standardisierten Graskultur

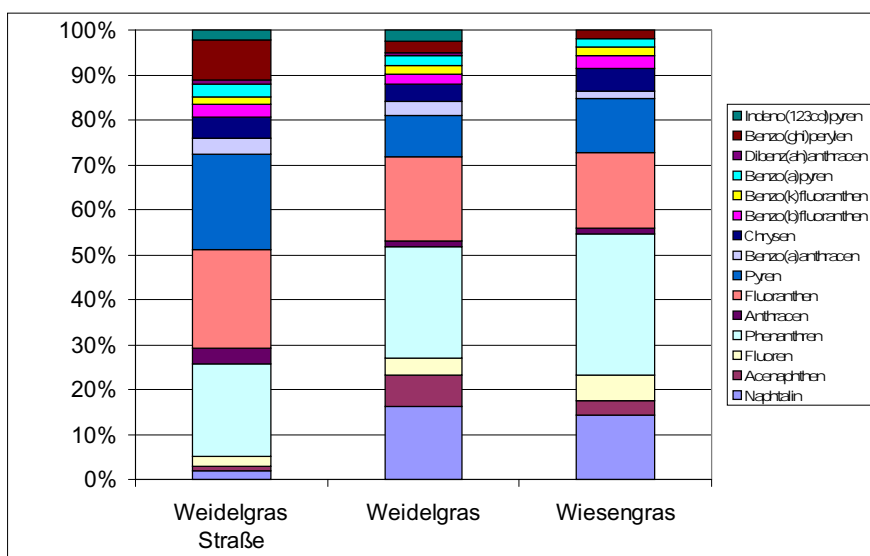


Abbildung 2: PAH Muster im Vergleich

Tabelle 1: Richtwerte für PAH-Gehalte in Pflanzen

Parameter	Einheit	Richtwerte standardisierte Graskultur n = 37-115	Richtwerte Wiesengras n = 135-178	Richtwerte Baumblätter n = 30
Benzo(a)pyren	µg/kg FM	0,8	0,5	0,6
PAH-Summe 6	µg/kg FM	12	5	15
PAH-Summe-12	µg/kg FM	20	15	40
PAH-Summe-15	µg/kg FM	23	20	50

FM = Frischmasse

Tabelle 2: Gehaltsdaten zu den PAH-Mustern (in µg/kg FM)

	Weidelgras (Straße)	Weidelgras (Ländl. Gebiet)	Wiesengras (Ländl. Gebiet)
Benzo(a)pyren	1,9	0,12	0,14
PAH-Summe 6	26	1,7	1,7
PAH-Summe 12	61	4,3	5,1
PAH-Summe 15	65	5,9	6,6

und Blattsalat entfernt dabei kaum die adsorbierten PAHs).

Tabelle 3: Richtwerte / Grenzwerte Boden (Deutschland, 1999)

Prüfwerte:	BaP in mg/kg TM
Kinderspielflächen	2
Wohngebiete	4
Park- und Freizeitanlagen	10
Industrie- und Gewerbegrundstücke	12
für den Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze	1

Vorsorgewert	in mg/kg TM
für den Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze auf Ackerbauflächen und in Nutzgärten im Hinblick auf die Pflanzenqualität bei Humus >8%	1 (BaP) 10 (PAH-16)
Humus <8%	0,3 (BaP) 3 (PAH 16)

BaP = Benzo(a)pyren

Richtwerte / Grenzwerte (Tab. 3)

Lebensmittelrichtwerte für pflanzliche Nahrungsmittel existieren für PAHs nicht. Bei wasserreichen **Blattgemüsearten** (5-10 % TM) werden als Obergrenzen einer „tolerablen“ Konzentration **10-20 µg BaP/kg TM** angegeben.

Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (1991): „Für den Anbau von **Futtermitteln** wird wegen der raschen Metabolisierung von Benzo(a)pyren im tierischen Organismus kein Richtwert für notwendig angesehen.“

(Literatur beim Verfasser)

