Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Erkundung und zum Monitoring mit LCKW kontaminierter Standorte mittels Beprobung von Pflanzen

vorgelegt von

Diplom Ingenieur Olaf Holm

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurswissenschaften

- Dr. Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. S.-U. Geißen
Gutachter: Prof. Dr. W. Rotard
Gutachter: Prof. S. Trapp

Tag der Wissenschaftlichen Aussprache: 21.10.2011

Berlin 2011

D 83

Bibliografische Information Der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Schriftenreihe des	Institut für Technischen Umweltschutz Band 16, 2011
Herausgeber	Institut für Technischen Umweltschutz der Geschäftsführende Direktor, Sekr. Kf 2 Straße des 17. Juni 135 10623 Berlin www.itu.tu-berlin.de
Redaktion	Cornelia Genz

D83

© PAPIERFLIEGER VERLAG GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2011
Telemannstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld
www.papierflieger.eu

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

ISSN 1864-5984
ISBN 978-3-89720-563-5

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielstellung 1
2. Grundlagen und Stand des Wissens 3
2.1. Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe 3
2.2. Analysenmethoden 8
2.2.1. Solid-Phase-Microextraction 8
2.2.2. Thermodesorption 10
2.3. Pflanzen 10
2.3.1. Histologie 10
2.3.2. Phytoremediation – Prozesse 12
2.3.3. Schadstoffaufnahme von Pflanzen und Phytoscreening 13
2.3.4. Birkenwasser 16
2.3.5. Grundlagen zur Probenahme 16
2.3.6. Verletzungen am Baum und Baumschutz 17
3. Material und Methoden 18
3.1. Geräte und Chemikalien 19
3.2. Herstellung der Standards 21
3.3. Entwicklung der Analysenmethoden 21
3.3.1. Probenaufbereitung 22
3.3.2. Headspace Solid-Phase-Microextraction mit Carboxen™/PDMS-Fasern 22
3.3.3. Statische Gasraumanalyse 25
3.3.4. Thermodesorption 26
3.3.5. GC-MS-Messungen 27
3.4. Probenahme 29
3.4.1. Baumkerne 30
3.4.2. Birkenwasser 32
3.4.3. Schilf, Sträucher und andere Pflanzenteile von Bäumen 33
3.5. Standorterkundungen 34
3.5.1. Bernau, Jüterbog und Krampnitz 2004 34
3.5.2. Krampnitz 37
3.5.3. Neuruppin 39
3.5.4. Hamburg 42
3.6. Datenaufbereitung und Auswertung 44
3.6.1. Auswertung der Chromatogramme 44
3.6.2. Statistische Betrachtungen zur Güte der Analysenverfahren mit SPME 44

3.6.3. Radial-Konzentrationsdifferenz-Vektoren 45
3.6.4. Bewertung 45
3.6.5. Räumliche Darstellungen an den Standorten 46
4. Ergebnisse 47
4.1. Entwicklung der Analysenmethoden 47
4.1.1. Headspace Solid-Phase-Microextraction mit Carboxen™/PDMS-Fasern 47
4.1.2. Thermodesorption von Bohrkernen 50
4.2. Entwicklung der Probenahmemethoden 50
4.2.1. Baumkerne 51
4.2.2. Birkenwasser 56
4.2.1. Vergleich Baumkerne und Birkenwasser 58
4.2.2. Schilf, Sträucher und andere Pflanzenteile von Bäumen 59
4.3. Standorterkundungen 61
4.3.1. Bernau, Jüterbog und Krampnitz 2004 61
4.3.2. Krampnitz 64
4.3.3. Neuruppin 68
4.3.4. Hamburg 69
5. Diskussion 71
5.1. Analysenmethoden 71
5.2. Probenahmemethode 74
5.2.1. Baumkerne 74
5.2.2. Birkenwasser 75
5.2.3. Vergleich Baumkerne und Birkenwasser 76
5.2.4. Radiale horizontale Richtungsabhängigkeit 77
5.2.5. Schilf, Sträucher und andere Pflanzenteile von Bäumen 79
5.3. Standorterkundungen 80
5.3.1. Bernau, Jüterbog und Krampnitz 2004 80
5.3.2. Krampnitz 80
5.3.3. Neuruppin 81
5.3.4. Hamburg 82
6. Fazit und Ausblick 84
7. Zusammenfassung 86
8. Literatur 90
9. Verzeichnisse und Anhänge 95

Publikationen

Wesentliche Teile der Arbeit wurden wie folgt veröffentlicht.

Veröffentlichung

Holm, O. und Rotard, W.
Effect of Radial Directional Dependences and Rainwater Influence on CVOC Concentrations in Tree Core and Birch Sap Samples Taken for Phytoscreening using HS-SPME-GC/MS. Environ. Sci. Technol., 2011, 45 (22), pp 9604–9610

Konferenzbeitrag

Rein, A.; Holm, O.; Popp, S.; Bittens, M.; Rotard, W. und Dietrich, P.
Revitalisation of Rural Megasites – Adaptive Strategies and Technologies for Risk-Based Site Characterisation and Monitoring. Proceedings of the 10th International UFZ-Deltares/TNO Conference on Soil-Water Systems (ConSoil), Milano, Italy, 2008

Arbeitshilfe

Holm, O.; Rotard, W.; Trapp, S. und Dési, R.
Arbeitshilfe zum Phytoscreening – Probenahme und chemische Untersuchung von Bohrkernen aus Bäumen zur Erkundung von Grundwasserschäden und Bodenbelastungen. Kompetenzzentrum im Bereich Boden, Grundwasser & Flächenrevitalisierung (TASK), Leipzig, 2011.

Berichte

Holm, O. und Rotard, W.
SINBRA - Strategien zur nachhaltigen Inwertsetzung nicht wettbewerbsfähiger Brachflächen am Beispiel der ehemaligen Militär-Liegenschaft Potsdam-Krampnitz, Teilvorhaben 5 „Demonstrations- und Modellstandort Potsdam-Krampnitz: Parametrisierung, Validierung und Visualisierung der Methoden“. Schlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben mit dem Förderkennzeichen 0330757D, Technische Universität Berlin, 2009.

Holm, O. und Rotard, W.
Untersuchung von Bohrkernen aus Baumstämmen auf dem Standort Potsdam-Krampnitz zum Nachweis von Schadstoffen mittels HS-SPME/GC-MS. In: Methodenkatalog - Vorstellung der im Verbundvorhaben SINBRA entwickelten Methoden zur Inwertsetzung nicht wettbewerbsfähiger Brachflächen. Brandenburgische Boden – Gesellschaft für Grundstücksverwaltung und –verwertung mbH (BBG), Waldstadt, 2009.

Holm, O.
Untersuchung von Bohrkernen aus Baumstämmen in Hamburg, Winsenser Straße, zum Nachweis von Schadstoffen mittels HS-SPME / GC-MS. Technische Universität Berlin, 2010.

Holm, O.
Untersuchung von Bohrkernen aus Baumstämmen und Schilf in Neuruppin zum Nachweis von Schadstoffen mittels HS-SPME / GC-MS. Technische Universität Berlin, 2009.

Holm, O.
Untersuchung von Bohrkernen aus Baumstämmen auf dem Standort Krampnitz zum Nachweis von Schadstoffen mittels HS-SPME / GC-MS. Technische Universität Berlin, 2008.

Holm, O. und Tauchert, J.
Erkundung der LCKW-Ausbreitung im Grundwasser und Untersuchungen zur Phytoremediation südlich der ehemaligen WECJ-Fläche der Liegenschaft Jüterbog II Brückenstraße (PM 085-09). INGAAS - Ingenieurgesellschaft für Wasserwirtschaft und Umwelttechnik mbH, 2005.

Hein, P.; Holm, O.; Tauchert, J. und Kilpert, S.
Abschließende Gefährdungsabschätzung: KONVER-Bernau „Kaserne Schönfelder Weg" / B Plangebiet „Am Teufelspfuhl". INGAAS - Ingenieurgesellschaft für Wasserwirtschaft und Umwelttechnik mbH, 2005.

Holm, O.
Nachweis von LCKW und Ihren Abbauprodukten in Pflanzen an den Standorten Bernau und Krampnitz. INGAAS - Ingenieurgesellschaft für Wasserwirtschaft und Umwelttechnik mbH, 2004.

Hein, P.; Holm, O. und Tauchert, J.
Machbarkeitsstudie zur Entwicklung einer Sanierungskonzeption für die Standorte WGT-Kaserne Schönfelder Weg und B-Plan Gebiet „Am Teufelspfuhl" in Bernau bei Berlin. INGAAS - Ingenieurgesellschaft für Wasserwirtschaft und Umwelttechnik mbH, 2003.

Poster

Rein, A.; Holm, O.; Popp, S.; Bittens, M.; Rotard, W. und Dietrich, P.
Innovative Approaches for Rapid Subsurface Characterization Compared at a Rural Megasite. AGU Fall Meeting, San Francisco, 2008

Holm, O.
Headspace-Analyse von Bohrkernen aus Baumstämmen mittels Solid-Phase-Microextraction / GC-MS auf Trichlorethen und cis-Dichlorethen. Poster, 3. Gemeinsame Tagung von SETAC GLB und GDCh: Neue Problemstoffe in der Umwelt - Erfassung, Wirkungen und Lösungsmöglichkeiten, Frankfurt, 2008

Rein, A.; Holm, O.; Bittens, M. und Rotard, W.
Revitalisation of Rural Megasites – Risk-based Planning Using Conceptual Site Models. 3rd European Conference on Natural Attenuation and In-Situ Remediation, Frankfurt, Germany, 2007

Flyer

Holm, O.; Rein, A. und Popp, S.
Direct-Push-basierte Grundwasseruntersuchung und Pflanzenbeprobungen zur flächenhaften Charakterisierung der Belastungssituation an ausgedehnten kontaminierten Standorten. SINBRA - Methodenübersicht. Brandenburgische Boden – Gesellschaft für Grundstücksverwaltung und –verwertung mbH (BBG), Waldstadt, 2009.

Holm, O.
Pflanzen zur Kartierung und zum Monitoring mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) kontaminierter Standorte. SINBRA – Methodenübersicht. Brandenburgische Boden - Gesellschaft für Grundstücksverwaltung und –verwertung mbH (BBG), Waldstadt, 2009.

Vorträge

Möglichkeiten und Grenzen der Erkundung von Schadstofffahnen mit Pflanzenuntersuchungen (Phytoscreening). Bildungszentrum für Entsorgungs- und Wasserwirtschaft (BEW), Seminar Gefährdungsabschätzung Boden-Gewässer Duisburg, 15.02.2011.

Pflanzen zur Kartierung und zum Monitoring kontaminierter Standorte. TerraTec – Internationale Fachmesse für Umwelttechnik und -dienstleistungen, Leipzig, 25.-27.01.2011.

Pflanzen zur Kartierung und zum Monitoring kontaminierter Standorte. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Seminar Altlasten und Schadensfälle - Neue Entwicklungen, Baunatal, 18.-19. Mai 2010

Pflanzen zur Kartierung und zum Monitoring kontaminierter Standorte. BioRefine-Workshop, Berlin, 07.-08.10.2009

Tree Core Sampling for Site Investigation and Monitoring of Subsurface Contamination. 1st International Conference NovCare - Novel Methods for Subsurface Characterization and Monitoring: From Theory to Practice, Leipzig, 13.-16.05.2009.

Pflanzen zur Kartierung und zum Monitoring kontaminierter Standorte. Bundesverband für Wohnen und Stadtentwicklung e. V. (vhw) in Zusammenarbeit mit der Brandenburgischen Boden, SINBRA-Workshop Flächenstrukturierung und –erkundung, Leipzig, 30.03.2009.

Pflanzen zur Kartierung und zum Monitoring kontaminierter Standorte. Bundesverband für Wohnen und Stadtentwicklung e.V. (vhw) in Zusammenarbeit mit der Brandenburgischen Boden, BRACHEN-WERT-SCHÄTZEN - Abschlussworkshop SINBRA, Potsdam, 26.-27.02.2009.

Danksagung

Im Sommer 2003 wurde ich als junger Ingenieur im Rahmen meiner Arbeit bei der INGAAS GmbH mit dem Thema Pflanzen in der Altlastensanierung konfrontiert. Mein Dank gilt Herrn Thorsten Kallnischkies (damalig von der Brandenburgischen Boden Gesellschaft), der diese Wissenslücke thematisierte und so den Weg ebnete, um eine spannende und zielgerichtete Promotion mit hohem praktischem Nutzen durchführen zu können.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Rotard ebenso wie Peter, die das Potential von Pflanzen in der Altlastensanierung gleichermaßen schätzten und mich auf dem Weg in die und durch Promotion begeleiteten. Herrn Prof. Rotard danke ich zudem für die Freiheiten bei der Durchführung der Arebiten sowie dem Vertrauen mich in vielen Punkten selbständig agieren zu lassen und dennoch in entscheidenden Situationen helfend zur Seite zu stehen.

Die Rückendeckung in Anfängen von Jana und Peter weiß ich noch heute zu schätzen. Ich denke noch gerne an die Zeit bei der INGAAS GmbH, bei der ich neben den grundlegenden Arbeiten für die Promotion Einblicke in viele Bereiche der Altlastensanierung gewinnen konnte.

Zudem möchte ich mich bei allen bedanken, die zu einer erfolgreichen Durchführung der Feld- und Laborarbeiten beigetragen haben. Andre, Andrea, Flo, Fredo, Sven, Uta, Ute und Wolfgang.. ohne Eure gründliche Bearbeitung und systematischen Dokumentationen wäre die Durchführung der Promotion und nicht zuletzt die Erstellung der Dissertation mit der Lehretätigkeit kaum vereinbar gewesen. Außerdem danke ich Sven, Patrick, Fredo und Wolfgang für die professionelle Durchführung des Phytoscreenings in Krampnitz. Mein besonderer dank gilt dabei Sven, der mir auch bei den anderen Untersuchungen immer zuverlässig und unterhaltsam zur Seite stand.

Weiterhin bedanke ich mich bei den MitarbeiterInnen des Fachgebietes Umweltchemie Claudia, Dea, Mandy, Volker und Karin für das Gegenlesen meiner geistigen Ergüsse, der Kooperativen Zusammenarbeit in und außerhalb des Labors und für die angenehmen Kaffeepausen zum gemeinsamen verschnaufen. Karin, ich wünsche Dir auf Deinem schweren Weg viel Kraft. Herta danke ich für die zuverlässige Hilfe in allen administrativen Dingen.

Ich bedanke mich bei Stefan, Robert, Arno und Tino für die Unterstützung und Anregungen bei der Verwertung der Ergebnisse. Für die lockere und dennoch produktive Unterstützung im Rahmen der Promotion danke ich besonders Stefan. Du warst zum richtigen Zeitpunkt eine wichtige Bereicherung. Zudem danke ich Jens, Arno und Bob Hatton für die Hilfe bei englischen Texten.

Meinen Eltern und meiner Schwester Frauke gilt der Dank für die stete Unterstützung in allen Lebensabschnitten. Meinem Vater danke ich dafür mich ohne viele Worte zu verstehen. Du fehlst mir!

Zu guter Letzt danke ich von ganzem Herzen meiner Frau Daniela und unseren einzigartigen Kindern Ivo und Enno. Ihr habt mir mit Eurer Liebe stets die Kraft gegeben meine Ziele weiter zu verfolgen und gleichzeitig den Blick für das Wesentliche nicht zu verlieren. Wenn ich daran denke, was wir in der Zeit der Promotion alles gemeinsam erlebt haben, erfüllt sich mein Gemüt mit Freude, Respekt und Dankbarkeit.

Kurzfassung

Um Pflanzenproben zur Erkundung und zum Monitoring leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) auf kontaminierten Standorten nutzbar zu machen, wurde ein innovatives Analysenverfahren entwickelt. Als Probenahmemethode kam dabei vornehmlich die Entnahme von Baumkernen mit Zuwachsbohrern zum Einsatz. Die Baumkernproben wurden im Labor mittels Festphasenmikroextraktion aus dem Gasraum analysiert (Headspace Solid-Phase-Microextraction – HS-SPME). Mit dieser Analysenmethode wurden auch andere Pflanzenteile und Birkenwasser untersucht, um alternative Probenahmemethoden zu prüfen und das Verhalten von LCKW, insbesondere von cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) und Trichlorethen (TCE), besser zu verstehen. Zudem wurde eine Analysenmethode entwickelt, bei der Thermodesorptionsröhrchen mit Carboxen™ bestückt wurden, um die Analyten aus den Baumkernen mittels eines Trägergases möglichst vollständig zu extrahieren.

Mit dem neu entwickelten Verfahren der Baumkernanalyse mittels HS-SPME wurden an drei Standorten (Krampnitz, Neuruppin und Hamburg) flächenhafte Untersuchungen zur Charakterisierung der LCKW-Verteilung im Grundwasser bzw. im Porenwasser der ungesättigten Bodenzone (Phytoscreening) durchgeführt. Weitere flächenhafte Standortuntersuchungen erfolgten im Vorfeld mit einer abweichenden Probenahmemethode, unter anderem auch an Schilf. Anhand der Untersuchungen konnte die Eignung des Phytoscreenings zur Erkundung und zum Monitoring für TCE, cDCE, Tetrachlorethen (Perchlorethen, PCE), trans-1,2-Dichlorethen (tDCE) und 1,2-Dichlorethan (1,2DCA) belegt werden.

Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren bei der Aufnahme, der Verlagerung und dem Verhalten von LCKW in Pflanzen und damit auf die gemessenen Belastungen ist lediglich eine semiquantitative Bewertung der Ergebnisse eines Phytoscreenings mit Baumkernen sinnvoll. Einzelwerte sind nur in einer vergleichsweise großen Schwankungsbreite reproduzierbar, haben aber eine untergeordnete Bedeutung. Das eigentliche Ergebnis der Untersuchungen, die räumliche Verteilung der Schadstoffe, leitet sich aus dem Verhältnis der Einzelwerte zueinander ab.

Als Grund für systematische, radiale Richtungsabhängigkeiten der LCKW-Belastungen auf einer Höhe um den Stamm herum wurde zudem die Abhängigkeit von der Anstromrichtung kontaminierten Grundwassers bzw. von der Lage gegenüber dem Schadenszentrum eingehender untersucht. Der überwiegende Anteil der Ergebnisse spricht gegen diese Abhängigkeit. Zudem werden die Radialprofile als zeitlich nicht stabil eingeschätzt. Weiterhin konnte dargestellt werden, dass die Probenahme lediglich aus einer Richtung am Baum im Rahmen eines Phytoscreenings ausreichend repräsentative Ergebnisse liefert. Beprobungen aus einer festgelegten Richtung rechtfertigen sich anhand der ermittelten Daten nicht. Als wesentlicher Einflussfaktor ist vielmehr die Verfügbarkeit von Regenwasser zu berücksichtigen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, die Rahmenbedingungen für die vergleichsrelevanten Proben so weit wie möglich zu vereinheitlichen.

Abstract

To utilize plant samples for the characterization of contaminant distribution in the subsurface of extended areas, a novel, innovative analytical technique for the enrichment of chlorinated volatile organic compounds (CVOC) was developed. The extraction of tree cores with an increment corer served as the primary sampling method. The CVOC were subsequently analyzed via solid-phase microextraction from headspace (HS-SPME). To validate alternative sampling methods as well as for spatial delineation and monitoring of subsurface contaminants, which mainly were trichloroethene (TCE) and *cis*-1,2-dichloroethene (cDCE), this analytical method was also applied to different tree parts and birch sap. Furthermore, an analytical method using thermodesorption tubes filled with Carboxen™ was developed for complete extraction of the analytes from the tree cores by means of a carrier gas.

Extensive investigations to examine contaminants in groundwater and pore water of the unsaturated zone (Phytoscreening) were successfully carried out at three sites (Krampnitz, Neuruppin and Hamburg) using this newly developed method with HS-SPME of tree cores. Additional site investigations had been performed previously using other sampling methods, including reed samples. The use of phytoscreening was verified as being suitable for the contaminants TCE, cDCE, perchloroethene (PCE), *trans*-1,2-tichloroethene (tDCE) and 1,2-dichloroethane (1,2DCA).

Due to the wide range of factors influencing uptake, deposition and fate of CVOC in plants, and consequently on the measured concentrations, a semi-quantitative evaluation of phytoscreening with tree cores considered appropriate. Individual concentrations can only be reproduced over a comparatively large range and thus play a minor role. The actual results of the investigations and the spatial distribution of the pollutants are derived from the relationship of the individual values with each other.

As potential cause for systematic, radial directional dependencies of CVOC concentrations observed around the trunk at a fixed height, the inflow direction of contaminated groundwater or the location relative to the contamination source, respectively, were further investigated. The majority of the results did not support this relationship. Moreover, the radial profiles seemed to be unsteady over time. As could be shown, sampling of one direction at the tree leads to adequate results for the application of phytoscreening. Sampling from one fixed direction is not decisive, considering the results presented here. However, it is crucial to consider the rainwater availability as a major factor. Another important aspect is to standardize the determination parameters for related samples as much as possible.

1. Einleitung und Zielstellung

Der Stand der Altlastenbearbeitung in Deutschland wird derzeit kontrovers diskutiert. In den vergangenen Jahren wurde mit bedeutenden technischen und ökonomischen Mitteln die Erkundung und Sanierung von Altlasten vorangetrieben. Dabei standen jedoch in erster Linie die massiv kontaminierten Standorte im Fokus, die mit hohem Aufwand und entsprechenden Kosten erkundet und teilweise schon saniert wurden. Gemessen an der weiterhin großen Anzahl erfasster, altlastenverdächtiger Flächen in Deutschland, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Altlastenproblematik in näherer Zukunft nicht einfach so ad acta legen lässt. Angesichts gegensätzlicher Meinungen, weiterer gesellschaftlicher Herausforderungen und bisher bereits zur Verfügung gestellter Mittel für die Altlastensanierung wird die Finanzausstattung in den öffentlichen Haushalten für diese Aufgabe in den nächsten Jahren allerdings nicht besser werden.

Für zahlreiche Standorte mit Kontaminationsverdacht liegen dennoch nach wie vor nur unzureichende Informationen über mögliche Untergrundbelastungen und resultierende Gefährdungen vor. Auch bereits sanierte Altlasten unterliegen zumeist einer Nachsorge in Form einer behördlich abgestimmten Überwachung (Monitoring). Daher werden verlässliche und vergleichsweise kostengünstige Verfahren benötigt, die sowohl eine Charakterisierung der gesamten Fläche als auch eine Abschätzung liegenschaftsexterner Auswirkungen der am Standort vorhandenen Kontaminationen ermöglichen.

Eine Möglichkeit liegt in der Beprobung von Pflanzen, mit der die Bewertung der Qualität von Grund- und Sickerwasser auch in Feuchtgebieten und anderen schwer zugänglichen Bereichen kontaminierter Standorte ermöglicht wird. Dem Verfahren liegt das Prinzip zugrunde, dass die gelösten Schadstoffe mit dem Wasser über die Wurzeln aufgenommen werden. Innerhalb der Pflanze werden die Stoffe mit dem Saftstrom nach oben in den Stamm oder in den Stängel und weiter in die Blätter verlagert. Pflanzenteile können entnommen und im Labor auf Schadstoffe analysiert werden. Die gemessenen Belastungen geben dann Hinweise auf die Untergrundbelastung des Standortes. Mit ihnen können bereits im Rahmen orientierender Erkundungen Aussagen zu flächenhaften Belastungen getroffen werden und so, falls dann noch notwendig, anschließende konventionelle Erkundungsmaßnahmen zielgerichteter und kosteneffizienter durchgeführt werden. Auf speziellen Standorten oder in bestimmten Bereichen dieser Standorte kann die Pflanzenbeprobung als Erkundungsverfahren schon ausreichen. Im Allgemeinen sollte die Methode allerdings aufgrund der offenkundigen Einschränkungen (Kartierung ausschließlich oberflächennaher Kontaminationen, lediglich saisonal einsetzbar, vergleichsweise hohe Schwankungen) lediglich als Ergänzung zu anderen Erkundungs- und Monitoringverfahren gesehen werden. Die Probenahme an Pflanzen stellt dabei eine kostengünstige und minimalinvasive Alternative dar, deren vielfacher Einsatz durch die erheblichen finanziellen Einsparungen zu erwarten ist.

Ziel der Promotion war, die Methode der Pflanzenbeprobungen zur Erkundung und zum Monitoring von mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) kontaminierten Standorten für die Praxis nutzbar zu machen. Dabei galt es, Implemtierungshemmnisse abzubauen und den vielfältigen Nutzen der Pflanzenbeprobung an nachweislich LCKW-kontaminierten Standorten zu demonstrieren. Die daraus abgeleiteten wissenschaftlich–verfahrenstechnischen Ziele lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Entwicklung und Validierung einer leistungsfähigen Analysenmethode für Pflanzenproben: durch eine niedrige Nachweisgrenze kann die Ausbreitung der Kontaminationen bis in den Bereich geringer Untergrundbelastungen verfolgt werden.
- Validierung der Probenahmemethode mit Baumkernen: die Einflussfaktoren sowie Grenzen und Möglichkeiten der Baumkernmethode sollten ermittelt und, sofern möglich, Korrelationen zu bestehenden Erkundungs- und Monitoringverfahren hergestellt werden.

Weitere standortbezogene Ziele ergaben sich aus dem jeweiligen Bearbeitungsstand und der Charakteristik der Untersuchungsgebiete. So sollten in Krampnitz die Kontaminationsfahne im angrenzenden Feuchtgebiet eingegrenzt und potentiell vorhandene Schadensbereiche ausgeschlossen werden. In Neuruppin war zudem notwendig, zeitnah Ergebnisse präsentieren zu können. In Bernau und Hamburg dienten die Ergebnisse auch dazu, Ansatzpunkte für weitere Sondierungen und Grundwassermessstellen (GWMS) zielgerichteter festlegen zu können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zudem die Grundlage für die Aufklärung des Verhaltens leichtflüchtiger Schadstoffe im System Boden-Grundwasser-Pflanze-Atmosphäre entwickelt. Die Beteiligung von Pflanzen an der Eliminierung der Schadstoffe kann auf ausgewählten Flächen langfristig zur natürlichen Selbstreinigung von Schadensfällen führen und trägt damit auch zu einer Verbesserung der Umweltqualität bei.

Die wesentlichen Entwicklungsschritte des Analysenverfahrens erfolgten im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes „SINBRA – Strategien zur nachhaltigen Inwertsetzung nicht wettbewerbsfähiger Brachflächen am Beispiel der ehemaligen Militärliegenschaft Potsdam-Krampnitz“ (Teilvorhaben 5 „Demonstrations- und Modellstandort Potsdam-Krampnitz: Parametrisierung, Validierung und Visualisierung der Methoden“; Förderkennzeichen 0330757D; Laufzeit: 01.08.2006 - 31.07.2008, kostenneutral verlängert bis 31.12.2008; BMBF-Förderschwerpunkt „REFINA – Reduzierung der Flächeninanspruchnahme und ein nachhaltiges Flächenmanagement“).

2. Grundlagen und Stand des Wissens

2.1. Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) stellen mit über 50 % die häufigste Schadstoffgruppe im Grundwasser dar [KORA 2008]. Die Gruppe der LCKW umfasst die Chlormethane, Chlorethane, Chlorethene und die chlorierten Propane. Den Grundkörper bildet ein kurzes Kohlenstoffgerüst, das mit unterschiedlich vielen Chloratomen substituiert ist. Trichlorethen (TCE) und cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) sind die relevanten Schadstoffe am Standort Krampnitz, an dem die Hauptuntersuchungen zur Evaluierung der Probenamemethode (vgl. Kap. 3.4) erfolgten. Die Optimierung der Analysenmethode orientierte sich folgerichtig an diesen beiden Analyten (vgl. Kap. 3.3).

Produktion und Anwendungsgebiete

LCKW fanden noch vor wenigen Jahren breite Anwendung in der Industrie zur Herstellung von Farben, Lacken, Fetten und Speiseölen. Weitere Einsatzgebiete umfassen chemische Textilreinigungen sowie die Tierkörperbeseitigung und -verwertung. So wurden diese Stoffe als synthetische Lösungsmittel für Öle, Fette, Wachse und Harze [DOHERTY 2000], in der Metallindustrie als Entfettungsmittel sowie zur Reinigung metallischer Oberflächen eingesetzt. Gegenüber organischen Verbindungen dienten sie als Mischlösemittel oder als Extraktionsmittel. Chlorethen (Vinylchorid, VC) diente als Ausgangsprodukt für Kunststoffe (Polyvinylchlorid, PVC). Daraus ergibt sich im Einzelfall eine Reihe von potentiellen Zustandsstörern, so dass sich Verunreinigungen häufig nur unzureichend durch Branchenrecherchen eingrenzen lassen.

Aufgrund der Produktions- und Nutzungshistorie sind in Deutschland die Chlormethane und –ethane gegenüber den Chlorethenen trotz ähnlicher Anwendungsbereiche weniger relevant. Im Vordergrund standen die Anwendungen von Tetrachlorethen (Perchlorethen, PCE) und TCE als Reinigungs- und Lösemittel und die von VC zur Kunststoffherstellung. Ende der 1980er erreichten die Produktionsraten mit rund 147.000 t PCE und 49.000 t TCE pro Jahr allein in den alten Bundesländern ihren Höhepunkt in Deutschland. In Folge mikrobiologischer Abbauprozesse spielt in vielen Grundwasserschadensfällen auch cDCE eine maßgebliche Rolle. [KORA 2008]

Eigenschaften der Chlorethene

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Chlorethene sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zusammenfassend ist festzustellen:

- Chlorethene sind, wie die meisten LCKW, gut wasserlöslich und flüchtig. Mit steigender Anzahl der Chloratome nehmen Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit ab. Eine Ausnahme bildet das VC, das bei Raumtemperatur gasförmig vorliegt und geringer wasserlöslich ist als cDCE.

- Entgegen der Wasserlöslichkeit sinkt die Adsorptionsfähigkeit mit abnehmender Anzahl substituierter Chloratome.
- Chlorethene benetzen Bodenpartikel aufgrund der geringeren Oberflächenspannung deutlich schlechter als Wasser, dringen aber relativ leicht in mit Wasser gefüllte Porenräume und Spalten ein.
- Durch die geringe Viskosität durchströmen sie ein poröses Medium deutlich schneller als Wasser.
- Abgesehen vom VC besitzen die Chlorethene in Phase eine deutlich höhere Dichte als Wasser und sind zudem in Phase mit Wasser nicht mischbar.
- Das natürliche Abbaupotential (s. u.) ist eng an bestimmte Milieubedingungen geknüpft.

Tab. 1: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Chlorethene und 1,2-Dichlorethan (1,2DCA) bei 25 °C (* bei 20 °C); tDCE entspricht trans-1,2-Dichlorethen

		PCE	**TCE**	**cDCE**	**tDCE**	**VC**	**1,2DCA**
Molare Masse [1)]	M [g/mol]	165,8	131,4	96,9	96,9	62,5	99
Dichte [2)]	ρ [g/cm^3]	1,63	1,46	1,28	1,26	0,91*	1,25
Absolute I Dynamische Viskosität [2)]	η [cP]	0,9	0,57	0,48	0,4		0,84
Wasserlöslichkeit [2)3)]	$^{Sät}\beta$ [g/L]	0,14*	1,10*	0,8*	0,60*	1,6*	8,60*
Dampfdruck [1)]	P_D[kPa]	2,5	10	28,2	40,7	354,8	11,2
Siedepunkt [1)]	K_P [°C]	121,1	87	60	48	-13,7	83,6
Henry-Konstante [4)]	K_{AW}	0,72	0,39	0,15	0,38	1,08	-
Grenzflächenspannung (Phase/Wasser) [5)]	σ_W [dyn/cm]	44,4	34,5	30*	30*	-	30
Grenzflächenspannung (Phase/Luft) [5)]	σ_L [dyn/cm]	32,86	29,5	24*	24*	-	35,43
Oktanol-Wasser-Verteilungskonstante [3)]	log K_{OW}	2,88	2,42	1,86	2,09	1,27	1,46
Sorptionskonstante bei 20-25°C [3)]	log K_{OC}	2,43	1,26	1,38	1,46	0,39	1,76

Zusammenstellung aus [KORA 2008] (ergänzt); Daten aus 1) [SCHWARZENBACH et al. 2003], 2) [PANKOW und CHERRY 1996], 3) [WIEDEMEIER et al. 1999], 4) [MAYMOGATELL et al. 1997] 5) [MERCER und COHEN 1990]

Mikrobiologischer Abbau von Chlorethenen

Unter anaeroben Bedingungen erfolgt der biologische Abbau der Chlorethene vornehmlich im Zuge der reduktiven Dechlorierung durch Mischkulturen, welche die Chlorethene als terminalen Elektronenakzeptor nutzen (Chloratmung) [BOUWER und MCCARTY 1983; BOUWER und WRIGHT 1988; HOLLIGER und SCHRAA 1994]. Zudem wurde cometabolischer Abbau sowohl bei methanogenen als auch bei acetogenen Bakterien festgestellt [HOLLIGER et al. 1993; TANDOI et al. 1994]. Allgemein wird davon ausgegangen, dass der Prozess sequentiell verläuft [BOUWER und MCCARTY 1983], so dass je ein Chloratom gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht wird. Mit jedem Abbauschritt steigt die Dissoziationsenergie des chlorierten Alkens, so dass sich mit abnehmender Anzahl der Chlorsubstituenten die Reaktion verlangsamt. HOLLIGER ET AL. [HOLLIGER, SCHRAA et al. 1993] geben an, dass die Reaktivität mit jedem Dechlorierungsschritt um den Faktor zehn abnimmt. PAMPEL & LIVINGSTON [PAMPEL und LIVINGSTON 1998] belegten die vollständige Dechlorierung von PCE zu Ethen im anaeroben Milieu in synthetischen Wässern. Bei der Isolation von Reinkulturen, die reduktiv LCKW dechlorieren, wird in einer Vielzahl von Arbeiten lediglich die Fähigkeit beschrieben, einzelne Teilschritte zu vollziehen. Bei den meisten Reinkulturen reichern sich die niederchlorierten Substanzen (VC und DCE) an. Kulturen, die in der Lage sind, PCE oder TCE vollständig zu Ethen zu dechlorieren, sind jedoch auch bekannt [HOLLIGER, SCHRAA et al. 1993; MAYMOGATELL, CHIEN et al. 1997]. MAGNUSON ET AL. [MAGNUSON et al. 2000] wiesen eine komplette Dechlorierung von PCE und TCE über Chloratmung nach so lange sich noch TCE oder PCE im Medium befanden.

Die aerobe Degradation von Chlorethen erfolgt über die oxidative Dechlorierung, die vornehmlich cometabolisch unter dem Einfluss von Mischkulturen abläuft. Als Wachstumssubstrate dienen kurzkettige Alkene, Alkane und Alkohole sowie einkernige aromatische Verbindungen oder Ammonium [VERCE und FREEDMAN 2000; VERCE et al. 2001]. Durch den Angriff der dem jeweiligen Cosubstrat entsprechenden Mono- oder Dioxygenasen kann es zur Bildung eines Epoxids kommen. Dessen spontaner Zerfall führt zur Entstehung einer Vielzahl von Produkten (Alkohole, Säuren). Im Gegensatz zur anaeroben Degradation verläuft der Abbau nicht sequentiell. Die Reaktionsprodukte sind gegebenenfalls höher toxisch als die Ausgangssubstanz, werden aber häufig weiterverwertet [FITCH et al. 1996]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen zu je weniger Chlorsubstituenten vorhanden sind [VOGEL et al. 1987]. Die Verwertung von einzelnen Chlorethenen als Primärsubstrat spielt eine untergeordnete Rolle. Erfahrungen mit TCE, DCE und VC im Feld mit spezialisierten aeroben Mikroorganismen zeigten jedoch auch ohne Cosubstrate gute Abbauergebnisse [STEFFAN et al. 1999].

Für das Abbauverhalten in der Umwelt können folgende Punkte zusammengefasst werden.

- Im Allgemeinen werden Chlorethene in der Umwelt über Misch- und nicht über Reinkulturen dechloriert. Einzelne Bakterienarten sind in der Lage, chlorierte

Substanzen zu verwerten, bauen diese allerdings nicht vollständig ab. Die Abbauprodukte werden wiederum von anderen Bakterienarten genutzt.

- Bakterien können die Fähigkeit erlangen, spezielle Stoffgruppen zu verwerten (z. B. über Plasmidtransfer [SCHLEGEL 1992]). Daraus erklären sich die vielfach festgestellten guten Abbauleistungen der autochthonen Mikroorganismen.

- Das komplett chlorsubstituierte PCE kann nur anaerob abgebaut werden.

- Mit abnehmender Substituentenzahl verringert sich unter anaeroben Bedingungen die Abbaugeschwindigkeit. Unter aeroben Bedingungen ist der Trend gegenläufig. Bei cDCE und VC verläuft der aerobe Abbau wesentlich schneller [BRADLEY und CHAPELLE 1998].

- LCKW mit Chlorsubstituenten am gleichen Kohlenstoffatom sind reaktiver als LCKW mit Chlorsubstituenten am benachbarten Kohlenstoffatom. TCE wird daher hauptsächlich zu 1,2DCE und nicht zu 1,1DCE umgebaut [BOUWER und WRIGHT 1988]. Wie in vielen biologischen Prozessen entsteht in deutlich größerem Umfang 1,2DCE in der sterischen cis-Form und nur in geringen Mengen in der trans-Form.

- Die Milieubedingungen in der natürlichen Umgebung wie pH-Wert, Redoxpotential und Nährstoffzusammensetzung und die Zusammenführung der Agentien im Untergrund kontaminierter Bereiche gestalten sich häufig nicht optimal, so dass die Ausgangssubstrate (meist PCE und TCE) entweder gar nicht abgebaut werden oder Abbauprodukte wie cDCE oder VC akkumulieren.

Verhalten in der Umwelt

LCKW gelangten vor allem durch unsachgemäßen Umgang sowie in Folge von Leckagen und Unfällen in die Umwelt. Bei solchen Freisetzungen geht ein Teil der Substanzen in die Atmosphäre über, der Großteil gelangt als Phase oder gelöst in den Untergrund. Die in den Untergrund eingetragenen LCKW können aus der Phase oder aus der Lösung über die Bodenluft in die Atmosphäre gelangen. Über den Wasserpfad werden LCKW in Oberflächengewässer ausgetragen oder von Pflanzen aufgenommen, die den Schadstoff größtenteils wieder an die Umgebungsluft abgeben. In der Atmosphäre breiten sich LCKW aufgrund ihrer hohen Persistenz aus und werden dort langfristig überwiegend durch UV-Strahlung [SHEN und KU 1998] und das OH-Radikal eliminiert.

Durch die im Vergleich zum Wasser höhere Dichte dringen LCKW jedoch auch bis in große Tiefen des wassergesättigten Bodens vor. Der Schadstoffeintrag erfolgt meist als disperse oder reine Lösemittelphase bis in die gesättigte Zone [MERCER und COHEN 1990]. Phasen können dabei bis zum Grundwasserstauer (GWS) absinken, sich auf der GWS-Oberfläche lateral ausbreiten und diesen durchdringen, in Folge dessen auch die unteren Grundwasserleiter (GWL) kontaminiert werden [KORA

2008]. Fein dispers verteilte Phase akkumuliert zudem oft im Schwankungsbereich des Grundwasserspiegels (Kapillarsaum). Im Zuge der fortschreitenden Migration durch den Bodenkörper lagern sich sowohl in Phase als auch gelöst vorliegende Schadstoffe an Bodenpartikeln an [GRATHWOHL 1990]. Besonders Ton, Schluff und vor allem Huminstoffe wirken hier stark sorbierend. Je höher der Feinkornanteil bzw. der Anteil an organischer Substanz im Boden, desto stärker werden LCKW adsorbiert. Dieser Vorgang ist allerdings reversibel, so dass die Desorption von LCKW im anströmenden, noch unbelasteten Grundwasser (GW) zu einer Kontaminationsfahne mit dem Grundwasserstrom gegebenenfalls über die gesamte Mächtigkeit des GWL führt. Im KORA-Leitfaden [KORA 2008] werden verschiedene Möglichkeiten der Quellenarchitektur näher vorgestellt. Unterschieden werden dabei die durch direkten Eintrag gekennzeichneten Schadstoffquellen von den sich daraus speisenden Schadstofffahnen [SALE und MCWHORTER 2001].

Letztere können aufgrund der fortwährenden Freisetzung aus der Schadstoffquelle, der hohen Persistenz und des oft hohen Alters der Schäden im Einzelfall mehrere Kilometer lang sein. 70 % der empirisch ermittelte Fahnenlängen an Standorten in Deutschland liegen jedoch unter 2 km Länge bei einer Konzentration von 100 µg/L an der Fahnenfront [KORA 2008]. Die Fahnen können zwar aufgrund der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse (vgl. Abb. 1) stationär oder gar rückläufig sein [MCNAB und RICE 2001], dennoch ist in der Regel noch immer mit langfristigen Emissionen aus den Quellbereichen zu rechnen [SALE und MCWHORTER 2001].

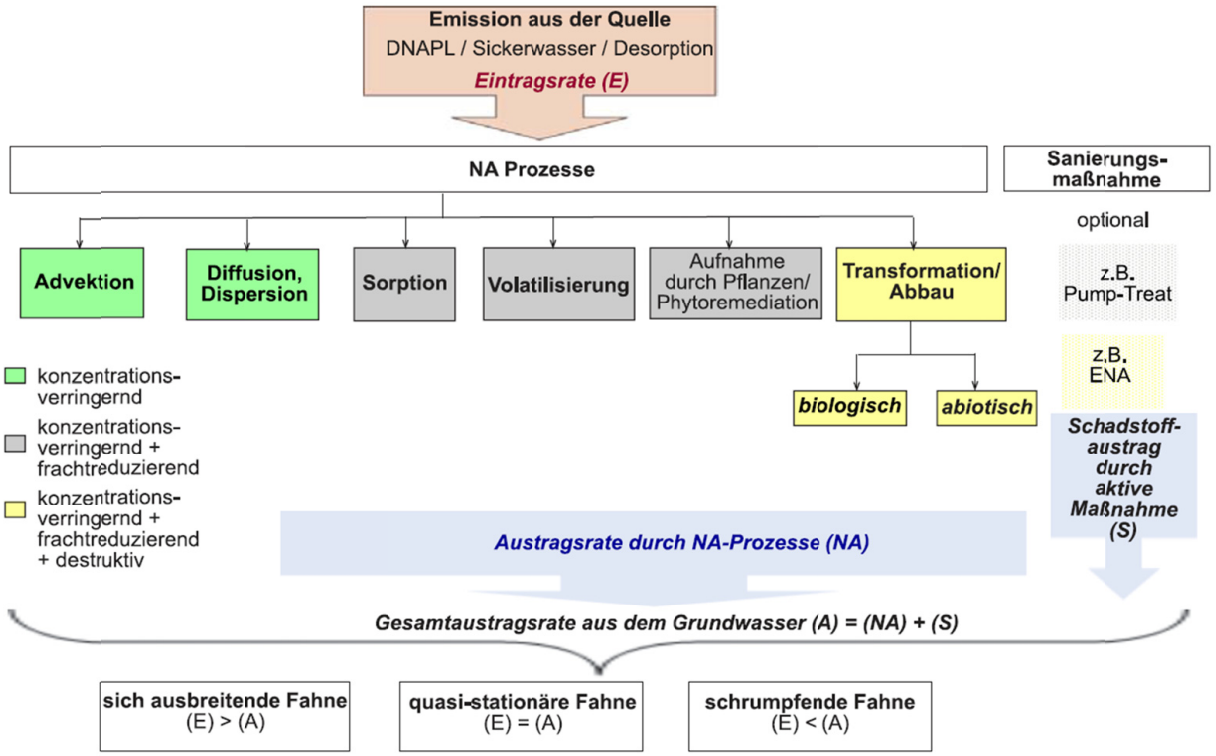

Abb. 1: Überblick über die für LCKW relevanten Schadstoffminderungsprozesse und deren Wirkung auf das Fahnenverhalten; DNAPL – Dense Non Aqueous Phase Liquids; ENA – Enhanced Natural Attenuation; NA – Natural Attenuation [KORA 2008]

Infolge mikrobiellen Abbaus treten in vielen Kontaminationsfahnen neben den Primärkomponenten PCE und TCE auch deren Abbauprodukte (vor allem cDCE und VC) auf, die aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit ein höheres Migrationspotential besitzen. Somit können diese an Front und Flanken der Fahnen auch in höheren Konzentrationen auftreten als die Ausgangssubstanzen. Zudem kann die Stoffzusammensetzung auch vertikal sehr verschieden sein, weshalb tiefenorientierte Fahnenbetrachtungen häufig sinnvoll sind. [GERHARD et al. 2007]

Toxizität und Grenzwerte

LCKW sind für Menschen und Tiere gesundheitsschädlich. Als farblose Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch wirken sie beim Kontakt mit der Haut stark entfettend. Aufgrund ihrer Lipophilie werden sie leicht resorbiert und entfalten ihre Wirkung in Leber und Niere durch Bildung toxischer Epoxide. Kurzfristig wirken sie narkotisierend (z. B. Chloroform). In hohen Dosen können sie auf das Zentralnervensystem schädigend wirken und langfristig kanzerogene Wirkung entfalten. Bei einigen dieser Verbindungen (z. B. VC) ist die kanzerogene Wirkung erwiesen, bei anderen Verbindungen besteht lediglich der Verdacht (z. B. DCE, TCE PCE). Dies gilt ebenso für mutagene, teilweise auch teratogene und embryotoxische Wirkungen (z. B. VC). VC besitzt als farbloses Gas einen schwach süßlichen Geruch, reizt die Haut, Lunge und Atemwege und wirkt toxisch. Auch auf Mikroorganismen wirken LCKW, je nach Stoff und Art der Mikroorganismen in hohen Konzentrationen mehr oder minder toxisch [RIPPEN seit 1984].

LCKW akkumulieren im Gegensatz zu anderen langkettigen und aromatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen nicht in der Nahrungskette [PANKOW und CHERRY 1996; DOUCETTE et al. 2007].

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) sind Grenzwerte für einige LCKW festgelegt. Die Summe von PCE und TCE darf demnach eine Konzentration von 10 µg/L im Trinkwasser nicht überschreiten. Für VC gilt eine Grenze von 0,5 µg/L, berechnet aus der maximalen Freisetzung des Polymers in Wasser. Außerdem existiert eine technische Richtkonzentration (TRK) von 5 mg/m^3 (8 mg/m^3 bei der Herstellung von PVC). Weiterhin gelten maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) für PCE von 345 mg/m^3 und für TCE und cDCE jeweils von 270 mg/m^3.

2.2. Analysenmethoden

2.2.1. Solid-Phase-Microextraction

Die Solid-Phase-Microextraction (SPME) ist eine relativ neue Methode zur Anreicherung von Analyten, deren Prinzip und Anwendung von Pawliszyn und seinen Mitarbeitern entwickelt wurde. 1990 wurde die erste SPME-Faser entwickelt [ARTHUR und PAWLISZYN 1990]. Zudem entwarf Pawliszyn verschiedene Probennehmer, z. B. für die Entnahme von Atem- und Raumluftproben oder für die Probenahme direkt vor Ort (field-sampling). Obwohl die SPME-Analyse eine noch relativ junge Methode darstellt, wird sie heute in vielen Bereichen der Analytik, wie der Umweltanalytik, Toxiko-

logie, Forensik und Lebensmittelanalytik, angewandt. In der Umweltanalytik wird die SPME-Analyse zur Analytik von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs – volatile organic compounds), Pestiziden, Phenolen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) eingesetzt. Je nach Fragestellung werden Luft-, Wasser- oder Bodenproben untersucht. Die SPME-Analyse lässt sich manuell oder automatisiert durchführen.

Aufbau und Beschichtungen von SPME-Fasern

Das SPME-System besteht aus einer 1,5 cm langen Quarzfaser, die mit hochtemperaturfestem Epoxykleber in eine Mikrokanüle aus Edelstahl eingeklebt ist. Der vordere Zentimeter ist mit unterschiedlichen Polymeren und/oder Adsorbentien beschichtet. Der Durchmesser der Faser variiert mit der Dicke der Beschichtung, er beträgt ca. 0,3 mm. Die Mikrokanüle wiederum befindet sich in einer spritzenähnlichen Kanüle, welche die sehr empfindliche Faser beim Durchstechen der Septen von Vials oder des Injektors schützt. Für die SPME-Analyse wurden im Laufe der Zeit verschiedene Faserarten für fast alle Klassen von Analyten entwickelt. Dazu werden unterschiedliche Polymerbeschichtungen in diversen Schichtdicken eingesetzt, die auf die Polaritäten und Flüchtigkeiten der Analyten abgestimmt sind. Die Extraktion der Analyten aus der Probe erfolgt durch Ab- und/oder Adsorption.

Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polyacrylat (PA) sind homogene Polymerbeschichtungen (immobilisierte hochviskose Flüssigkeiten), die die Analyten absorbieren. Fasern mit Polymerbeschichtungen haben eine hohe Kapazität und sind wenig anfällig für Verdrängungseffekte durch Analyten mit höherer Affinität zur Faser. Diese Fasern weisen einen weiten linearen Bereich bei der Extraktion größerer halbflüchtiger Moleküle auf.

Alle anderen Faserbeschichtungen wie z. B. das Carboxen^{TM}/PDMS, PDMS/DVB (Divinylbenzen), Carbowax/DVB oder Carbowax/TR (Template Resin) sind heterogene Polymerbeschichtungen mit eingebetteten Partikeln (fest-flüssig). Hier erfolgt die Extraktion hauptsächlich durch Adsorption an der Oberfläche des porösen Feststoffes. Nachteilig sind der schmalere Linearitätsbereich und eine erhöhte Störanfälligkeit durch Fremdsubstanzen bei der Anreicherung der Analyten an der Faser. Vorteilhaft ist die z. T. wesentlich höhere Empfindlichkeit.

Ein Problem ist die Alterung der Fasern. Ihre Empfindlichkeit nimmt mit zunehmender Zahl an Extraktionen mehr oder weniger schnell ab. Bei absorbierenden Faserbeschichtungen wie PDMS ist dieser Effekt nicht so deutlich ausgeprägt wie bei heterogen beschichteten Fasern. AVILA ET AL. [AVILA et al. 2007] führten mit cDCE und TCE (Gasraumkonzentration zwischen 0,9 und 236 µg/L) mehr als 500 Messungen der Einzelsubstanzen ohne bemerkbare Änderung der Faserempfindlichkeit durch.

Gasraumanalyse mit SPME

Die SPME-Gasraumanalyse (HS-SPME) ist eine lösungsmittelfreie Extraktionstechnik für polare und semipolare, flüchtige und semiflüchtige Analyten. Sie ist für feste,

flüssige und gasförmige Proben anwendbar. Die Durchführung ist einfach und schnell, da mit dieser Extraktionsmethode Schritte der Probenaufbereitung wie Extraktion, Konzentrierung und Isolierung der Analyten von der Probenmatrix in einem einzigen Arbeitsschritt zusammengefasst werden. Da die Probenaufbereitung entfällt, werden die Proben weniger verändert, was vor allem bei empfindlichen Analyten von Bedeutung ist. Die HS-SPME-Analyse ist darüber hinaus umweltfreundlich, da die Faser vielfach wieder verwendet werden kann und keine organischen Lösemittel für die Probenaufbereitung benötigt werden.

Durch Vermeidung des Kontaktes von Probe und Faser werden Matrixinterferenzen vermieden und die Faser geschont. Zudem wird die Selektivität verbessert, da ein Großteil der Störsubstanzen, wie z. B. schwerflüchtige Substanzen, abgetrennt wird. Da bei der HS-SPME-Analyse die gesamte extrahierte Stoffmenge für die Analyse verwendet wird, ist sie effektiver als herkömmliche Extraktionstechniken wie die Festphasenextraktion oder die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Dadurch sind wesentlich kleinere Probenvolumina für die Extraktion erforderlich. Voraussetzung ist jedoch eine genügend hohe Affinität der Analyten zur Faser. Des Weiteren ist für die Extraktion im Gasraum eine hinreichend große Henry-Konstante der Analyten erforderlich.

2.2.2. Thermodesorption

Die Analysenmethode der Thermodesorption [CAMMANN 2001; JAKUBOWSKA et al. 2009] basiert auf der Anreicherung gasförmiger Stoffe auf einer Festkörpergrenzfläche und der anschließenden thermischen Desorption im Injektor eines Gaschromatographen (GC) [VDI 2100, Blatt 3]. Das Adsorbens ist in einem Röhrchen mit Hilfe von Glaswolle oder anderen inerten Materialien fixiert. Die gasförmigen Stoffe werden dann mit einem Trägergasstrom durch das Probenröhrchen geleitet und dort auf dem Adsorbens zurückgehalten. Für die Auswertung wird gemeinhin davon ausgegangen, dass die Analyten quantitativ adsorbiert werden. Um das zu gewährleisten, stehen unterschiedliche Adsorbentien zur Verfügung, die je nach physikalisch-chemischen Eigenschaften der Analyten besser oder schlechter geeignet sind. Die Analyten desorbieren und adsorbieren dabei in der Schüttung in Abhängigkeit von Temperatur und Druckverhältnissen immer wieder. Bei einem fortwährenden Trägergasstrom wandern die Analyten daher in der Schüttung des Adsorbens und können so auch wieder ausgetragen werden. Für jede Anwendung muss daher überprüft werden, ob die Rahmenbedingungen einer quantitativen Zurückhaltung gewährleistet sind. Das Durchbruchsvolumen ist definiert als das maximale Gasvolumen, das für einen zu bestimmenden Analyten zur Anreicherung genutzt werden darf.

2.3. Pflanzen

2.3.1. Histologie

Die Histologie [KNIGGE und SCHULZ 1966; BARTELS 1993; GROSSER 2003; RAVEN 2006] befasst sich mit der Beschreibung des Gewebeaufbaus und der Gewebefunktionen von Pflanzen, deren Kenntnis als Voraussetzung für die Interpretation der gewonnenen Messergebnisse unerlässlich ist. Da durch die Baumkernentnahme

Rückschlüsse auf die Belastung des Grundwassers getroffen werden sollen, sind die Leitgewebe von besonderem Interesse.

Bei Pflanzen mit sekundärem Dickenwachstum, wie z. B. Bäumen, sind primäre von sekundären Geweben zu unterscheiden. Diese Einteilung wird durch die zeitliche Trennung der Gewebebildung begründet. Das primäre Gewebe ist für das primäre Wachstum (die Längsausdehnung) des Pflanzenkörpers verantwortlich. Sekundäre Gewebe sind das Resultat des sekundären Dickenwachstums, welches Voraussetzung für die Stabilität hoher Pflanzen ist. Das sekundäre Phloem wird, wie das sekundäre Xylem, vom Kambium gebildet, welches sich zwischen diesen beiden Gewebearten befindet. Wird eine Initialzelle vom Kambium nach innen abgeschnürt, entsteht eine Zelle des Xylems, erfolgt die Initialabteilung nach außen, eine des Phloems. Es werden in der Wachstumsphase jedoch mehr Xylem- als Phloemzellen gebildet, sodass das Xylemgewebe das Phloemgewebe an Mächtigkeit weit übertrifft.

Der Begriff Rinde bezeichnet das Gewebe, das vom Kambium nach außen, der Begriff Holz das Gewebe, das zum Stamminneren abgeschnürt wird. Sämtliche beprobte Laubgehölze gehören zu den Angiospermen (Bedecktsamer) und lassen sich den Kategorien ringporig, halbringporig und zerstreutporig zuordnen. Bei ringporigen Gehölzen, wie z. B. Eichen, Ulmen, Eschen werden im Frühjahr (Frühholz) besonders weitlumige Gefäßzellen gebildet. Im Spätholz folgen mehr oder weniger übergangslos sehr viel kleinere Gefäße, so dass die runden oder ovalen Poren des Frühholzes einen sichtbaren Ring ergeben. Bei zerstreutporigen Gehölzen (u. a. Birke, Weide, Pappel) sind die Poren, die alle etwa den gleichen Durchmesser haben, gleichmäßig über den Jahrring verteilt. Bei ringporigen Gehölzen findet der Wassertransport fast ausschließlich in der äußersten Zuwachszone (Frühholz) statt. Die Fließgeschwindigkeit kann in diesem Bereich um den Faktor 10 größer sein als bei zerstreutporigen Gehölzen. Bei diesen erstreckt sich dafür der wasserführende Bereich sehr viel weiter in den Spätholzbereich des Jahrringes hinein. Die halbringporigen Gehölze (z. B. Linde, Nussbaum, Obstgehölze) nehmen eine Mittelstellung zwischen Ringporer und Zerstreutporer ein. [GROSSER 2003]

Holz lässt sich weiterhin in Splintholz und Kernholz aufteilen. Das Kernholz bezeichnet das nicht leitende, in der Regel tote Holz im Stamminneren. Beim Absterben des Holzes werden die Verbindungen der Zellen untereinander verschlossen (u. a. Hoftüpfelverschluss, Thyllenbildung) und gespeicherte Reservestoffe ausgelagert. An deren Stelle können jedoch andere organische Substanzen, wie Harze oder Öle eingelagert werden. Dies ruft oftmals eine dunklere Färbung des Kernholzes hervor. Das Splintholz ist jener Bereich des Holzes, in welchem lebende Zellen und Reservestoffe zu finden sind. Das Verhältnis von Splintholzdicke zu Kernholzdicke ist von Art zu Art bzw. Gattung zu Gattung sehr unterschiedlich. So weisen Ahorne und Birken als fakultative Kernholzbildner beispielsweise ein sehr dickes Splintholz und einen unregelmäßigen Kernholzbereich auf, Robinien als obligatorische Kernholzbildner hingegen besitzen nur wenig lebendes Holzgewebe und einen regelmäßig aufgebauten Kernholzbereich. Bei Reifholzbäumen (z. B. Fichte, Tanne) ist das Kernholz nur durch einen geringeren Wassergehalt vom Splintholz zu unterscheiden. Farblich

existieren keinen Unterschiede. Bei anderen Gehölzen wie Erle, Hainbuche oder Linde (Splintholzbäume) sind weder Feuchtigkeits- noch Farbunterschiede zwischen Außen- und Innenholz festzustellen. [KNIGGE und SCHULZ 1966]

Für die Nährstoffversorgung aller Pflanzenteile existieren zwei entgegen gesetzte Transportsysteme. Die in den Blättern grüner Pflanzen produzierten, energiereichen Photosyntheseprodukte werden im Phloemgewebe bis zu den Wurzeln nach unten transportiert. Die Hauptaufgabe des Phloems ist demnach der Transport von Assimilaten, Aminosäuren, Lipiden, Spurenelementen, Hormonen, Proteinen und RNA. Der zweite Saftstrom transportiert Wasser und Ionen aus den Wurzeln in die oberen Pflanzenteile. Der nach oben gerichtete Saftstrom erfolgt im Xylemgewebe (hauptsächlich im Frühholz). Das Xylemgewebe hat darüber hinaus eine Speicher- und Stützfunktion (hauptsächlich Spätholz).

Dabei ist zu berücksichtigen, dass einige Bäume, vor allem Koniferen, spiralförmige Leitbahnen aufweisen, in denen das Xylemwasser nach oben transportiert wird [VITE und RUDINSKY 1959]. Generell weisen fast alle Bäume einen leichten spiralförmigen Wuchs auf. Von Drehwuchs, einem Begriff aus der Holzwirtschaft, wird erst bei einer stärkeren Ausprägung gesprochen. Die Ausprägung ist zum Einem vererbbar und zum Anderem von Standortbedingungen abhängig.

Sofern Wasser in höheren Bodenschichten verfügbar ist, wird es von Bäumen bevorzugt aus diesem Bereich aufgenommen [LARCHER 1984]. Fast das gesamte aufgenommene Wasser wird über die Blätter verdunstet (Transpiration). Nach der Kohäsion-Tensions-Theorie wird der zur Wasseraufnahme aus dem Boden benötigte Unterdruck durch diese Transpiration in den Blättern erzeugt und über das Xylem in die (Fein-)Wurzeln übertragen. Dadurch wird Wasser aus dem Boden bis in die Blätter gezogen. Bäume sind zudem in der Lage, einen positiven Wurzeldruck aufzubauen, indem Ionen ins Xylem abgegeben werden und so das Wasserpotential im Xylemwasser geringer wird. Auch der Saftaufstieg im Frühjahr von sommergrünen Bäumen entsteht durch diesen Effekt. In diesem Fall werden lösliche Kohlehydrate und andere gespeicherte organische Stoffe ins Xylem verlagert. Der Druckgradient ist derart hoch, dass der Baumsaft bei z. B. Ahorn, Birke oder Wein nach Ästungen oder anderen Verletzungen aus den Bäumen herausläuft.

2.3.2. Phytoremediation – Prozesse

Liegen Schadstoffe in löslicher Form vor oder können in Lösung gebracht werden, können diese von Pflanzen über die Wurzeln aufgenommen werden. Je nach Stoffeigenschaften werden die Schadstoffe über die Pflanze durch Transpirationsprozesse wieder an die Atmosphäre abgegeben (Phytoexhalation / Phytovolatilisierung) oder in den Pflanzen akkumuliert (Phytoextraktion) und/oder dort gegebenenfalls abgebaut (Phytodegradation). Im Durchwurzelungsbereich kann durch Wurzelexsudate ebenfalls eine Degradation erfolgen oder die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe erhöht werden, so dass der mikrobielle Abbau stimuliert wird (Rhizodegradation). Durch die Wurzelexsudate können sich zudem die Milieubedingungen derart ändern, dass die

Schadstoffe durch Präzipitation, Adsorption an den Wurzeln oder Absorption mit anschließender Akkumulation in den Wurzeln immobilisiert werden. Im Boden wird dieser Prozess Phytostabilisation und im wässrigen Milieu Rhizofiltration genannt. Die vorgestellten Prozesse werden gemeinhin unter dem Oberbegriff Phytoremediation zusammengefasst (vgl. Abb. 2). [EPA 1999; EPA 2000]

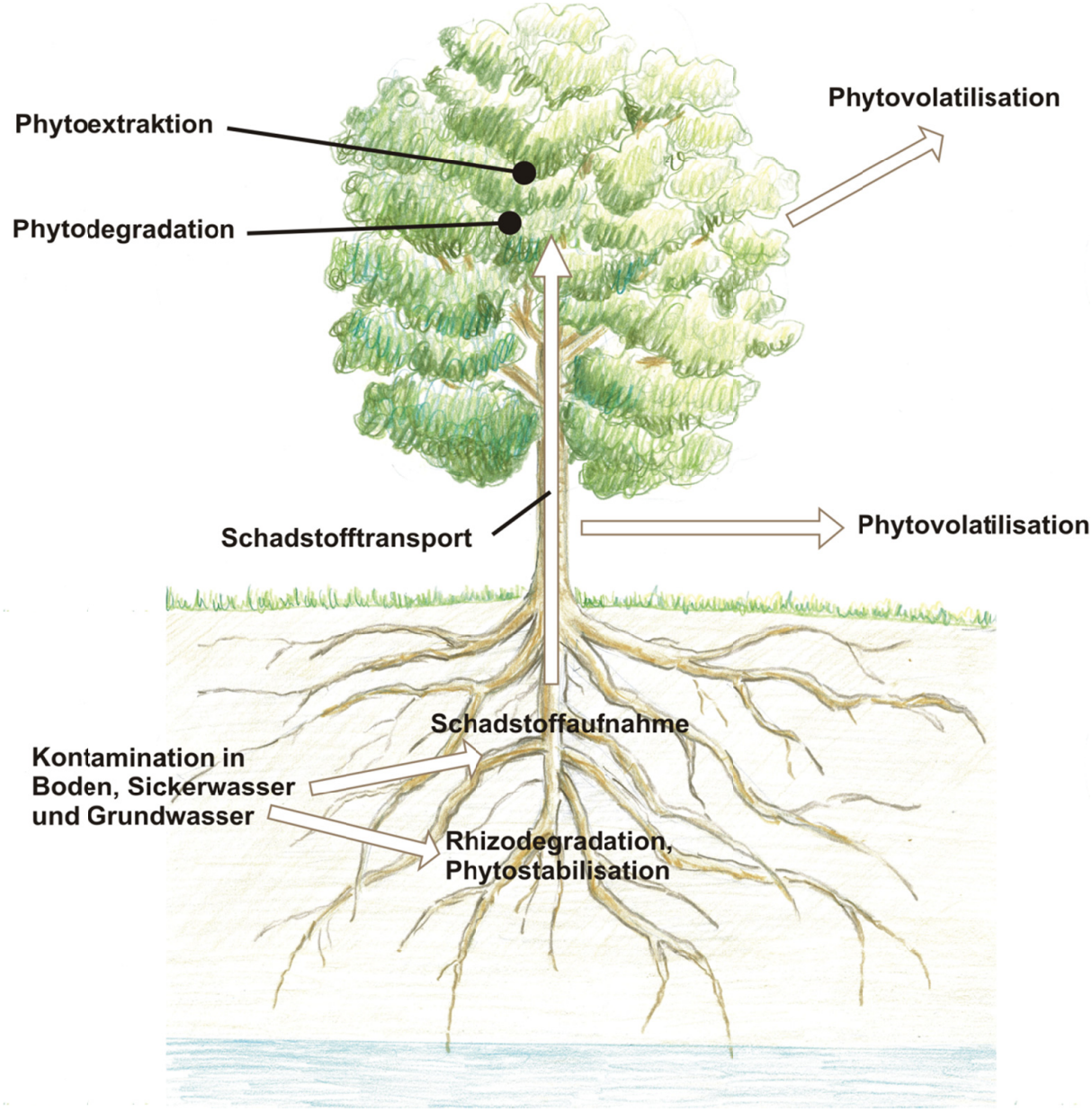

Abb. 2: Habitus eines Baumes mit Prozessen der Phytoremediation (schematische Darstellung, Quelle BWS GmbH in [TASK 2011])

2.3.3. Schadstoffaufnahme von Pflanzen und Phytoscreening

Seit Mitte der 90er Jahre [BURKEN et al. 1996; BURKEN und SCHNOOR 1996; GORDON et al. 1997; NEWMAN et al. 1997; SCHNABEL et al. 1997] ist bekannt, dass LCKW mit der Wasseraufnahme der Wurzeln aus dem Bereich des Grundwassers bzw. des Bodenraumes wie auch über die Bodenluft [SCHUMACHER et al. 2004; STRUCKHOFF et al.

2005] in die Pflanze aufgenommen und mit dem Transpirationsstrom im Stamm verlagert werden.

Seit der Veröffentlichung von Sorek et al. [SOREK et al. 2008] wird mit der Verwendung des Nachweises von Schadstoffen in Pflanzen zur flächenhaften Charakterisierung ihrer Verteilung im Untergrund der Begriff Phytoscreening assoziiert. Grundlage dafür ist die direkte Abhängigkeit der in den Bäumen gefundenen Schadstoffbelastungen von den Konzentrationen im Grundwasser bzw. den Gehalten im Untergrund. Angewandt wird das Phytoscreening bisher nur für Standorte, an denen LCKW-Kontaminationen vermutet werden oder bekannt sind. Grundsätzlich ist das Phytoscreening für eine Vielzahl weiterer organischer Stoffe geeignet. Die Stoffe sollten wenig abbaubar, gut wasserlöslich und nicht zu flüchtig sein. Auch einzelne Schwermetalle und Arsen sind bedingt für ein Phytoscreening geeignet. Von Olaf Holm, Prof. Wolfgang Rotard, Robert Dési und Dr. Stefan Trapp wurde 2011 eine von TASK (Terra-, Aqua- und Sanierungskompetenzzentrums, Leipzig) in Auftrag gegebene Arbeitshilfe zum Phytoscreening erstellt, in der dem derzeitigen Kenntnisstand zu anderen Schadstoffen als LCKW ein gesondertes Kapitel gewidmet ist [TASK 2011]. Die Arbeitshilfe findet sich im Anhang 2 dieser Arbeit auf der DVD.

Für LCKW wurde 1999 die erste Phytoscreening-Anwendung auf Basis von Bohrkernen aus Bäumen (Baumkern) veröffentlicht [VROBLESKY et al. 1999]. Seither sind einige Anwendungsbeispiele hinzugekommen, die den vielfältigen Nutzen, aber auch die Grenzen dieses Verfahrens dokumentieren. So konnten über das Phytoscreening beispielsweise natürliche Selbstreinigungsprozesse im Untergrund dokumentiert werden [LARSEN et al. 2008]. VROBLESKY [VROBLESKY 2008] fasste 2008 in einem User Guide einige Aspekte des Vorgehens für VOC zusammen. Darin werden die Vor- und Nachteile des Verfahrens, der Geltungsbereich hinsichtlich geeigneter Schadstoffe sowie eine Reihe von Einflussfaktoren auf die Probenahme und die Analyse der Baumkerne vorgestellt. Aufgrund der vielfältigen und unkalkulierbaren Einflussfaktoren gilt das Phytoscreening von LCKW als semiquantitatives Verfahren [VROBLESKY 2008].

Zusammenfassend lässt sich formulieren, dass die Entnahme von Baumkernen aus dem Stamm die gängigste Probenahmemethode ist (Baumkernmethode). Allerdings sind auch systematische Beprobungen von Ästen [GOPALAKRISHNAN et al. 2007] als mögliche Alternative veröffentlicht worden. Einschränkungen werden bei diesem Vorgehen für Standorte mit geringen Untergrundbelastungen gesehen. Zudem waren bei dieser Studie Hintergrundbelastungen aus der Umgebungsluft problematisch.

Verschiedene Einflussfaktoren wie Sorption [NEWMAN, STRAND et al. 1997; DAVIS et al. 1998; TRAPP et al. 2001; MA und BURKEN 2002; SCHUMACHER, STRUCKHOFF et al. 2004], Abbau [NEWMAN, STRAND et al. 1997; COMPTON et al. 1998; DOUCETTE et al. 1998; GORDON et al. 1998; VROBLESKY et al. 2004] und Diffusion [DAVIS et al. 1999; BURKEN und MA 2002; MA und BURKEN 2002; STOTTMEISTER et al. 2003], die sich teilweise auf Stoffeigenschaften zurückführen lassen [TRAPP 2007], führen zu Veränderungen des Schadstoffspektrums innerhalb des Baumes. Neben Verlusten aus dem

Stamm gelangen die Substanzen durch Diffusion auch tiefer in den Baum und können im Kernholz sogar höhere Konzentrationen als im Splintholz aufweisen [STOTTMEISTER, WIESSNER et al. 2003]. Die Gehalte der Einzelsubstanzen verändern sich auf Grund dieser Prozesse folgerichtig ebenfalls innerhalb der Bäume und nehmen in der Regel im Baumstamm nach oben [VROBLESKY, NIETCH et al. 1999; HIRSH et al. 2003; STOTTMEISTER, WIESSNER et al. 2003; SCHUMACHER, STRUCKHOFF et al. 2004] zu den Ästen und zu Blättern ab [STOTTMEISTER, WIESSNER et al. 2003; GOPALAKRISHNAN, NEGRI et al. 2007; BADURU et al. 2008]. In Früchten konnten bisher keine LCKW nachgewiesen werden, selbst wenn der Stamm belastet war [CHARD et al. 2006; DOUCETTE, CHARD et al. 2007]. Zudem wurden höhere Schwankungen bei Probenahmestellen gemessen, die auf einer Höhe um den gesamten Umfang des Baumes herum verteilt waren, gegenüber Probenahmestellen, die direkt nebeneinander lagen [VROBLESKY, NIETCH et al. 1999; SCHUMACHER, STRUCKHOFF et al. 2004; VROBLESKY, CLINTON et al. 2004; SOREK, ATZMON et al. 2008].

Bei den Standortanwendungen wurden unterschiedliche Korrelationen der einzelnen LCKW gegenüber Untergrundbelastungen festgestellt [VROBLESKY, CLINTON et al. 2004; STRUCKHOFF, BURKEN et al. 2005], die nicht auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen zurückgeführt werden konnten [GOPALAKRISHNAN, NEGRI et al. 2007]. Um den Faktor 10 bis 100 unterschiedliche Schadstoffgehalte wurden bei vergleichbaren Grundwasserkonzentrationen an klimatisch verschiedenen Standorten festgestellt [DOUCETTE et al. 2003]. Ein Bewässerungsversuch führte zu einer Verringerung der gemessenen Gehalte in den Baumkernen [VROBLESKY, CLINTON et al. 2004]. Grundwasser wird von den Bäumen nur nach langen Trockenperioden bzw. nach Entleerung des oberflächennahen Bodenspeichers aufgenommen. Dies ist vor allem im und nach dem Sommer der Fall. Bei extremer Trockenheit können die Bäume jedoch ihren Saftstrom stoppen. Auch im Winter versiegt bisweilen der Transpirationsstrom. Zwar verbleiben mit versiegtem Saftstrom die Schadstoffe in Abhängigkeit von ihren Stoffeigenschaften noch einige Zeit im Stamm, jedoch mit abnehmender Tendenz. Saisonale Einflüsse [SOREK, ATZMON et al. 2008; WITTLINGEROVÁ et al. In Bearbeitung] sind die Folge. Der Saftstrom weist jedoch nicht nur tageszeitliche und jahreszeitliche Veränderungen auf [NIETCH et al. 1999], auch die Exposition gegenüber der Sonne [SOREK, ATZMON et al. 2008], die Wurzelstrukturen [SOREK, ATZMON et al. 2008; VROBLESKY 2008] und die individuelle Struktur eines jeden Baumes [MERCER und COHEN 1990] gelten als einflussreiche Faktoren hinsichtlich der zeitlichen und räumlichen Heterogenität des Saftstromes.

Die Tiefenreichweite der Methode wird nicht von der Durchwurzelungstiefe der Bäume begrenzt. Durch Kapillaraufstieg oder über Bodenluft [STRUCKHOFF, BURKEN et al. 2005] können die Schadstoffe auch aus tieferen Schichten in den Bereich der Wurzeln gelangen. SOREK ET AL. [SOREK, ATZMON et al. 2008] wiesen in Baumkernen LCKW aus bis zu 19 m tief liegenden Grundwässern nach.

Einflüsse der Lithologie und vereinzelte Vergleiche unterschiedlicher Baumspezies werden bei VROBLESKY [VROBLESKY 2008] ebenfalls vorgestellt. Die Datendichte lässt jedoch keine systematischen Rückschlüsse für die Anwendung zu. Quellen, die ein-

zelne Baumspezies von der Eignung zum Phytoscreening ausschließen, sind nicht bekannt. Für den Einfluss der Anströmrichtung kontaminierten Grundwassers auf die radiale Konzentrationsverteilung im Baumstamm existieren lediglich Hinweise [VROBLESKY 2008].

2.3.4. Birkenwasser

Die wissenschaftliche Historie zu Birkenwasser geht bis auf das Jahr 1910 zurück [LENZ 1910]. Die Nutzungsmöglichkeiten für den Menschen werden wissenschaftlich erstmals 1934 erwähnt [VOSS 1934]. Es folgten erste systematische Messungen von Baumsäften verschiedener Baumarten, darunter auch Birken, im Jahre 1946 [BURSTROM und KROGH 1946]. 1948 wurde aus den Wurzeln austretender Baumsaft zur Charakterisierung der Nährstoffaufnahme aus unterschiedlichen Bodenschichten analysiert [LADEFOGED 1948]. Zur systematischen Analyse natürlichen Birkenwassers stehen seit 1951 [BENK 1951] eine Reihe von Arbeiten zur Verfügung. Um anthropogen beeinflusste Untergrundverhältnisse zu beurteilen, sind lediglich Arbeiten bekannt, bei denen Metalle [ERNST und NELISSEN 2008] im Birkenwasser gemessen wurden. So wurden 1977 erhöhte Gehalte von Zink [KRENDELEV und POGREBNYAK 1977] an Erzlagerstätten nachgewiesen. 1987 wurde eine großflächige Probenahmekampagne zur Ermittlung verschiedener Metalle, darunter Blei und Cadmium, im Sinne eines Biomonitorings durchgeführt [STEIN und UMLAND 1987], bei dem erhöhte Gehalte an Blei in der Nähe einer vielbefahrenen Autobahn nachgewiesen wurden.

2.3.5. Grundlagen zur Probenahme

Die Entnahme zweier Proben an derselben Stelle des Baumes ist nicht möglich. Zwischen zwei direkt nebeneinander gesetzten Probenahmestellen bestehen somit leichte Unterschiede im Gewebeaufbau, Wassergehalt, Gewicht, in der Ausrichtung nach Himmelsrichtung, der Höhe, dem Probenahmezeitpunkt und der Probenahmetiefe. Zusätzlich zu diesen probenspezifischen Unterschieden sind übergeordnete bzw. standortspezifische Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Hierzu können z. B. zählen: Standort, Jahreszeit, Wetter, Temperatur, Tageszeit, Verletzungen, mikrobiologische Aktivität, Symbiosen (z. B. Mykorrhiza), Krankheiten, Alter, Spezies, Durchwurzelungstiefe, Geologie und Flurabstand.

Um Holzproben aus Baumstämmen zu gewinnen, werden im Allgemeinen Hohl- bzw. Zuwachsbohrer verwendet, die im rechten Winkel in den Stamm hineingedreht werden. Anschließend wird ein Widerhaken am Bohrkern vorbei geschoben, so dass sich beim Herausdrehen des Bohrers der Bohrkern exakt an der Spitze des Bohrers vom Baumgewebe löst. So lässt sich ein Bohrkern mit definierter Länge aus dem Stamm entnehmen. Diese Baumkernmethode kam bei nahezu allen Untersuchungen zum Nachweis von Schadstoffen in Baumstämmen zum Einsatz. Die Angaben, die in der Literatur gemacht werden, beschränken sich i. d. R. auf die Angabe der entnommenen Baumkernlänge und die Entnahmehöhe.

Eine weitere Methode ist die Verwendung eines Zuwachshammers. Diese Methode wird durch einen kommerziellen Anbieter des Phytoscreenings angewendet. Ihr liegt

die Annahme zu Grunde, dass der Haupttransport des Xylemwassers in den äußeren Leitbahnen stattfindet. Vorteilhaft bei dieser Methode ist die schnelle Gewinnung der Probe. Nachteilig sind die begrenzte Tiefenreichweite und die bei der Probenahme nicht exakt einstellbare Baumkernlänge.

Für härteres Holz können Spiralbohrer zum Einsatz kommen, bei denen in Abhängigkeit von den Holzeigenschaften unterschiedlich große Späne gewonnen werden. Prinzipiell können Holzproben auch mit Hammer, Beitel und Messer o. ä. gewonnen werden. Aufgrund der Verletzungen, die den Bäumen bei der Entnahme von Probenmaterial mit solchen Werkzeugen entstehen, wird hiervon aber abgeraten. Zum Einsatz sollten vornehmlich Methoden und Werkzeuge kommen, bei denen die Eingriffe am Baum so gering wie möglich bleiben und schnell gearbeitet werden kann.

Birken haben in unseren Breiten ihre Austriebzeit etwa von Mitte März bis Mitte April. In dieser Zeit kann das Xylem der Bäume „angezapft“ und der Baumsaft (auch Birkenwasser genannt) direkt gewonnen werden. Birken wachsen schnell und weisen eine hohe Standorttoleranz auf. Aufgrund der leichten Samen erschließt sich dieser lichtbedürftige Erstbesiedler (Pioniergehölz) schneller als andere Baumarten viele brachliegende Flächen und ist daher an kontaminierten Standorten häufig anzutreffen. [BARTELS 1993]

2.3.6. Verletzungen am Baum und Baumschutz

Die Entnahme von Material aus einem Baum stellt eine Verletzung des Baumes dar. In Bundesländern und Kommunen gelten unterschiedliche Verordnungen, die Bäume ab einer definierten Größe, i. d. R. bemessen am Baumumfang auf dem sogenannten Brusthöhendurchmesser (BHD) von 1,3 m über Geländeoberkante (GOK), in Abhängigkeit vom Standort und der Baumart vor einem derartigen Eingriff schützen. Der Baum reagiert auf die Verletzungen, in dem er verschiedene Reaktions- bzw. Barrierezonen ausbildet [SHIGO 1985] und somit diesen Bereich abschottet. Das Kernholz kann zwar nicht aktiv auf den Eingriff reagieren, ist aber aufgrund der Zusammensetzung weitaus widerstandsfähiger gegen Pilz- oder Bakterienbefall. Nach einer Studie von MATTHECK & WEBER [WEBER und MATTHECK 2006] führte das exzessive Bohren mit verschiedenen Techniken an bereits befallenen Bäumen in keinem Fall zu einer weiteren Infizierung und zeigte keine Auswirkung auf die Vitalität des Baumes. Zudem handelt es sich bei der Entnahme von Baumkernen im Baumschutz und in der Forstwirtschaft um eine Standardmethode.

3. Material und Methoden

Im Oktober 2003 fanden erste eigene Pflanzenbeprobungen statt. Ziel dieser Untersuchungen war der Nachweis der Beteiligung von Pflanzen am Eliminationsprozess von LCKW aus Grundwasser und Boden. Da die Probenahme in der vegetativ inaktiven Zeit stattfand, konzentrierte sich die Untersuchung neben dem direkten Nachweis von TCE und seinen mikrobiellen Metaboliten vornehmlich auf den Nachweis endophytischer Abbauprodukte wie Trichlorethanol, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure [NEWMAN, STRAND et al. 1997]. Folglich wurde eine aufwändige Probenaufbereitung mit dem Ziel der Derivatisierung der benannten Substanzen vorgenommen, um die methylierten Abbauprodukte und die Ausgangssubstanzen in einem Analysengang bestimmen zu können. Die so aufbereiteten Proben wurden anschließend mittels statischer Gasraumanalyse an einem Gaschromaotgraphen gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) analysiert. (Bericht s. Anhang 2 auf der DVD)

Im Mai 2004 konnten LCKW aus Pflanzenmaterial ohne weitere Aufbereitungsschritte detektiert werden. Im gleichen Sommer wurden die ersten Kartierungen anhand von Schadstoffbelastungen aus Pflanzenproben für die Standorte Bernau, Krampnitz und Jüterbog erstellt. Analysiert wurde das Gasvolumen der mit Pflanzenproben bestückten Vials mittels HS-SPME an einem GC-MS. Für die Kartierung wurde sowohl Schilf als auch Baumgewebe als Probenmaterial verwendet.

Erst nach der endgültigen Bewilligung des Verbundprojektes SINBRA im August 2006 konnten systematische Untersuchungen zur Validierung der Probenahmetechnik am Standort Krampnitz begonnen werden. Dafür wurde zunächst die Analysenmethode optimiert. Im Mai und Juni 2007 fand eine erneute Kartierung des schon 2004 untersuchten Schadenszentrums in Krampnitz statt. Diese erfolgte erstmals mit der anschließend etablierten Baumkernmethode mittels Zuwachsbohrer. Im August und September wurde dann das erste Phytoscreening für die gesamte Liegenschaft in Krampnitz durchgeführt. Zuvor wurden auf Basis des damaligen Kenntnisstandes die Bedingungen für die Probenahme definiert und vereinheitlicht. In der vegetativ aktiven Zeit des Jahres 2008 wurden weitere Untersuchungen zur Validierung der Probenahme angestrengt. Dabei standen die Birkenwasserbeprobungen im Frühjahr und Untersuchungen zu den Einflüssen der Probenahmerichtung am Baum im Vordergrund.

In den Jahren 2009 (Neuruppin) und 2010 (Hamburg) folgten zwei Phytoscreenings, mit denen anhand des entwickelten Analysenverfahrens weitere Schadstoffe erfasst werden konnten. Im Jahre 2009 wurden zudem nicht näher dokumentierte Untersuchungen in Potsdam sowie in Zeitz vorgenommen. Im Jahr 2011 wurden Efeuproben an einem kontaminierten Standort in der Potsdamer Innenstadt genommen.

3.1. Geräte und Chemikalien

Folgende Geräte und Chemikalien kamen im Rahmen der Promotion zum Einsatz.

Geräte

GC-MS

GC-Gerät:	HP6890; *Hewlett Packard*
MS-Gerät:	5973 Network MSD; *Agilent*
Autosampler:	CombiPAL, inkl. Ausstattung für Flüssig-, Headspace-, SPME-Modus, SPME-Ausheizstation und Thermodesorber TDAS 2000; *CTC Analytics*
Stickstoff-Kryotrap:	*SIM – Scientific Instruments Manufacturer GmbH*

GC-FID

GC-Gerät:	HP5890 Series II inkl. ECD- und FID-Detektor; *Hewlett Packard*
Autosampler:	HS40; *Perkin Elmer*

GC-Zubehör

- GC-Säule, HP-5MS, 25 m x 0,2 mm, Film 0,33 µm, *Agilent*,
- GC-Säule, GS-Gaspro, 30 m x 0,32 mm, PLOT, *Agilent*
- GC-Säule, DB 624, 30 m x 0,25 mm, Film 1,4 µm, *Agilent*
- unbelegte Säulen, 5 m x 0,25 mm; *Supelco*
- SPME-Fasern, 75 µm Carboxen™/PDMS und 100 µm PDMS ;*Supelco*
- Rollrand- und Schraubflaschen, 20 mL, klar, Rundboden; *Supelco*
- (Schraub-)Kappen, magnetisch, PTFE/Silikon Septen; *Supelco*
- Kappen, Aluminium, Butyl/PTFE Septen; *Supelco*
- Bördel-, Öffnungszange und Gummistopfen für o.g. Rollrandflaschen; *Supelco*
- Thermodesorptionsröhrchen, Dichtscheiben PTFE, Plugs; *Supelco*
- Carboxen™ 1000, 60/80, *Supelco*
- Tenax®-TA 60/80, *Alltech*
- silanisierte Glaswolle, *Grace*

Kleingeräte und allgemeiner Laborbedarf

- PDA, FSC Pocket Loox N560; *Fujitsu-Siemens*
- Ultraschallbäder, Transsonic 460/H; *Elma* und UR G; *Retsch*
- Ent- und Begasungsautomat, Eigenbau des FG Wasserreinhaltung
- Analysenwaage, A200S; *Sartorius AG*

- Digitalmanometer, GDH 13 AN; *Greisinger Electronic*
- Akkuschrauber, PSR 14,4 LI-2; *Bosch* mit handelsüblichem Holzbohrer (8 mm)
- Zuwachsbohrer, Kerndurchmesser 5 mm, Länge 150 mm; *Suunto*
- Künstliche Rinde, Lac Balsam; *Celaflor*
- Kimwipes Präzisionstücher; *Kimberly-Clark*
- Aluminiumrohr, Länge 7 mm, Innendurchmesser 4 mm mit M6 Außengewinde (Anfertigung durch Werkstatt aus handelsüblichem Aluminiumrohr)
- diverse Reduzier-, und Rohrverschraubungen, Rohrstutzen etc.; *Swagelok*
- Doppelgewinderöhrchen GL 14, Spezialanfertigung
- Einweg-Injektionskanülen, Luer Lock; *Rose GmbH*
- CERTAN® Kapillarfläschchen, 10 mL; *LGC Standards GmbH*
- Feststellspritze, 10 mL, Luer Lock; *Hamilton*
- gasdichte Spritzen mit Teflonstempeln (Volumina: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 und 1500 µL); *Hamilton*

Daneben handelsüblich: Chromatographie-Zubehör (Septen, Liner, Ferrule etc.), Hammer, Stechbeitel, Gartenschere, Säge, Maßband, Taschenmesser, Pinzette, Spatel; Messingspreizdübel, Schrauben, Thermometer, Niederschlagsmesser, Teflonband, Teflonschläuche, Watte, Bechergläser, Gassammelröhre (500 mL), Gewindedeckel, Silikondichtungen, Plastikwanne, Gewichte.

Chemikalien

- 1,1-DCE 99,90 %; *Acros Organics*
- cDCE 97 %; *Acros Organics*; 97 % *Sigma Aldrich;* > 95 % *Fluka*
- tDCE 99,70 %*Acros Organics*
- TCE 99,5 %; *Merck*
- PCE ≥ 99,5 %; *Fluka*
- Halomix DWM-520; Ultra Scientific Inc.
- EPA-Standard 624 Calibration Mix A; Supelco
- Methanol 99,8 %; *Lab-Scan*
- voll entionisiertes (VE)-Wasser aus Hausanlage
- Alphagaz Helium, Alphagaz Luft, Alphagaz Stickstoff; *Air Liquide*
- BIOGEN®C20, Sauerstoff 3.5; *Linde*
- Natriumsulfat p.a., wasserfrei; *Merck*

3.2. Herstellung der Standards

Da die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes von TCE und cDCE in Wasser sehr lange dauert, wird in der Regel mit Methanol als Lösungsvermittler gearbeitet. Zunächst wurden Standards, jedoch ohne Zugabe von Methanol hergestellt. Dafür wurde durch Zugabe einer geringen Menge Phase cDCE bzw. TCE in Vials je eine Sättigungslösung der Analyten in Wasser hergestellt und im Kühlschrank in Eiswasser gelagert. Nach der Einstellung des Lösungsgleichgewichtes wurden über einen längeren Zeitraum konstante Konzentrationen (auch mit GC-FID überprüft, vgl. Anhang 1 - Abb. A1) gemessen. Die aus den Sättigungslösungen erstellten Standards dienten vornehmlich der Optimierung der Messbedingungen. Ursprünglich war geplant, die Sättigungslösungen langfristig zu nutzen und die Konzentrationen über externe Kalibrierungen zu überprüfen sowie mit Angaben zur Löslichkeit bei 0 °C zu vergleichen. Die Sättigungslösungen erwiesen sich jedoch als nicht stabil genug. Zudem wurde zeitgleich der Übergang von Analyten aus verschiedenen, im Kühlschrank gelagerten Lösungen in andere Lösungen festgestellt. Ab Sommer 2007 wurden die Lösungen nur noch kurzfristig unter dem Abzug gelagert und die Erstellung der Standards umgestellt.

Fortan wurden die Kalibrierstandards und Standards zur Qualitätssicherung sowie sämtliche Zwischenverdünnungen in Kapillarfläschchen hergestellt. Dafür wurden zunächst die Einzelsubstanzen sowie kommerziell erhältliche Substanzgemische mit separaten, gasdichten Spritzen in vorgelegtes Methanol eingespritzt. Bei mehrfacher Verwendung der gleichen Spritze wurde diese zwischen den Vorgängen mehrfach gründlich mit Methanol und anschließend mit der zu überführenden Lösung gespült. Zur exakten Bestimmung der Konzentrationen wurden die Zugaben mit einer Feinanalysenwaage gegengewogen. In der Regel wurde ein erster Gebrauchsstandard in voll entionisiertem (VE) Wasser hergestellt, um die zu überführenden Volumina nicht zu gering werden zu lassen. Aus diesem gut homogenisierten Zwischenstandard wurden die eigentlichen Gebrauchsstandards zur Herstellung der zu messenden Standards angefertigt. Die Herstellung aller Standards erfolgte stets von der geringen zur hohen Konzentration (vgl. Kap. 3.3.2 – Externe (Weitbereichs-) Kalibrierung). Um ein Zielvolumen von exakt 10 mL zu erreichen, wurde VE-Wasser entsprechend vorgelegt. Untersuchungen zum Einfluss des Probenvolumens und theoretische Betrachtungen verdeutlichten, dass eine unterschiedliche Volumenzugabe aus dem Gebrauchsstandard vernachlässigt werden kann, so dass bei späteren Untersuchungen jeweils genau 10 mL VE-Wasser vorgelegt wurden.

Standards zur Qualitätssicherung

Zur Qualitätssicherung wurden regelmäßig Standards gemessen. Dafür wurde z. T. ein Standard einer bestimmten Konzentration bis zu hundertmal hergestellt.

3.3. Entwicklung der Analysenmethoden

Hauptaugenmerk galt der Entwicklung einer Analysenmethode unter Nutzung der Festphasenmikroextraktion (Solid-Phase-Microextraction, SPME). Kurzfristige Unter-

suchungen im Jahre 2004 mit Solid-Phase-Dynamic-Extraction (SPDE) wurden abgebrochen, da gefrierende Luftfeuchtigkeit immer wieder die Spritzendurchführung verstopfte. Zudem wurde eine Analysenmethode entwickelt, bei der Thermodesorptionsröhrchen mit Carboxen™ bestückt wurden, um die Analyten aus den Baumkernen mit einem Trägergas vollständig zu extrahieren. Weiterhin wurden weit weniger aufwändige Methoden mit statischer Gasraumanalyse am gleichen Gerät und mit einem GC-FID genutzt, um einzelne Messreihen abzusichern oder zu ergänzen.

3.3.1. Probenaufbereitung

Abgesehen von der ersten Probenahmekampagne aus dem Jahre 2003, bei der die Proben unter Einfluss von flüssigem Stickstoff gemörsert und anschließend derivatisiert wurden, erfolgten keine nennenswerten Aufbereitungsschritte. Die im Feld verschlossenen Vials wurden lediglich für 8 Stunden im Ultraschallbad behandelt, bevor sie analysiert wurden.

3.3.2. Headspace Solid-Phase-Microextraction mit Carboxen™/PDMS-Fasern

Die Arbeitsschritte zur Optimierung und Validierung der Analysenmethode gliederten sich in folgende Punkte:

- Auswahl und Bestätigung des geeigneten SPME-Faser-Typs,
- Ermittlung der optimalen Extraktionstemperatur für TCE und cDCE,
- Ermittlung einer angemessenen Thermostatisierungszeit der Proben und
- Ermittlung einer angemessenen Extraktionszeit für TCE und cDCE.

Die Ermittlung der Messbedingungen erfolgte durch Temperatur- und Zeitreihen unter ansonsten gleich bleibenden Parametern. Dafür wurden unter anderem auch Messungen mit statischer Gasraumanalyse durchgeführt. Wie auch bei einfachen Vergleichsmessungen, z. B. mit unterschiedlichen Fasern, wurde generell davon ausgegangen, dass die Proben identisch sind. Die Proben bestanden aus wässrigen Lösungen mit immer gleichen Konzentrationen von TCE und cDCE.

Als SPME-Faser wurde die Faser mit Carboxen™/PDMS-Beschichtung ausgewählt. Reine PDMS-Fasern wurden ebenfalls getestet, waren jedoch deutlich unempfindlicher als Fasern mit Carboxen™-Anteil. Der Vorteil von Fasern ohne Carboxen™ ist die literarisch belegte hohe Anzahl an Messungen ohne ersichtliche Empfindlichkeitseinbußen [AVILA, BREITER et al. 2007], wie sie bei Carboxen™/PDMS-Fasern auftreten. Zudem sind für schwerer flüchtige Stoffe Memory-Effekte zu befürchten. Da für die Messung eine möglichst niedrige Nachweisgrenze angestrebt wurde und davon auszugehen war, dass die Schwankungen durch Kontrollmessungen mit Standards zu erfassen sind, erfolgte die Entscheidung zugunsten der weitaus höheren Empfindlichkeit.

Die Wahl dieses Fasertyps bestimmte maßgeblich die Ermittlung der Extraktionsparameter. Bei reinen PDMS-Fasern stellt sich vergleichsweise schnell (i. d. R. < 10 min) ein Gleichgewicht ein. Dieses kann bei Carboxen^{TM}/PDMS-Fasern je nach Substanz und Temperatur nach Tagen noch nicht erreicht sein. Optimale Messbedingungen hinsichtlich maximaler Extraktionsausbeute können daher im Rahmen realistischer Messabläufe nicht erreicht werden. Anzustreben war ein Kompromiss, bestimmt durch den Probendurchsatz und einer Extraktionszeit, bei der die Extraktionsausbeute nur noch geringe Veränderungen erfährt.

Abnahme der Faserempfindlichkeit

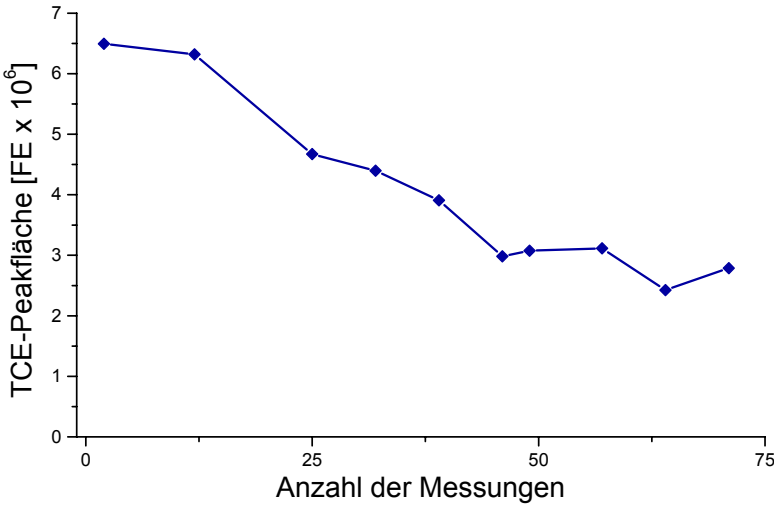

Abb. 3: Gemessene Empfindlichkeitsabnahme der Carboxen^{TM}/PDMS-Faser

Um Möglichkeiten zur Verringerung der Empfindlichkeitsabnahme im Zuge des Analysevorgangs abzuleiten (s. Abb. 3), wurden eingehendere Untersuchungen gemacht. Dieses sollte eine erhöhte Anzahl an Messungen pro Faser ermöglichen und so die Kosten senken. Zudem werden bei verringerter Drift die Analysenbedingungen einzelner Messreihen konstanter.

Zwei mögliche Ursachen wurden in Betracht gezogen. Zum einen könnte der Kohlenstoff im Carboxen-Anteil der Faser bei den hohen Temperaturen in der Ausheizstation und im Injektor des GC durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff oxidiert werden. Zum anderen könnten die Analyten selbst oder andere Probeninhaltsstoffe zu einer nachhaltigen Belegung der Faser führen.

Drei verschiedene Gruppen von Messreihen wurden zur Überprüfung oben genannter Annahmen vorgenommen:

- reine Gasmessungen von Luft, Sauerstoff und Stickstoff (je 50 Messungen) im Vial zur Charakterisierung des Einflusses des Sauerstoffgehaltes,
- Messreihen mit reinem Wasser und definierten unterschiedlichen Konzentrationen von cDCE und TCE (4 Stufen á 20 Messungen, jeweils 10

mit Luft und 10 mit Stickstoff in der Gasphase) zur Charakterisierung des Einflusses der etwaigen Belegung der Faser und

- die gezielte Ausschaltung einzelner Analysenschritte (Desorption im Injektor, Ausheizen in der Ausheizstation; je 50 Messungen mit ausschließlich Stickstoff in den Vials) zur Isolierung relevanter Analysenschritte.

Vor und nach diesen Messreihen wurden jeweils 3 Standards gemessen, um die prozentuale Abnahme der Faserempfindlichkeit zu ermitteln. Vorangegangene Messungen zeigten erhöhte Werte bei der ersten Messung nach dem Ausheizen der Faser. Daher wurde stets die erste Messung unabhängig vom Messprogramm durchgeführt. Zudem stellte sich heraus, dass die Original-Septen (PTFE/Silikon) der magnetischen Bördelkappen nach einmaligem Anstechen nicht mehr gasdicht waren. Deshalb wurden sie für Messungen, bei denen die Septen mehr als einmal durchstochen werden mussten, gegen PTFE/Butyl-Septen ausgetauscht.

Außerdem wurden zur Charakterisierung der Abnahme der Faserempfindlichkeit je eine neue und eine „verbrauchte“ SPME-Faser optisch unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) begutachtet.

Externe (Weitbereichs-)Kalibrierung

Bereits die Erfahrungen mit den ersten Pflanzenproben offenbarten hohe Unterschiede in den gemessenen Analyt-Belastungen. Eine vereinfachende Norm für die Kalibrierung mehrerer Dekaden existiert nicht. Vorgaben zur Erstellung externer Kalibrierungen beruhen auf 10 Kalibrationspunkten innerhalb einer Dekade (vgl. DIN 38402-51 und DIN 32645), aus denen sich statistische Kenngrößen der Analysenmethoden ableiten lassen. Aufgrund der Empfindlichkeitsabnahme der Carboxen™/PDMS-Fasern war jedoch eine Limitierung der zu messenden Standards anzustreben. Zudem wurden die Schwankungen der Probenahme als deutlich höher eingeschätzt, als die der Analysenmethode. Zu exakte Konzentrationsangaben schienen deshalb nicht zielführend zu sein. Daher wurden die Kalibrierungen über mehrere Dekaden angesetzt.

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wurden 6 oder 7 Gebrauchsstandards hergestellt, die drei bis vier Konzentrationsdekaden abdeckten und zwischen 0,4 ng/L und 500 µg/L lagen. Äquidistante Standards konnten folglich nicht hergestellt werden. Aus jedem Gebrauchsstandard wurden unabhängige Kalibrierstandards erstellt. Die Zielkonzentrationen deckten sich dabei z. T. mit denen der Standards aus einem anderen Gebrauchsstandard. Die Kalibrierungen wurden mit dem *EPA-Standard 624 Calibration Mix A* oder mit mehreren Einzelsubstanzen, meist Vertreter der Substanzgruppe der Chlorethene, angesetzt.

Zur Optimierung der quantitativen Auswertung wurde zunächst eine Kalibrierung mit dem EPA-Standard vorgenommen. Hinsichtlich der Belastung der Faser wurde davon ausgegangen, dass Kalibrierungen mit mehreren Einzelverbindungen zur Feststellung des Linearitätsbereiches unkritischer sind. Für die Kalibrierung wurden

18 Kalibrierstandards mit 5 Dopplungen von Konzentrationen aus 6 Gebrauchsstandards angesetzt. Damit ergaben sich 13 Kalibrationspunkte. Alle Kalibrierstandards wurden dreimal hergestellt und in drei Messreihen einzeln gemessen. Zudem wurden 17 Standards für die Qualitätssicherung mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt und zwischen den Messreihen gemessen.

Auswertung

Da aus der Vorgehensweise zur Kalibrierung die Nachweisgrenze nicht über statistische Kenngrößen ermittelt werden kann, wurde das Kriterium des Signal-Rausch-Verhältnisses (S:N) von 3:1 herangezogen. Eine exakte Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnisses war jedoch auch nicht immer möglich, da die ausgewerteten Massenspuren z. T. kein Grundrauschen hatten. Alle ausgewerteten Peakflächen entsprachen dem Kriterium des Signal-Rausch-Verhältnisses durch optische Begutachtung. Für die Phytoscreening-Anwendungen wurden zur Qualitätssicherung Peakflächen unter 500 generell als unsicher und damit nicht nachweisbar eingestuft, auch wenn das Signal-Rausch-Verhältnis größer 3:1 war. Als Bestimmungsgrenze kann nach Konvention die 3-fache Nachweisgrenze angegeben werden.

Unter der Annahme, dass die Faserempfindlichkeit für jede Messung gleichermaßen abnimmt, konnten Driftfaktoren implementiert werden, die auf der Messung von Standards am Anfang und am Ende einer Messreihe beruhten (vgl. Kap. 4.1.1 und Kap. 5.1). Anhand der errechneten Drifts wurden alle Peakflächen der Proben so aufgewertet, dass der Wert jeder Peakfläche dem Wert entsprach, den die Peakfläche aufgewiesen hätte, wäre deren Probe als erste Probe der Faser gemessen worden. SPME-Fasern gleichen Fabrikats weisen zudem leichte Differenzen in ihrer Empfindlichkeit auf. Mit Hilfe der Standards können diese Unterschiede innerhalb einer Messkampagne rechnerisch kompensiert werden. Jede Peakfläche der Proben wird mit einem Faktor multipliziert, der sich aus dem Verhältnis der Peakflächen des Standards einer ausgewählten Referenzfaser zu den Peakflächen des Standards der Faser der jeweiligen Messung ergibt.

Bei den vor 2007 erhobenen Daten im Zusammenhang mit der Untersuchung vom Wetterumschwung und zur radialen Richtungsabhängigkeit wurden weder eine Driftkorrektur noch ein Faserabgleich vorgenommen. Angesichts der geringen Anzahl von Einzelmessungen bezugsrelevanter Messreihen wurden derartige Korrekturen für das Messergebnis als irrelevant eingeschätzt.

3.3.3. Statische Gasraumanalyse

Für die statische Gasraumanalyse [KOLB 1980] standen zwei unterschiedliche Aufgabesysteme zur Verfügung. Bei der einen Methode wird ein definierter Druck auf die Vials gegeben, der dann auf die Säule oder eine Vorsäule entspannt wird. Die andere Möglichkeit der Aufgabe besteht darin, ein definiertes Volumen mit einer Spritze aus dem Vial zu entnehmen und in den Split-/Splitlos-Injektor zu überführen. Für eine hohe Empfindlichkeit ist ein kleines Splitverhältnis zu wählen. Splitlos darf

nicht gearbeitet werden, da bei der Zugabe das Probenvolumen anderweitig aus dem Injektor herausgedrückt werden kann. Beide Systeme kamen zum Einsatz, die Druckaufgabe bei dem GC-FID, die Volumenaufgabe bei dem GC-MS.

Unabhängig vom Aufgabensystem ist der Anteil der Analyten in der Gasphase bei höheren Temperaturen ebenfalls höher und die statische Gasraumanalyse damit empfindlicher. Bei Messreihen mit 70 °C bzw. 80 °C Thermostatisierungstemperatur wurden jedoch unter Verwendung der Volumenaufgabe Ausreißer festgestellt, die auf Undichtigkeiten der Spritzen beruhten (vgl. Anhang 1 – Abb. A2). Nach Angaben des Anbieters sollten die Spritzen ohnehin lediglich maximal zu Zweidritteln des möglichen Füllvolumens genutzt werden, um Undichtigkeiten zu vermeiden.

Die Analysenparameter wurden sämtlich auf dem GC-MS optimiert und, soweit möglich, auf den GC-FID übertragen. Anders als bei der SPME-Aufgabe lässt sich die Probenaufgabe so verschachteln, dass im Rahmen von Messreihen, abgesehen von der ersten Messung, lediglich die Laufzeit der GC-Trennung die Gesamtdauer beeinflusst. Die Thermostatisierung wurde daher mit 60 Minuten noch länger gewählt als bei SPME und erfolgte bei 60 °C. Mit der Spritze (65 °C) wurde 1 mL aus dem Gasraum entnommen und in den Injektor überführt, der in einem Splitverhältnis von 2:1 betrieben wurde. Am GC-FID wurde nach einer Druckaufbauzeit von 1,8 Sekunden der Druck für 0,3 Sekunden gehalten und anschließend für 0,12 Sekunden direkt auf die Trennsäule entspannt.

3.3.4. Thermodesorption

Für die Analysenmethode wurde ein bestehender GC derart umgebaut, dass zehn Sorptionsröhrchen gleichzeitig mit einem definierten Gasfluss durchströmt werden konnten (vgl. Abb. 4). Die Sorptionsröhrchen konnten im GC-Ofen entsprechend temperiert werden. Der Ofen wurde zum einen zur Konditionierung der Sorptionsröhrchen vor der Sammlung und zum anderen für die Desorption der Baumkerne aus eigens angefertigten Doppelgewinderohren genutzt. Die Baumkerne wurden dafür direkt in die bereits einseitig verschlossenen Doppelgewinderohre eingebracht und diese umgehend mit einer Lochkappe mit Teflonseptum verschraubt. Die Baumkerne wurden bei 104 °C desorbiert und die Analyten mittels Stickstoff bei einem Volumenstrom von 10 mL/min über 138 Stunden auf den Sorptionsröhrchen adsorbiert. Da die Desorption der Substanzen aus den Baumkernen lediglich durch Diffusion erfolgt, musste mit langen Extraktionszeiten gerechnet werden. In Verbindung mit geringen Konzentrationen werden die Durchbruchsvolumina unter Umständen erreicht, obwohl in den Baumkernen noch Analyten enthalten sind.

Die Hersteller der Sorbentien geben Hinweise zur Eignung der Materialien gegenüber gängigen Analyten. GOSS & SCHNEIDER entwickelten einen Berechnungsalgorithmus zur Bestimmung des Durchbruchvolumens für eine Auswahl an Adsorbentien und eine Reihe von Analyten [GOSS und SCHNEIDER 2009], der im Web zugänglich ist [http://www.ufz.de/index.php?en=16627]. Aus beiden Quellen geht hervor, dass Tenax® TA eines der gängigsten Sorbentien, für TCE und cDCE nur

bedingt geeignet ist. Daher wurde neben Tenax® TA (130 mg) auch Carboxen™ (200 mg) als Füllmaterial für die Sorptionsröhrchen getestet. Dafür wurden unter anderem auch die SPME-Fasern genutzt. Die aus den Baumkernen desorbierten Analyten wurden im Endeffekt mit Carboxen™ bestückten Röhrchen gesammelt. Die Aufgabe am Messgerät erfolgte über einen Programmed Temperature Vaporization (PTV) - Injektor. Zum Methodenvergleich wurden am gleichen Gerät aus 5 Bäumen (3 Birken, eine Weide und eine Pappel) je 3 Parallelproben mit Thermodesorption, mit SPME und mit statischer Gasraumanalyse gemessen. Die 9 Proben eines Baumes wurden bei einer Höhe von 50 cm über GOK direkt nebeneinander genommen.

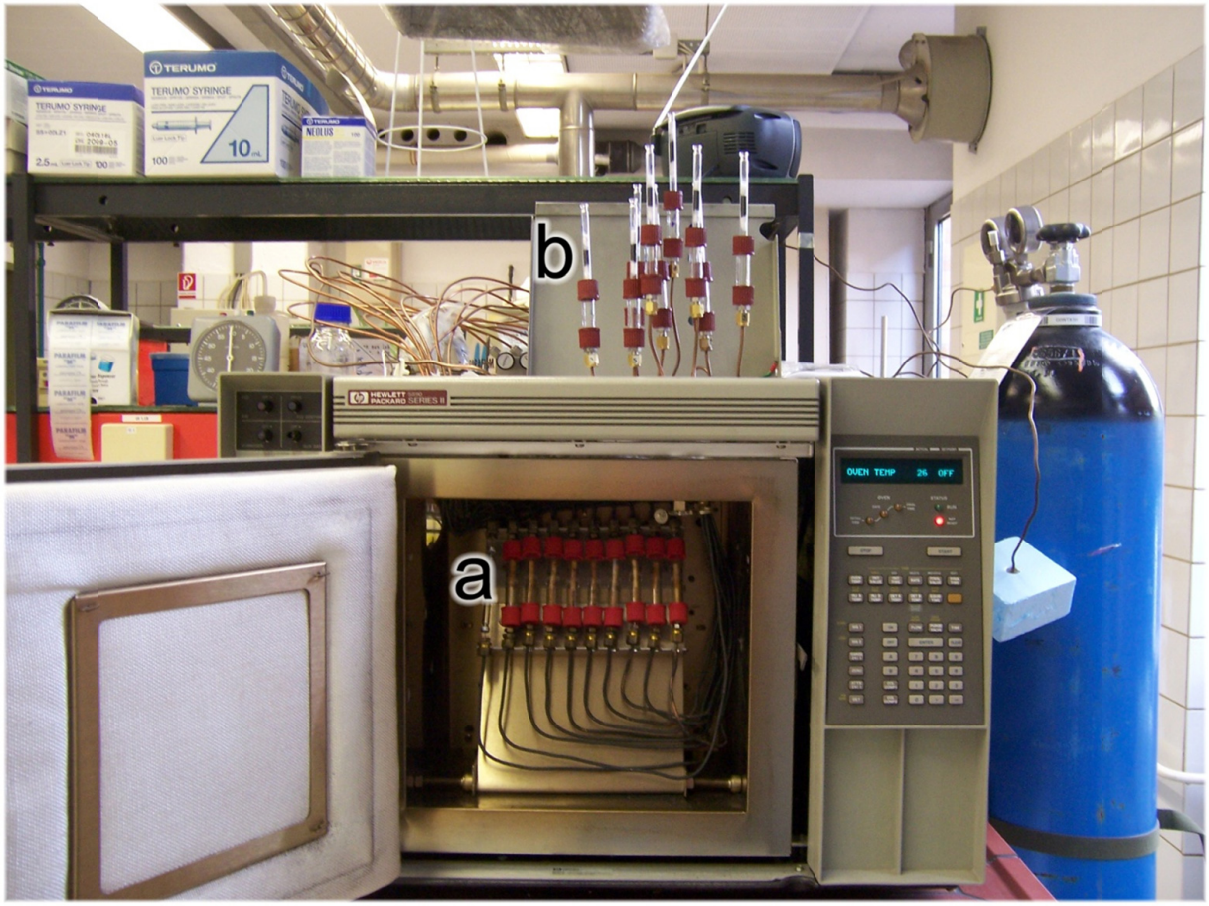

Abb. 4: Anlage zur thermischen Desorption der Baumkerne aus Doppelgewinderohren (a) mit Sammlung der desorbierten Analyten in Thermodesorptionsröhrchen mit Carboxen™ (b)

Die Kalibrierung wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 16017-01 mittels Direktzugabe von 5 µL Standardlösung auf die Sorptionsröhrchen durchgeführt. Jedes Röhrchen wurde nach der Zugabe bei einem Fluss von 100 mL/min für 5 min mit dem Spülgas durchströmt.

3.3.5. GC-MS-Messungen

Die Untersuchungen aus dem Jahre 2004 und bis Juli 2007 fanden vornehmlich mit einer GC-Säule vom Typ GS-Gaspro statt. Im Juli 2007 wurde mit der DB 624 eine neue Säule installiert. Einhergehend wurde das Temperaturprogramm deutlich

verfeinert, um die Suche nach unbekannten Schadstoffen zu verbessern. Grundlage für die Umstellung war die Auftrennung des *EPA-Standard 624 Calibration Mix A*, der eine Reihe von umweltrelevanten Analyten enthält. Da das standortrelevante cDCE in diesem Standard nicht enthalten ist, wurde es dementsprechend dotiert. Im Folgenden sind die GC-MS-Messbedingungen der abschließenden Analysenmethode zusammengestellt mit denen ab Sommer 2007 alle Untersuchungen durchgeführt wurden.

Der Spülfluss nach 0,17 Minuten diente als Druckstoß, um die von der Faser desorbierten Analyten schneller auf die Säule zu bringen und die Peakbreite zu verringern. Bei Geräteumstellungen wird die Zeit von der Software z. T. automatisch auf 0 Minuten zurückgestellt, wodurch quasi ein Split entsteht. Beim Phytoscreening in Krampnitz wurden einige Proben versehentlich so gemessen. Anhand der Standards zur Qualitätssicherung konnten die Ergebnisse mit entsprechend verringerter Empfindlichkeit rechnerisch kompensiert werden.

Gaschromatograph (GC)

GC-Einlass:	Modus:	Splitlos bei 250 °C
	Druck:	7,07 psi
	Spülfluss:	0,17 min
	Gesamtfluss:	5,3 mL/min
	Gas:	Helium

Temperaturprogramm des Säulenofens:
3 min isotherm bei 35 °C
Aufheizen mit 8 °C/min bis 90 °C
4 min isotherm
Aufheizen mit 6 °C/min bis 120 °C
Aufheizen mit 15 °C/min bis 250 °C
2 min isotherm
Gesamtdauer: 29,54 min

Säule: Agilent 122-1334, DB-624
Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0,25 µm; Beschichtungsdicke: 1,4 µm

max. Temperatur:	260 °C
Modus:	konstanter Fluss
Fluss:	1 mL/min
durchschnittliche Fließgeschwindigkeit :	36 cm/s.

Massenspektrometer (MS)

Bei den Untersuchungen für das Phytoscreening in Krampnitz wurden die Proben im Selected Ion Monitoring (SIM) -Modus analysiert. Für jeden Analyten wurde anhand der Retentionszeiten ein Zeitfenster definiert, in dem die massenspekrometrische Messung der beiden intensivsten Massen zu Ladungsverhältnisse (m/z) erfolgte. Aufgrund des geringen Unterschiedes der Retentionszeiten von TCE und 1,2-Dichlorethan (1,2DCA) wurde im Hinblick auf die Relevanz von TCE entschieden, die Messzeit für TCE auszuweiten und somit auf die Erfassung von 1,2DCA zu verzichten. Vereinzelte Messreihen zur Optimierung der Probenahme bzw. der Analysenmethode wurden ebenfalls mit diesem Programm gemessen. Bei allen

weiteren Untersuchungen wurde das MS im SCAN-Modus genutzt, um über das resultierende Total Ion Chromatogramm (TIC) eine Identifizierung nicht im Standard enthaltener und für den jeweiligen Standort unbekannter Schadstoffe zu ermöglichen.

Die MS-Bedingungen aller Messungen, wie Interface-Temperatur, Treshold, SCAN-Bereiche und SIM-Programme, sind den Dateien „acmeth.txt“ in den jeweiligen Ordnern der Chromatogramme auf der beiliegenden DVD zu entnehmen (Anhang 2). Einen Überblick über die Retentionszeiten und das SIM-Programm für das Phytoscreening in Krampnitz findet sich im Anhang 1 – Tab. A3.

3.4. Probenahme

In den Untersuchungen vor 2007 wurden aus dem Zuwachsbereich von Bäumen Bestandteile aus dem Splintholz, Kambium und Phloem zusammen in die Vials überführt. Dafür wurde zunächst mit Hammer und Spatel ein Teil der Borke entfernt (vgl. Abb. 5a). Anschließend wurde mit einem Messer ein definierter Bereich herausgeschnitten und das Phloem vom Xylem getrennt (vgl. Abb. 5b). Mit Teppichmesser und Spatel wurde jeweils der feuchte Bereich herausgeschnitten bzw. herausgeschabt (vgl. Abb. 5c und d).

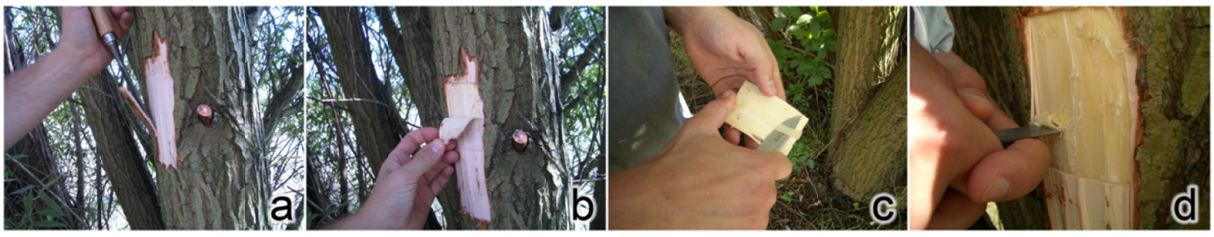

Abb. 5: Probenahmemethode bei den Untersuchungen vor 2007

Diese Probenahme ist jedoch für Wiederholungs- und Mehrfachbeprobungen aufgrund der flächenhaften Verletzung der Bäume nicht geeignet. Mit dem Beginn der Felduntersuchungen für das Forschungsprojekt SINBRA wurde im Frühjahr 2007 erstmals die Baumkernmethode (vgl. Kap. 3.4.1) getestet und mit der bisherigen Methode verglichen. Hinsichtlich der Empfindlichkeit konnten keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. Da die Vorteile der Baumkernmethode in Form geringerer Oberflächenverletzungen und der damit verbundenen Möglichkeit von Mehrfachbeprobungen in keinem Verhältnis zu weiteren Eingriffen in den autochthonen Baumbestand stand, wurde auf den systematischen Abgleich beider Probenahmemethoden verzichtet.

Für die Probenahme sowohl des Birkenwassers als auch der Baumkerne wurde an der Probenahmestelle die äußere Borkenschicht mittels Stechbeitel und Hammer entfernt, um Querkontaminationen durch oberflächensorbierte Schadstoffanteile zu vermeiden. Die Proben wurden überwiegend in einer Höhe von 50 cm über GOK genommen. Um Abhängigkeiten von der Probenahmehöhe zu beurteilen, wurde diese jedoch teilweise systematisch variiert. Bei den Phytoscreenings in Neuruppin,

Hamburg und den Untersuchungen in Zeitz wurden die Proben einheitlich 100 cm über GOK entnommen. Neben der Dokumentation zur Probenahme wurden die Bäume zur Bestimmung des Standortes in Form von Hoch- und Rechtswerten mit einem GPS-Gerät vermessen.

3.4.1. Baumkerne

Für die Entnahme sämtlicher Bohrkerne wurden Zuwachsbohrer der Firma *Suunto* (Länge 15 cm, Innendurchmesser 0,5 cm) verwendet. Mit der Durchführung des Phytoscreenings in Krampnitz im August und September 2007 wurde festgelegt, dass die Baumkernlänge 5 cm des äußeren Splintholzes betragen soll. Der Anteil, den das Kambium beim sekundären Dickenwachstum nach außen hin abschnürt (Rinde = Borke und Phloem), wird seitdem konsequent verworfen. Diese Vorgaben wurden bei allen nachfolgenden Untersuchungen übernommen. Bei früheren Untersuchungen wurden die Baumkernlänge und z. T. auch die einzelnen Längen (Restborke und Phloem versus Splintholz) einzeln dokumentiert. In der Regel wurde etwa 2 cm neben dem ersten Probenansatz eine zweite Probe genommen.

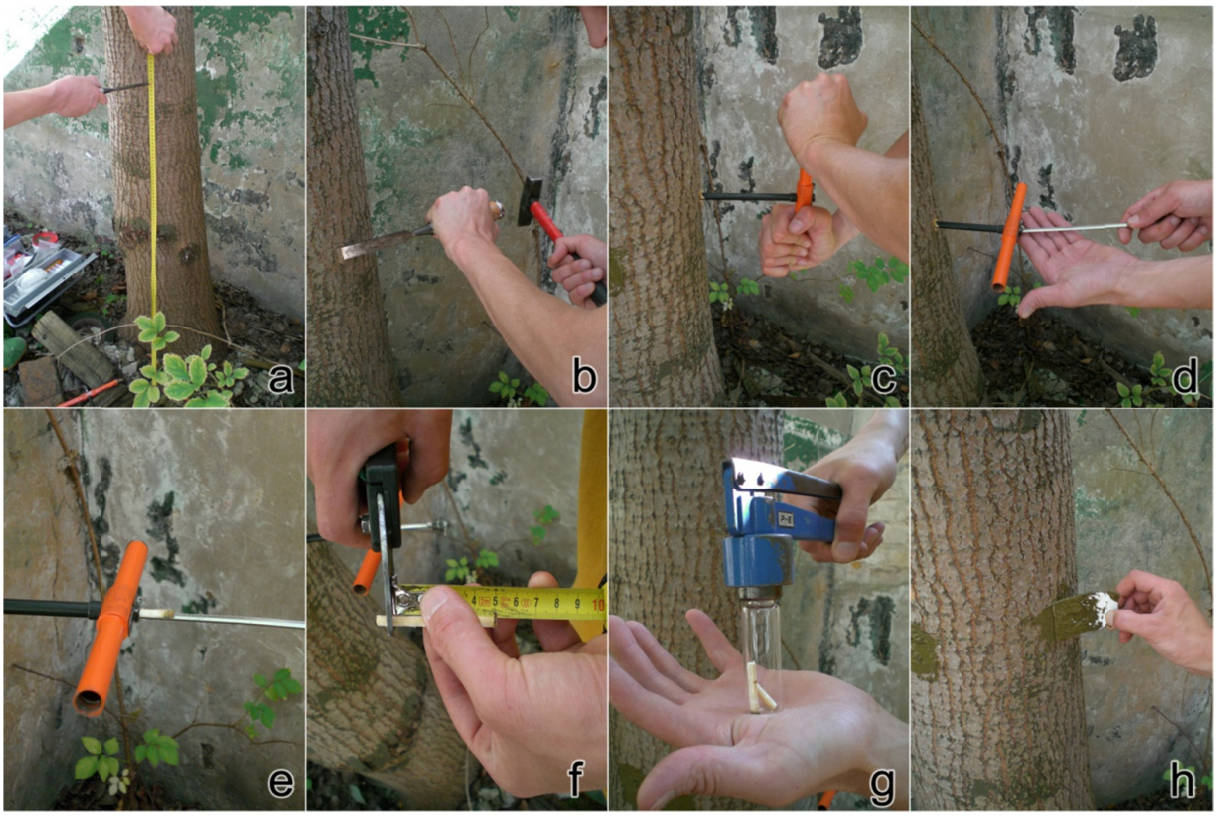

Abb. 6: Ablauf der Baumkernentnahme mit einem Zuwachsbohrer

Der prinzipielle Ablauf der Probenahme sah dabei wie folgt aus (in Klammern gesetzte Arbeitsschritte gelten für die in Kap. 3.5 eingehend dargestellten Standortbeprobungen, nicht jedoch für die Untersuchungen zur Evaluierung der Probenahmetechnik):

- Bestimmung der Baumart,
- (GPS-Einmessung des Baumes),
- Messung des Stammumfangs (bei 50 cm über GOK),
- Festlegung der Beprobungsstelle (Höhe, Himmelsrichtung; marode Stellen oder Astgabelungen wurden gemieden, s. Abb. 6a),
- Entfernen der Rinde mit Hilfe von Hammer und Beitel (s. Abb. 6b),
- Eindrehen des Zuwachsbohrers (s. Abb. 6c),
- Nachschieben des Spießes (s. Abb. 6d),
- Herausziehen des Spießes mit dem Bohrkern (s. Abb. 6e),
- (Verwerfen des Phloems und der phloemseitigen Rindenreste),
- Zuschneiden (der äußeren 5 cm) des Xylems (s. Abb. 6f),
- Überführen in das Vial,
- unverzügliches Verschließen des Vials (s. Abb. 6g),
- Herausdrehen des Zuwachsbohrers,
- Versiegeln mit künstlicher Rinde (s. Abb. 6h),
- Reinigen der Probenahmeutensilien erst mit Methanol und dann mit Wasser.

Untersucht wurden hauptsächlich die Faktoren, die die Probennahme und Lagerung betreffen, wie

- die Schwankungsbreite „gleicher“ Proben,
- die radiale Richtungsabhängigkeit der Probenahme auf einer Höhe,
- die Höhe der Probenahme über GOK,
- die Tiefe der Probenahme,
- Xylem / Phloem – Effekte,
- Parallelbeprobungen an Baumkonsortien,
- die Konservierung der Proben mittels Einfrieren,
- der Wetterumschwung und
- der Tagesgang.

Die Baumkernentnahmen der Wetterumschwungsmessung erfolgten im Juli 2007 an je einer Weide, einer Pappel und einer Birke. Im gleichen Monat wurden an drei Birken die radialen Richtungsabhängigkeiten auf gleicher Höhe mit Einzelproben aus acht Richtungen ermittelt. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Phloem noch nicht verworfen, die Länge der Baumkerne variierte zwischen 3,8 und 4,3 cm.

Vertiefende Untersuchungen zur Beurteilung radialer Richtungsschwankungen wurden im Zeitraum vom 22.05. bis 10.07.2008 durchgeführt. Dafür erfolgte aus den vier Himmelsrichtungen jeweils eine Doppelbeprobung sowie an zwei Silberweiden eine x-förmige Fünffachbeprobung mit einem maximalen Abstand von 2 cm. Insgesamt wurden dafür 19 Bäume (11 Silberweiden, 5 Birken und je eine Pappel, eine Eiche und ein Apfelbaum) beprobt.

3.4.2. Birkenwasser

Für die Birkenwasserproben wurde mit einem Akkuschrauber ein etwa 8 cm tiefes Loch gebohrt. Anschließend wurde ein mit Teflonband ummantelter Messingspreizdübel hineingedrückt und gegebenenfalls mit dem Hammer fixiert. Danach wurde ein eigens angefertigtes Alurohr mit Außengewinde, ebenfalls mit Teflonband präpariert, eingeschraubt. Um das Birkenwasser aufzufangen, wurde ein Vial an einer dafür eingebrachten Nut am Alurohr angehängt. Das Vial und die Feststellspritze wurden vorgespült. Danach wurden 10 mL Birkenwasser vorsichtig in ein weiteres Vial überführt und dieses anschließend sofort verschlossen. In der Regel ließ der Saftfluss zu, noch mindestens zwei weitere Vials zu füllen. Zum Verschluss der Wunde wurde das Alurohr herausgeschraubt und der Dübel mit einer mit Teflonband ummantelten Schraube verschlossen.

Abb. 7: Utensilien für die Birkenwasserprobenahme (a) und Probenahme (b)

Um die Ergebnisse mit den Baumkernen vergleichen zu können, wurde zudem in 31 Fällen das Loch mit dem Zuwachsbohrer hergestellt und der Baumkern sowie das Birkenwasser aus dem entstandenen Bohrloch analysiert.

Zur Evaluierung der Probenahme wurden im Wesentlichen folgende Aspekte untersucht:

- die Schwankungsbreite von Proben aus einer Probenahmestelle (generelle Mehrfachbeprobungen und Konstanz der Proben aus einem Bohrloch über maximal eine halbe Stunde),
- die radiale Richtungsabhängigkeit der Probenahme auf einer Höhe (6 Birken aus 8 Richtungen und weitere 6 Birken jeweils aus zu- und abgewandter Seite bezüglich des definierten Schadenszentrums, vgl. Kap. 3.6.3),
- die Höhe der Probenahme (2 Bäume an drei Baumseiten mit 4 bzw. 6 Probenahmestellen; bis max. 2 m über GOK),
- Lagerfähigkeit der Proben (2 Bäume, Proben bis zu 8 bzw. 26 Tage nach Probenahme analysiert),
- der Aussalzeffekt (2 Bäume mit insgesamt 3 Probenahmestellen; mit und ohne 3 g $NaSO_4$) und
- der Einfluss der Probenmenge (2 Bäume mit insgesamt 7 Probenahmestellen; 10 mL versus 5 bis 8 mL).

Anhand der im Rahmen der Evaluierung ermittelten Werte wurde eine Kartierung analog zu den Baumkernen erstellt. Dabei war zu berücksichtigen, dass die Probenahme über einen Zeitraum von etwa vier Wochen mit unterschiedlichen Wetterbedingungen und aus unterschiedlichen Gründen erfolgte.

3.4.3. Schilf, Sträucher und andere Pflanzenteile von Bäumen

Bei den Untersuchungen aus dem Jahr 2004 wurden neben Baumproben am Standort Krampnitz auch Gras- und Schilfproben sowie in Bernau Schilfproben genommen. Bei den Phytoscreenings in Neuruppin 2009 und Hamburg 2010 wurde an jeweils zwei Stellen Schilf beprobt. Für die Kartierung in Hamburg wurden zusätzlich vier Haselnusssträucher, einmal Hartriegel und dreimal die Triebe von Weidenstümpfen beprobt. Am 08.04.2011 wurden in der Potsdamer Innenstadt Efeuproben genommen. Neben zwei Bohrkernen aus dem Stamm wurden hier die Äste, die Blätter und die Früchte jeweils doppelt beprobt.

Am Standort Krampnitz wurden am 14.09.2004 an einer Weide Proben vom Stamm, von Abschabungen der Äste, von kleinen Trieben und von Blättern genommen. An einem nahe gelegenem Apfelbaum wurden zusätzlich zu den Stammproben Äpfel zerschnitten und in die Vials überführt. Auch in Potsdam wurden auf einem Privatgrundstück neben den Baumkernen Äpfel beprobt. In Neuruppin wurden im August 2009 an einem tragenden Pflaumenbaum neben der Baumkernentnahme Früchte gepflückt, zerkleinert und in die Vials überführt.

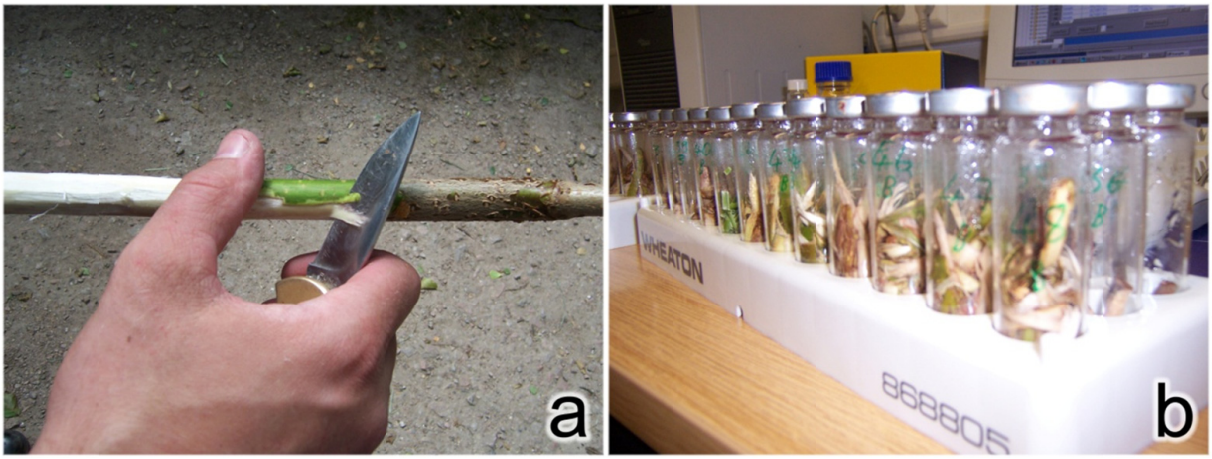

Abb. 8: Probenahme an einem Ast von einem Hasel (a); Schilf- und Astproben in den Vials (b)

Bei den Schilf- und Haselnussbaumproben konnte die äußere Schicht vertrockneter Blätter bzw. die Außenhaut teilweise entfernt werden (s. Abb. 8a). Bei allen anderen hier vorgestellten Proben ist nicht auszuschließen, dass an der Oberfläche der Pflanzengewebe sorbierte Schadstoffe mitanalysiert wurden. Die Proben wurden durch Abschneiden und Zerkleinern mit einem Messer oder der Gartenschere gewonnen, schnellstmöglich in die Vials überführt und analog zu den Stammproben aufbereitet und analysiert. Die Füllmenge betrug jeweils etwa die Hälfte des Vials, wobei das Material soweit wie möglich gestopft wurde. Der Efeu in Potsdam war relativ alt und deshalb verholzt. Daher war es möglich, auch Kernproben aus dem Stamm von etwa 2 cm Länge zu nehmen. Die Rinde wurde beidseitig entfernt. Die Efeufrüchte wurden nicht zerkleinert.

3.5. Standorterkundungen

3.5.1. Bernau, Jüterbog und Krampnitz 2004

Nach den ersten erfolgreichen Voruntersuchungen in Bernau wurden 2004 erste Kartierungen anhand von Schadstoffbelastungen in Pflanzenproben für die Standorte Bernau, Jüterbog und Krampnitz erstellt. Ursprünglich waren diese Untersuchungen auf binäre Befunde (Schadstoffe enthalten / nicht enthalten) angelegt, und nicht um eine gestufte räumliche Verteilung darzustellen. Daher wurden weder Probenmasse noch Wassergehalt der Proben bestimmt. Soweit Härte und Struktur des Holzes es zuließen, wurden die Vials zur Hälfte mit Probenmaterial gefüllt (s. Kap. 3.4). Zudem wurde erstmals mit HS-SPME gemessen. Sämtliche Erfahrungen, die im Laufe der Zeit mit dieser Analysenmethode (Driftkorrektur, Faserabgleich etc.) gewonnen werden konnten, wurden bei diesen Untersuchungen noch nicht berücksichtigt.

Bernau

Das Untersuchungsgebiet wird im Westen von der August-Bebel-Straße, im Nordwesten durch die Jahn- und Hermann-Dunker-Straße sowie im Norden durch die Rüdnitzer Chaussee und die Pankstraße bis zum Bahnkreuz begrenzt. Östlich der Bahngleise schließt sich die ehemalige Kaserne „Schönfelder Weg“ an. Im Süden

wird das Gebiet durch die Börnicker Chaussee begrenzt. Südwestlich des Oberflächengewässers Teufelspfuhl, einem 0,2 ha großen Teich, befanden sich ehemalige Kohlelagerflächen, die mittlerweile im Zuge der Erweiterung der Bahnhofspassagen neu bebaut wurden.

Die Kontaminationssituation in Bernau stellte sich äußerst komplex dar (vgl. Abb. 27). Für den oberen GWL lässt sich zusammenfassend feststellen, dass zwei unabhängige Eintragsherde vorliegen. Die sich überlagernden Schadstofffahnen bilden ein scheinbar zusammenhängendes Kontaminationsgebiet. Die erste, ostwärtige Fahne resultiert aus lokalen Phaseneinträgen im Bereich der ehemaligen chemischen Reinigung mit ihren Hochtanks auf der Kaserne. Der zweite Eintragsherd liegt im Gleisbereich unmittelbar westlich des Teufelspfuhl-Ufers. Die Schadstoffe gelangen bis heute durch Übertritt von Grundwasser über die Westflanke des Teiches kontinuierlich in den Nordabschnitt des Gewässers, andererseits wurden sie bis weit in das westlich gelegene Stadtgebiet nachgewiesen. Neben der Ausgangssubstanz TCE mit Konzentrationen von über 150 mg/L findet sich im Fahnenverlauf das Primärprodukt des mikrobiellen Abbaus cDCE in relevanten Mengen, in den Schadenszentren mitunter auch PCE. Sonstige LCKW (tDCE, VC) waren mit Stand 2004 nicht relevant.

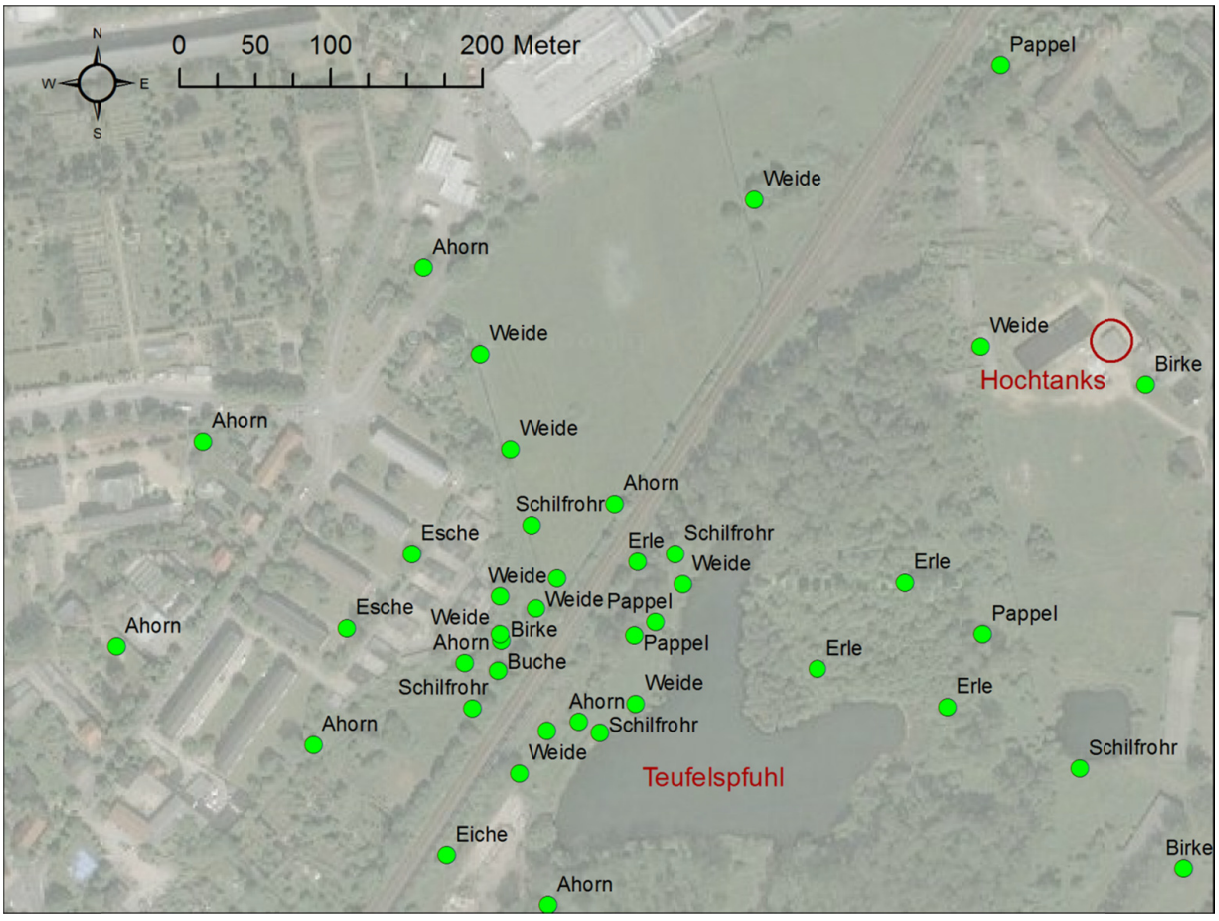

Abb. 9: Bernau 2004: Lage und Gattung der beprobten Pflanzen; Quelle Luftbild: Google Maps

Die Untersuchungen fanden im Vorfeld einer abschließenden Gefährdungsabschätzung statt. Ziel der Untersuchungen war, die Schadstofffahne im oberen GWL soweit vorzukartieren, dass die anschließenden Erkundungsverfahren, wie Direct Push (DP) -Sondierungen und das Abteufen von dauerhaften GWMS zielgerichtet vorgenommen werden konnten.

Im Zeitraum vom 07.06. bis zum 25.08.2004 wurden in Bernau insgesamt 40 Pflanzen beprobt, darunter 33 Bäume und sieben Schilfrohre. Unter den Bäumen befanden sich 10 Weiden, 8 Ahorne; 4 Erlen, 4 Pappeln, 3 Birken, 2 Eschen und je eine Buche und eine Eiche.

Jüterbog

Das Untersuchungsgebiet liegt westlich der Stadt Jüterbog, unmittelbar südlich der ehemaligen Liegenschaft „Jüterbog II Brückenstraße“ an der Bundesstraße B102 und reicht bis zum Oberflächengewässer und Vorfluter südlich der B102. Das Gebiet befindet sich im unmittelbaren GW-Abstrombereich der Liegenschaft und weist eine ausgeprägte Hanglage auf. Dementsprechend herrschen geringe GW-Flurabstände mit teilweisen GW-Austritten. Das Hang- und Niederungsgebiet ist dicht bewaldet (vornehmlich mit Erlen) und somit für schweres Gerät nicht zugänglich.

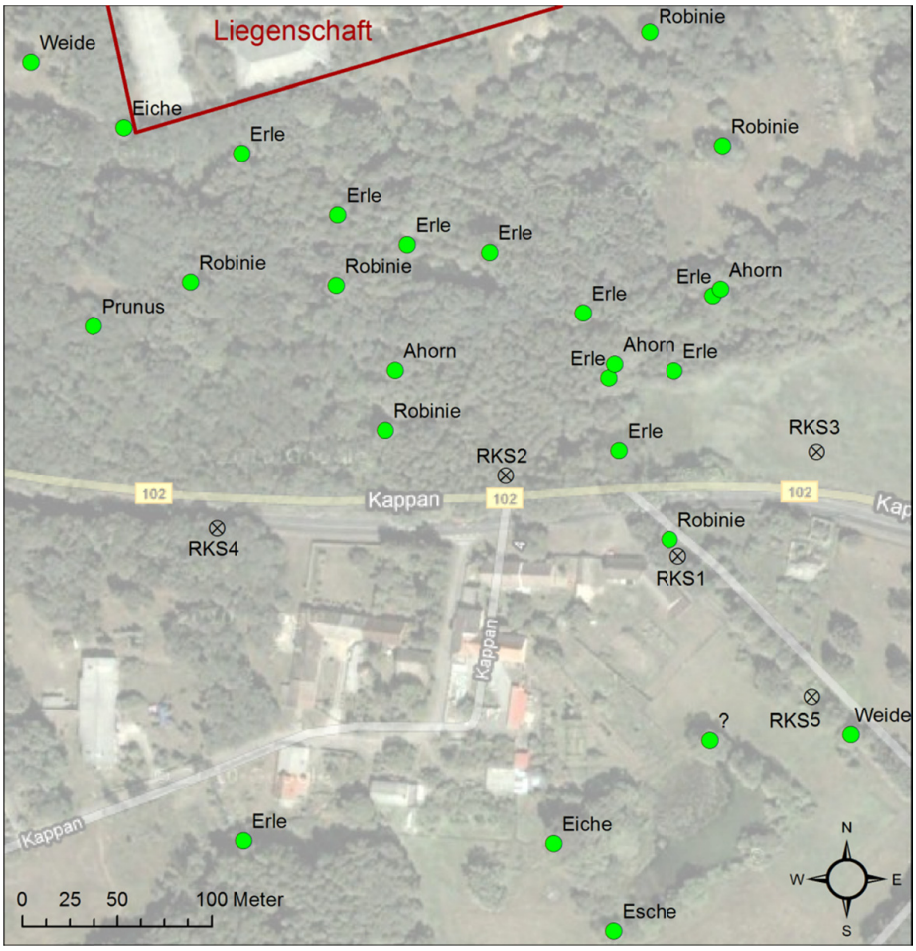

Abb. 10: Jüterbog 2004: Lage und Gattung der beprobten Pflanzen sowie Ansatzpunkte der GWMS aus Rammkernsondierungen (RKS); Quelle Luftbild: Google Maps

Auf der Liegenschaft und im direkten Abstrom wurden im Grund- und Oberflächenwasser unterschiedliche LCKW, darunter PCE, TCE und Trichlormethan (TCM), nachgewiesen. Die Untersuchungen dienten einer vorläufigen Gefährdungsabschätzung liegenschaftsexterner Auswirkungen dieser Stoffe. Nach den Baumuntersuchungen wurden im Oktober zusätzlich 6 Rammkernsondierungen (RKS) durchgeführt und das Grundwasser tiefenorientiert beprobt.

Die Probenahme in Jüterbog erfolgte an den Tagen 23.08., 06.09. und 07.09.2004: Unter den 24 beprobten Bäumen befanden sich 10 Erlen, 6 Robinien, 3 Ahorne, 2 Eichen, eine Weide, ein Prunus und Baum einer nicht bestimmten Gattung.

Krampnitz 2004

Die Standortbeschreibung und Ausgangslage ist dem folgenden Kapitel (Kap. 3.5.2) zu entnehmen. Die Kontaminationsfahne auf der ehemaligen Militärliegenschaft fließt direkt in ein Feuchtgebiet, in dem der Einsatz schweren Gerätes unmöglich ist und somit eine abschließende Bewertung des Standortes mit herkömmlichen Erkundungsverfahren verhindert wird. Ziel der Untersuchungen war, die unzureichend erkundete Kontaminationsfahne einzugrenzen und die Beteiligung der Pflanzen am Eliminationsprozess aus dem GW und Boden zu bestätigen oder auszuschließen.

An den drei Tagen 27.08., 31.08. und 10.09.2004 wurden in Krampnitz insgesamt 30 Pflanzen beprobt. Diese waren neben 2 Schilfrohren 16 Weiden, 4 Pappeln, 3 Birken, 3 Robinien und je eine Linde und ein Ahorn.

3.5.2. Krampnitz

Die ehemalige Militärliegenschaft Potsdam-Krampnitz befindet sich südlich des Naturschutzgebietes „Döberitzer Heide“ an der Bundesstraße B2 auf einer inselartig ausgebildeten morphologischen Hochlage. Begrenzt wird diese in südöstlicher Richtung vom Krampnitzer See, im Südwesten von vorgelagerten Wiesen und dem anschließenden Fahrlander See und im Norden durch die Niederung des „Großen Luch“, das über den „Großen Graben“ in den Krampnitzer See entwässert. Westlich der Liegenschaft schließen sich landwirtschaftliche Nutzflächen an. Entsprechend der morphologischen Hochlage weist der Standort keine einheitliche Grundwasserfließrichtung auf.

Im nordwestlichen Bereich der Liegenschaft befindet sich, resultierend aus dem früheren Betrieb einer chemischen Reinigung, eine erhebliche GW-Kontamination, die durch den hier lokal einheitlichen GW-Abfluss in das nördlich angrenzende Feuchtgebiet des Großen Luches fließt. Dieser Bereich wird vegetativ durch zwei Baumgattungen dominiert. Im Feuchtgebiet sind fast ausschließlich Weiden zu finden, während auf der Liegenschaft Birken vorherrschen. Zudem finden sich außerhalb des Feuchtgebietes vereinzelt auch Pappeln, Eichen und Linden. Da die Gebäude schon lange verfallen sind, stehen Bäume zum Teil auch in den Ruinen nicht unterkellerter Gebäude.

Die zum Zeitpunkt der Untersuchungen bekannte, durch LCKW gebildete Kontaminationsfahne liegt im unmittelbaren Abstrom des Schadensherdes am Standort der chemischen Reinigung mit maximalen Konzentrationen von 174 mg LCKW/L. Hauptkomponenten sind im Schadensherd TCE und im Abstrom TCE und cDCE. In geringen Konzentrationen wurden zudem VC, 1,1DCE und tDCE nachgewiesen.

Baumkernkartierung des Schadenszentrums

Am 31.05. und am 14.06.2007 wurde an zwei Probenahmetagen das aus den Untersuchungen von 2004 bekannte Schadenszentrum erneut beprobt, um die aktuelle Schadstoffsituation zu beurteilen und Bäume zu identifizieren, die für die Validierung der Baumkernmethode herangezogen werden konnten. Am ersten Probenahmetag wurden 17, am zweiten Tag 18 Bäume beprobt. Darunter waren je 14 Weiden und Birken, 5 Pappeln, eine Kiefer sowie einen Baum einer nicht bestimmten Gattung.

Phytoscreening des Gesamtstandortes

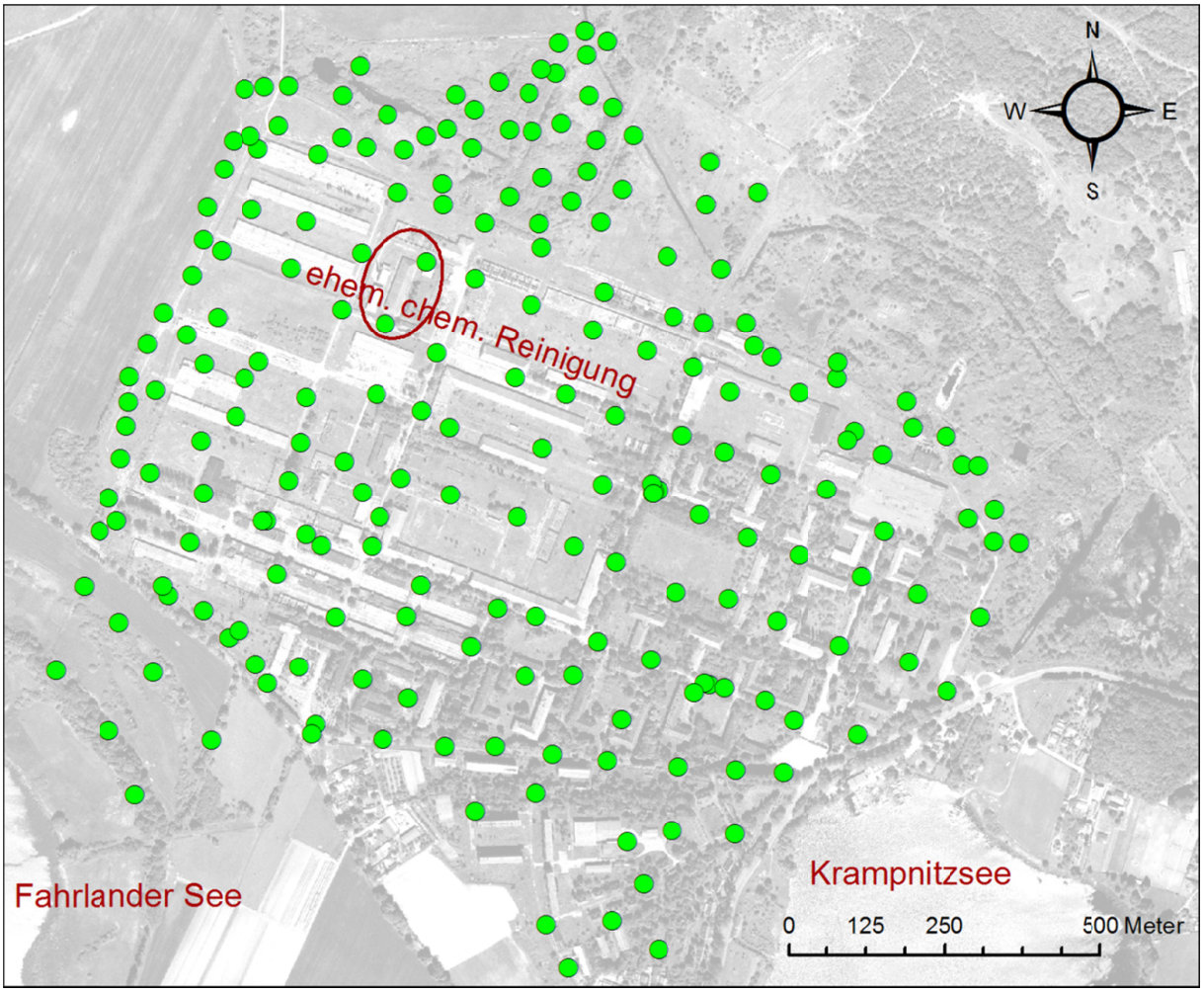

Abb. 11: Krampnitz: Standortübersicht und Lage der beprobten Bäume im Rahmen des Phytoscreenings des Gesamtstandortes

Das Phytoscreening ging einher mit Direct Push-Untersuchungen seitens des Umweltforschungszentrums Leipzig (UFZ). Auf der Liegenschaft orientierten sich die

zumeist direkt nebeneinander platzierten Ansatzpunkte an einem Raster von etwa 100 x 100 Meter, um so den 123 ha großen Standort flächenhaft zu erfassen. Damit sollten weitere, bisher unbekannte Kontaminationsbereiche nachgewiesen bzw. ausgeschlossen werden. Mit dem Phytoscreening sollte weiterhin der GW-Abstrom außerhalb der Liegenschaft beurteilt werden.

Das Phytoscreening auf dem Gesamtstandort Krampnitz erfolgte im Zeitraum vom 06.08.2007 bis 20.09.2007. Zur Vereinheitlichung der Probenahme wurden folgende Festlegungen getroffen:

- Baumgattungen, mit denen im Vorfeld Erfahrungen gesammelt werden konnten (Birken, Weiden, Pappeln etc.), wurden bevorzugt beprobt. Nadelbäume wurden nicht beprobt, sind auf der Liegenschaft aber auch kaum vertreten. Die Wahl der Baumgattung wurde frei gehandhabt, um die vorgegebene Rasterung einhalten zu können.
- Die Probenahmehöhe wurde unter Berücksichtigung aktueller Ergebnisse der Validierungsuntersuchungen auf 50 cm über GOK festgelegt.
- Beprobt wurden die ersten 5 cm des Xylems.
- Die Rinde wurde verworfen.
- Aus jedem Baum wurden drei Proben direkt nebeneinander genommen.

Insgesamt wurden 220 Bäume beprobt. Hauptbaumgattungen waren Birke (58), Weide (46) und Pappel (29). Außerdem wurden Robinien (24), Ahorne (14), Linden (13), Eichen (7), Pruni (6), Eschen (4), Buchen (2), Platanen (2), eine Kastanie, ein Apfelbaum und 13 nicht bestimmte Bäume beprobt.

Zwei der drei Parallelproben wurden umgehend nach der Ultraschallbehandlung gemessen, wobei aufgrund technischer Probleme in der Anfangsphase bisweilen 3 bis 4 Tage zwischen Probenahme und Messung lagen. Die dritte Probe diente als Rückstellprobe. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Lagerung im Kühlschrank eine Querkontamination aus dort gelagerten Standards nach sich zog. Im Anschluss wurden die Rückstellproben sowie alle später gewonnenen Proben bei Raumtemperatur unter dem Abzug im Labor gelagert.

3.5.3. Neuruppin

Das Untersuchungsgebiet befindet sich in der Innenstadt von Neuruppin. Es wird begrenzt im Norden durch die Karl-Liebknecht-Straße, im Westen durch die Fehrbelliner Straße, im Süden durch die Straße „Am Fehrbelliner Tor“ und im Osten durch den Neuruppiner See. Auf dem Gelände einer ehemaligen Kaserne wurden hier mittlerweile unter anderem neue Einfamilienhäuser, die Neuruppiner Arbeitsagentur sowie ein Freizeitzentrum mit Schwimmhalle, Tennis- und Squashplätzen errichtet.

Einen Einblick in die im Vorfeld der Untersuchungen bekannte Kontaminationssituation im oberen GWL liefert Abb. 12. Daraus wird deutlich, dass für 1,2DCA (max. Konzentration 1240 µg/L) die Kontaminationsfahne nordnordwestlich nicht hinreichend eingegrenzt war. Für die weiteren bekannten Schadstoffe TCE und cDCE reichten die dargestellten Probenahmepunkte zur Eingrenzung der Schadstoffsituation vermeintlich aus (vgl. Anhang 1 – Abb. A13). Die höchsten Konzentrationen wurden für cDCE (max. 1821 µg/L) und TCE (max. 82 µg/L) in der GWMS TP5/97 gemessen. Kurz vor Beginn der Untersuchungen wurden in dem nahe gelegenen Privatbrunnen Warzechastraße 11 Konzentrationen von cDCE mit 5551 µg/L und von VC mit 244 µg/L gemessen. Geologische und hydrogeologische Informationen lagen nicht vor. Lediglich die drainierende Wirkung des Neuruppiner Sees auf das Untersuchungsgebiet und die daraus resultierende östliche Grundwasserfließrichtung wurde bestätigt.

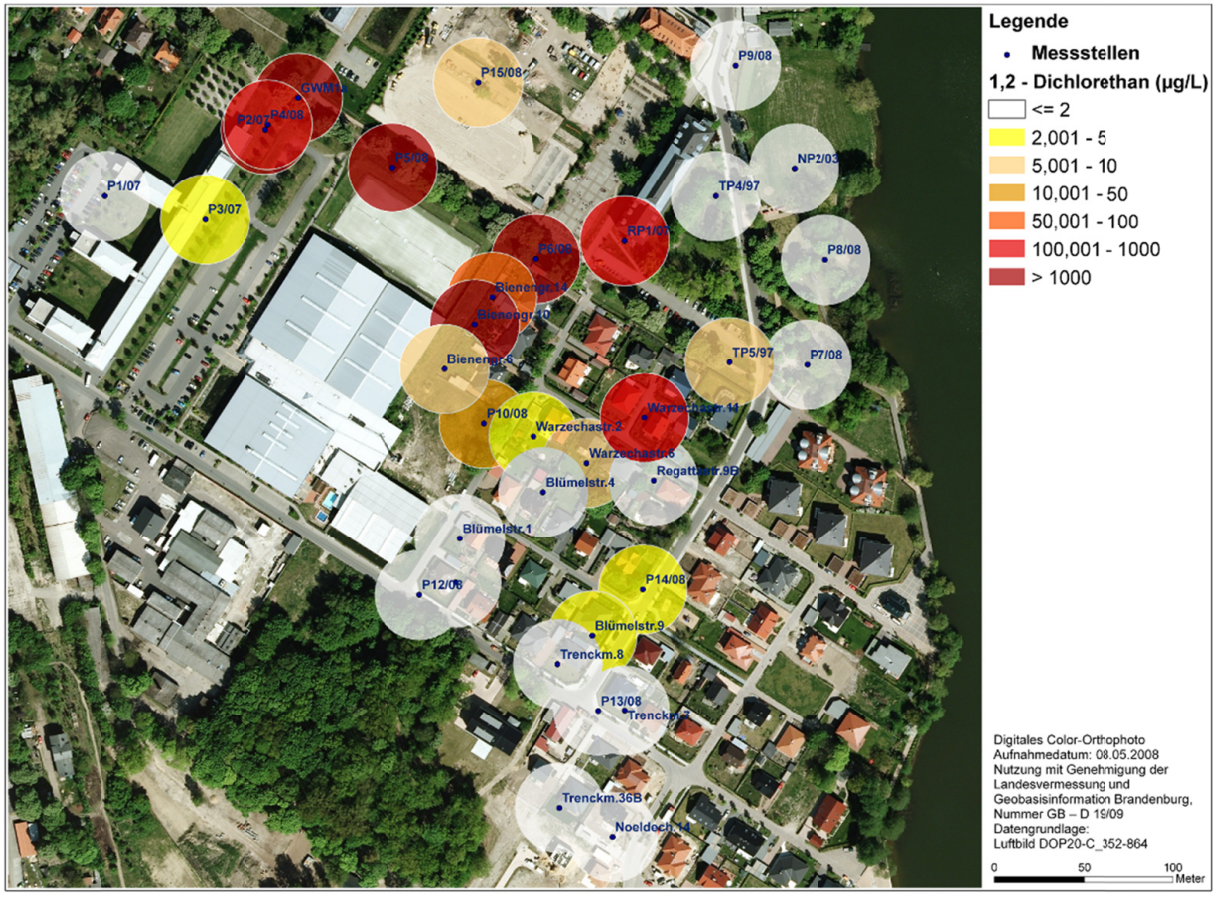

Abb. 12: Neuruppin: Untersuchungsgebiet mit GWMS und privaten Brunnen sowie darin ermittelten abgestuften Grundwasserkonzentration für 1,2-Dichlorethan (1,2DCA); Quelle UFZ

Die Untersuchungen erfolgten unter der Voraussetzung, dass nicht bekannt war, ob sich die Analyse von Baumkernen auch für den Schadstoff 1,2DCA eignet (vgl. Kap. 4.3.1 und Kap. 5.3.1). Die Beprobung sollte zum einen in Transekten parallel zur Gewässerkante des Neuruppiner Sees erfolgen, um die Verteilung zwischen bekanntem Schadstoffzentrum und dem drainierenden See zu ermitteln. Zum anderen sollten die Bereiche um das Schadenszentrum weiträumig beprobt werden,

um weitere Schadensbereiche auszuschließen und die Ausbreitung in nordwestlicher Richtung zu begrenzen. Anhand von Standards wurde im Nachhinein festgestellt, dass auch VC gaschromatographisch erfasst und, obwohl dessen Hauptmasse zu Ladung mit 27 nicht im SCAN-Bereich lag, mit dem Bibliotheksvergleich identifiziert werden konnte. Aufgrund der in Kap. 5.3.2 beschriebenen Fragestellungen zur SIM-Methode wurde noch einmal ein Empfindlichkeitsvergleich zum SCAN-Modus durchgeführt. Im Ergebnis war der SIM-Modus um die Faktoren 1,6 für cDCE und 1,5 für TCE empfindlicher.

Das Phytoscreening in Neuruppin erfolgte im Zeitraum vom 18.08.2009 bis 21.08.2009. Am 07.09.2009 wurden 10 Bäume erneut beprobt, um den Wettereinfluss nachzuvollziehen. Die erste Kampagne fand in einer bereits sehr lang anhaltenden Hitzeperiode statt, weswegen zu befürchten war, dass die Bäume unter Umständen die Transpiration eingestellt hatten. Da die Substanzen auch über den Stamm ausgasen, wurde befürchtet, dass die ermittelten Belastungen deutlich zu niedrig seien bzw. die Substanzen gar nicht mehr nachgewiesen werden könnten.

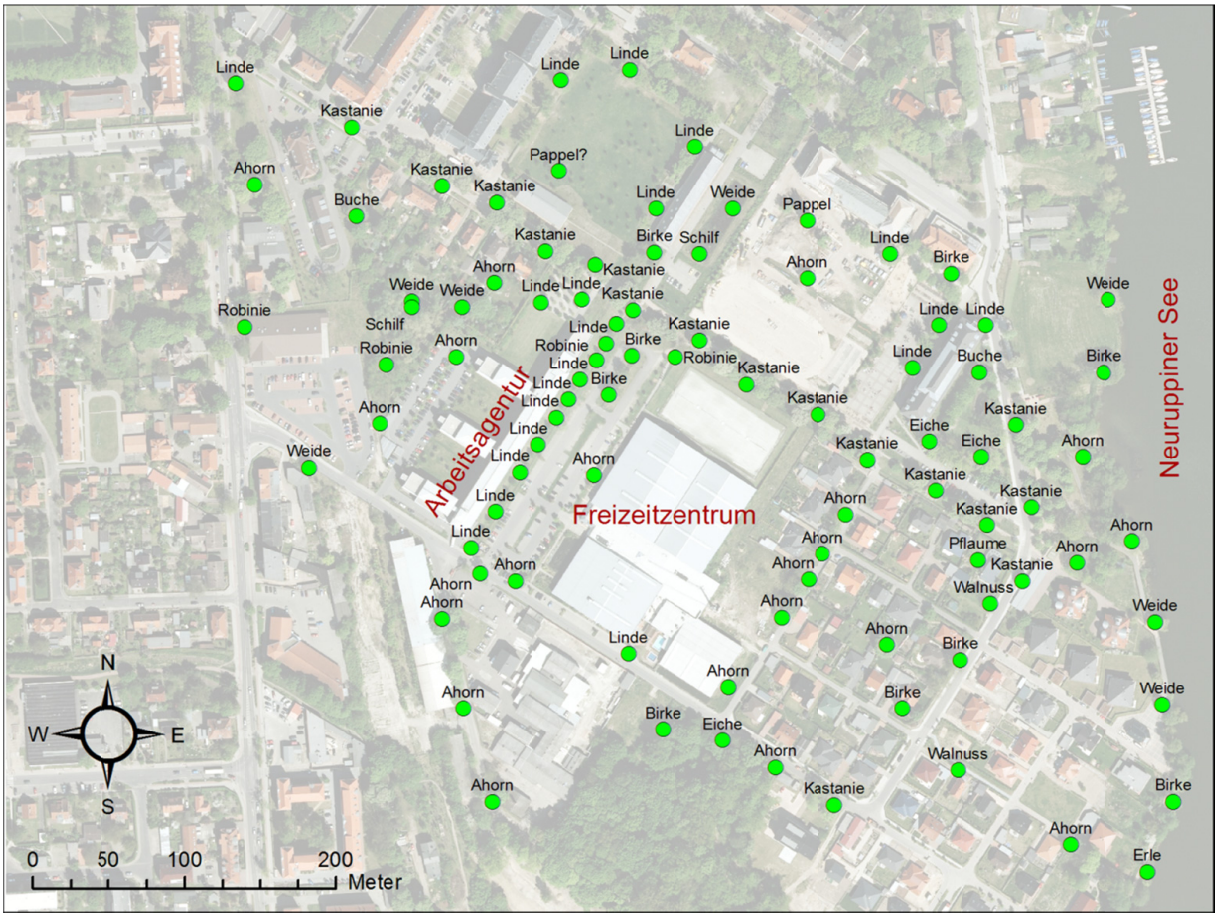

Abb. 13: Neuruppin: Lage und Gattung der beprobten Bäume (Schilf entspricht Schilfrohr, Kastanie entspricht Rosskastanie); Quelle Luftbild: UFZ

Zur Vereinheitlichung der Probenahme wurden folgende Festlegungen getroffen:

- Nadelbäume wurden nicht beprobt, sie sind im Untersuchungsgebiet aber auch kaum vertreten.

- Die Probenahmehöhe wurde auf 100 cm über GOK festgelegt.
- Beprobt wurden die ersten 5 cm des Xylems.
- Die Rinde wurde verworfen.
- Aus jedem Baum wurden zwei Proben direkt nebeneinander genommen.
- Zur Festlegung der Beprobungsrichtung wurde die Lage zum bekannten Schadenszentrum berücksichtigt, wesentlicher war jedoch der ästhetische Aspekt. Aufgrund der innerstädtischen Lage wurden die ohnehin schwer erkennbaren Ansatzpunkte möglichst aus dem Blickfeld von Passanten genommen.

Insgesamt wurden 91 Bäume und 2 Schilfrohre beprobt. Hauptbaumgattungen waren Ahorn (22), Linde (21) und Rosskastanie (16). Außerdem wurden Birken (9), Weiden (7), Robinien (4), Eichen (3), Pappeln (2), Buchen (2), Erlen (2), Walnuss (2) sowie ein Pflaumenbaum beprobt. Bei der Nachbeprobung wurden 7 Rosskastanien und je eine Birke, Eiche und ein Ahorn nochmals direkt neben dem Entnahmepunkt der ersten Kampagne beprobt.

3.5.4. Hamburg

Das Untersuchungsgebiet liegt an der Winsener Straße in Hamburg-Harburg. Es wird im Norden begrenzt durch die Höhe der Einfahrt in den Celler Weg, im Westen durch die Wohnbebauung der Straße Krönenbarg, im Süden durch die Straße Moorlage und im Osten durch den vorderen Abschnitt der Gordonstraße. Der westliche Bereich ist charakterisiert durch eine morphologische Tieflage. Diese beinhaltet den Vorfluter Engelbek, einen schmalen, in Nord-Süd-Richtung verlaufenden, Parkabschnitt, Landwirtschaftlich genutzte, z. T. mit Obstbäumen gesäumte, Wiesen sowie nordöstlich ein kleines Waldgebiet. Nach Auskünften der Anwohner ist das Untersuchungsgebiet im östlichen Bereich hydrogeologisch geprägt von zahlreichen Oberflächenaustritten des Grundwassers und vom stark variierenden Verlauf der Engelbek aufgrund baulicher Maßnahmen im Zuge der über die Zeit stark veränderten Umlandnutzung. Die generelle Grundwasserfließrichtung zeigt jedoch gen Norden und wird nur kleinräumig von der Engelbek beeinflusst, die ebenfalls nach Norden entwässert.

Ein bekanntes Schadenszentrum liegt südlich des dargestellten Untersuchungsgebietes. Im Vorfeld der Untersuchungen wurde davon ausgegangen, dass die in Abb. 14 illustrierten GW-Konzentrationen an Chlorethenen den Abstrom dieses Schadenszentrums darstellen. Auffällig waren jedoch hohe PCE-Konzentrationen von 1300 µg/L im mittleren Bereich des Untersuchungsgebietes gegenüber niedrigen Konzentrationen (LCKW < 25 µg/L) aus dem südlich gelegenen Anstrombereich. Auch fielen die Anteile mikrobieller Abbauprodukte von PCE in diesem Bereich vergleichsweise gering aus, während im Süden und Norden die Anteile z. T. sogar überwogen.

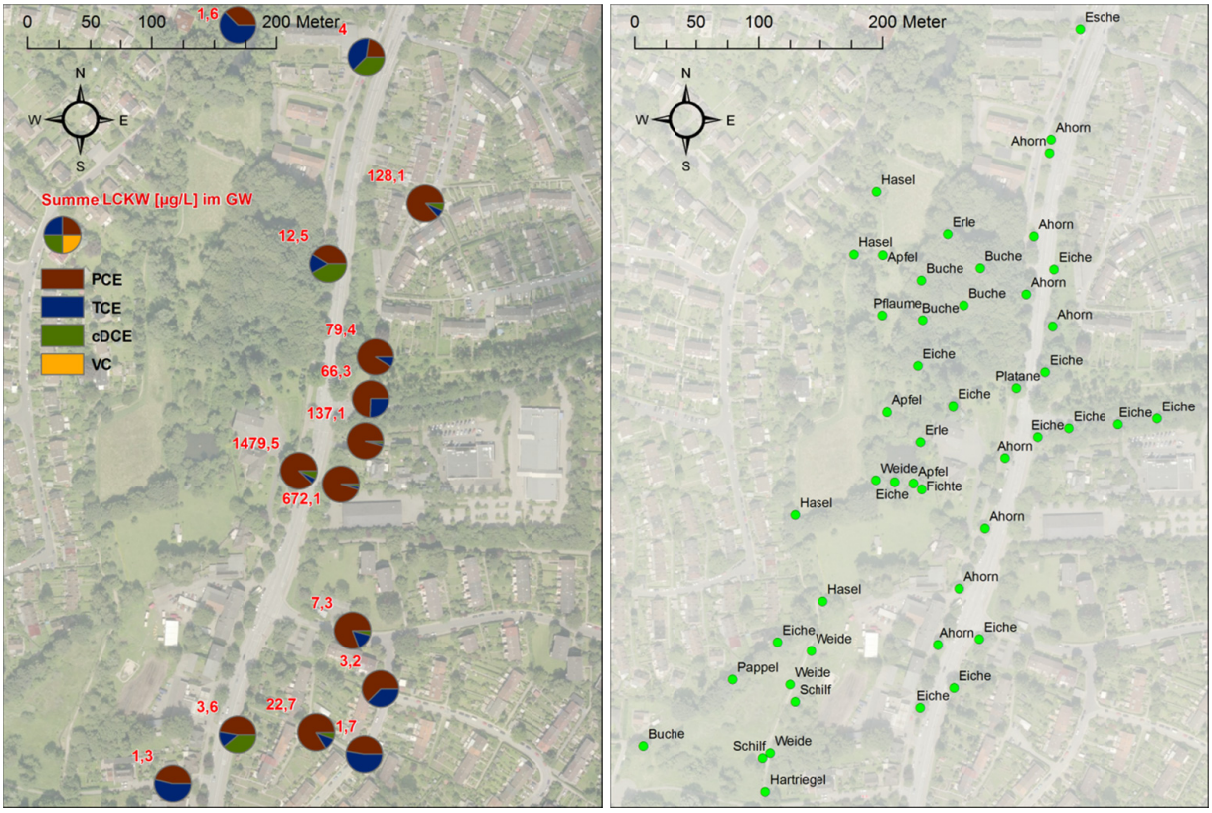

Abb. 14: Hamburg: Untersuchungsgebiet und bekannte Schadenssituation vom Oktober 2009, Quelle BWS GmbH (links) und Lage und Gattung der beprobten Pflanzen (rechts)

Mit den Untersuchungen sollte die aktuelle Lage der Kontaminationsfahne im nördlichen und mittleren Abschnitt geklärt werden. Gleichzeitig sollten die Ergebnisse eine gezielte und damit effizientere Wahl der Ansatzpunkte für nachfolgende DP-Sondierungen liefern. Die Probenahmekampagne in Hamburg erfolgte am 21. und am 22.07.2010 in einer lang anhaltenden Hitze- und Trockenperiode mit Tageshöchsttemperaturen von über 30 °C.

Zur Vereinheitlichung der Probenahme wurden folgende Festlegungen getroffen:

- Die Probenahmehöhe wurde auf 100 cm über GOK festgelegt.
- Beprobt wurden die ersten 5 cm des Xylems.
- Die Rinde wurde verworfen.
- Aus jedem Baum wurden zwei Proben direkt nebeneinander genommen.
- Die Bäume wurden stets aus südlicher Richtung, also der dem Kontaminationszentrum zugewandten Anstromseite beprobt.

Insgesamt wurden 38 Bäume beprobt. Hauptbaumgattungen waren Eiche (13), Ahorn (9) und Buche (5). Außerdem wurden Apfelbäume (3), Erlen (2) sowie je eine Platane, Esche, Pappel, Weide, Fichte und ein Pflaumenbaum beprobt. Für die Kartierung wurden zusätzlich vier Haselnusssträucher, einmal Hartriegel, dreimal

Triebe von Weidenstümpfen und Schilfrohr (2) beprobt. Lage und Gattung der beprobten Bäume sowie von beprobten Sträuchern und Schilf zeigt Abb. 14. Sträucher und Schilf säumen den im Bild nur schemenhaft erkennenbaren Fußweg, der den Nord-Süd-verlaufenden Parkabschnitt markiert. Da für diesen Abschnitt keine Genehmigung zur Beprobung von Bäumen vorlag, wurde auf diese Alternative zurückgegriffen.

3.6. Datenaufbereitung und Auswertung

Die Aufbereitung und Auswertung der Daten erfolgte im Wesentlichen mit dem Programm Excel (*Microsoft*, Versionen 2003 und 2010). Für die Darstellung der Ergebnisse wurden weiterhin Origin (*Microcal*, Version 5), Surfer (*Golden Software*, Version 8) ArcPad (*ESRI*, Version 7), ArcGIS (*ESRI*, Versionen 9 und 10), Visio (*Microsoft*, Versionen 2003 und 2010), Photoshop (*Adobe*, Version CS2) und CorelDraw (*Corel*, Version 12) verwendet.

3.6.1. Auswertung der Chromatogramme

Für das Phytoscreening in Krampnitz und die anderen Messungen im SIM-Modus wurden für beide analysierten m/z jedes Analyten die Peakflächen bestimmt (vgl. Annhang 1 – Tab. A3). Am Verhältnis vom intensivsten m/z zu zweiter gemessener m/z wurden die Analyten in Verbindung mit der Retentionszeit identifiziert. Diese Vorgehensweise kam auch dann zum Tragen, wenn über den Bibliotheksvergleich im SCAN-Modus die Identifizierung nicht eindeutig war. Über das m/z-Verhältnis konnten zudem Einflüsse von Störsubstanzen kontrolliert werden, weshalb auch bei den SCAN-Messungen immer zwei m/z ausgewertet wurden. Im Falle von TCE kam es z. T. zu solchen Überlagerungerungen, so dass auf ein weiteres m/z ausgewichen werden musste.

Bei den Phytoscreening-Anwendungen wurden das TIC anhand der beiden intensivsten m/z standortbekannter Schadstoffe, unter Berücksichtigung der Retentionszeiten, untersucht. Zusätzlich wurden die im TIC erkennbaren Peaks mit den Bibliothekseinträgen verglichen, um weitere, am Standort bisher unbekannte Schadstoffe ermitteln zu können.

Zur quantitativen Auswertung wurde lediglich das intensivste m/z herangezogen.

3.6.2. Statistische Betrachtungen zur Güte der Analysenverfahren mit SPME

Um die statistische Güte eines Verfahrens zu dokumentieren, bedarf es in der Regel einer hohen Anzahl gleicher Proben. Die Problematik bei Bäumen besteht in der Gewinnung dieser Proben. Aufgrund ihrer heterogenen Struktur können Bäumen nicht einmal zwei annähernd gleiche Proben entnommen werden. Eine Herstellung von Mischproben ist lediglich durch Mörsern des Holzes möglich, wodurch der Nachweis leichtflüchtiger Substanzen unmöglich wird. Im Folgenden werden Probenahmestellen, die direkt nebeneinander platziert wurden, bei Birkenwasser Proben aus einem Bohrloch, als Doppelproben, Mehrfach- oder Parallelproben bezeichnet.

Proben, die zur Bestimmung der horizontalen, richtungsabhängigen Schwankungen auf einer Höhe um einen Baum herum platziert wurden, werden Radialproben oder radial verteilte Proben genannt.

Eine größere Anzahl gleicher Proben zu entnehmen ist also nicht möglich. Bei einer hohen Anzahl von Doppel- bzw. Mehrfachproben lässt sich die Güte des Verfahrens jedoch aus den Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung) der Peakflächen aus den Parallelproben ableiten. Der Variationskoeffizient der Variationskoeffizienten ist dann durchaus als Gütekriterium des Analysenverfahrens aussagekräftig.

3.6.3. Radial-Konzentrationsdifferenz-Vektoren

Zur Darstellung der radialen Richtungsabhängigkeit bei gleicher Probenahmehöhe am Baum wurden Vektoren berechnet, die die Richtung anzeigen, in der die Hauptkonzentration gemessen wurde. Dafür wurde von jedem Baum die aus den Mehrfachbeprobungen gemittelte Konzentration der Baumkerne aus südlicher Richtung von der aus nördlicher und der aus westlicher Richtung von der aus östlicher subtrahiert. Der aus diesen beiden, 90° versetzten Längen resultierende Vektor wurde durch die Summe der Konzentrationen aller vier Himmelsrichtungen geteilt. Die Vektorlänge ist somit ein Relativwert für das Ausmaß der Konzentrationsunterschiede der radial am Baum verteilten Probenahmestellen. Diese Radial-Konzentrationsdifferenz (RCD) -Vektoren wurden in Polarkoordinaten umgerechnet. Bei der Darstellung entsprach der Ursprung des Vektors den Koordinaten des Baumes.

Des Weiteren wurde über die RCD-Vektoren die Übereinstimmung zu den vier Himmelsrichtungen sowie zu der Richtung, in der der Schadensherd liegt, (Referenzrichtung) ermittelt. Als Schadenszentrum wurden am Standort Krampnitz die Hochtanks definiert und aus den Standortkoordinaten der Bäume die Winkel in Bezug zum Schadenszentrum ermittelt. Derart konnten mit den RCD-Vektoren für jeden Baum Winkelabweichungen zur Referenzrichtung berechnet werden. Je kleiner diese Abweichung, desto höher ist die Übereinstimmung mit der Referenzrichtung.

Für die Bestimmung eines Mittelwertes der Winkelabweichung aller Bäume wurde jeder Einzelwinkel, mit der Länge des RCD-Vektors multipliziert, so dass Bäume mit besonders hohen gerichteten Konzentrationsunterschieden stärker gewichtet wurden. Aus der referenzbezogenen Mittelung aller Winkelabweichungen ergab sich das Maß der Wahrscheinlichkeit, dass die höchste Konzentration in Referenzrichtung gemessen wurde.

3.6.4. Bewertung

Aufgrund vielfältiger Einflussfaktoren stellt das Analysenverfahren mit Baumkernen ein semiquantitatives Verfahren dar. Einzelwerte sind nur in einer vergleichsweise großen Schwankungsbreite reproduzierbar, haben aber eine untergeordnete Bedeutung. Das eigentliche Ergebnis der Untersuchungen, die räumliche Verteilung der Schadstoffe auf einer kontaminierten Fläche, die Verteilung der Schadstoffe im Baum oder die Veränderung der Werte durch Umwelteinflüsse, leitet sich aus dem

Verhältnis der Einzelwerte zueinander ab. Die hohen Unterschiede in den Schadstoffbelastungen an kontaminierten Standorten lassen sich häufig ohnehin nur abgestuft darstellen. Aus diesen Gründen wurden die Bäume für graphische Darstellungen der Schadstoffverteilungen anhand der aus den Parallelproben gemittelten Peakflächen der Hauptmasse semiquantitativ bewertet (vgl. Tab. 3).

Für Angaben, die Schwankungen der Probenahme eines Baumes darstellen, wurden die ermittelten Werte z. T. auf die Maximalwerte der bezugsrelevanten Messreihe bezogen. Damit können Messreihen mit erheblichen Konzentrationsunterschieden besser verglichen werden.

3.6.5. Räumliche Darstellungen an den Standorten

Für die Aufnahme der Baumstandorte wurde ein georefenziertes Luftbild auf den PDA geladen. Mit ArcPad konnte die Position der Bäume im Feld mittels GPS-Signal eingelesen werden. Zusätzlich wurden vor Ort weitere Daten zu den Bäumen in ArcPad dokumentiert. Nach Überführung der aufgenommenen Daten in ArcGIS wurden die Hoch- und Rechtswerte exportiert. Den Bäumen konnten nun in Excel sämtliche Ergebnisse bzw. Bewertungen zugeteilt werden. Mit ArcGIS wurden diese dann wieder importiert und entsprechend dargestellt.

Für die Darstellungen zur räumlichen Verteilung an den Standorten wurden im Allgemeinen die Ergebnisse nach der Bewertung mit der semiquantitativen Skala genutzt. In Verbindung mit den Hoch- und Rechtswerten wurden diese zusätzlich mit Surfer im Kriging-Modus interpoliert. Das Resultat sind zweidimensionale Isolinien, die als Shape-Files exportiert und ebenfalls in ArcGIS eingepflegt wurden.

Für die Darstellung der RCD-Vektoren wurden Pfeile mit entsprechender Länge und Richtung in Visio erstellt und ebenfalls in ArcGIS überführt.

4. Ergebnisse

Alle Chromatogramme, Berechnungstabellen und Ergebnisse sind im Anhang 2 auf der DVD zusammengestellt. Im Anhang 1 finden sich ergänzende graphische Darstellungen und Tabellen zu den nachfolgenden Ergebnissen.

4.1. Entwicklung der Analysenmethoden

4.1.1. Headspace Solid-Phase-Microextraction mit Carboxen™/PDMS-Fasern

Die Untersuchungen zur Optimierung der Analysenmethode zeigten, dass die optimale Temperatur für die HS-SPME-Messung von TCE und cDCE mit der Carboxen™/PDMS-Faser wahrscheinlich niedriger als die minimale, im Agitator einzustellende Temperatur von 30 °C liegt. Aufgrund hoher Temperaturschwankungen im Labor wurden die Messungen jedoch bei 35 °C durchgeführt (vgl. Abb. 15, rechts). Bei dieser Temperatur war für beide Analyten das Gleichgewicht nach einer Thermostatisierungszeit von 8 Minuten erreicht (vgl. Abb. 15, links). Die Extraktionszeit mit der SPME-Faser von 30 Minuten stellt einen sehr guten Kompromiss zwischen Probendurchsatz und erreichter Extraktionsleistung dar (vgl. Abb. 16).

Im Allgemeinen verhielten sich cDCE und TCE bezüglich der Messparameter ähnlich. Deshalb war es möglich, für diese beiden Analyten bestmögliche Messbedingungen einzustellen (vgl. Tab. 2). Mit diesen Extraktionsbedingungen wurden anschließend alle HS-SPME-Untersuchungen durchgeführt.

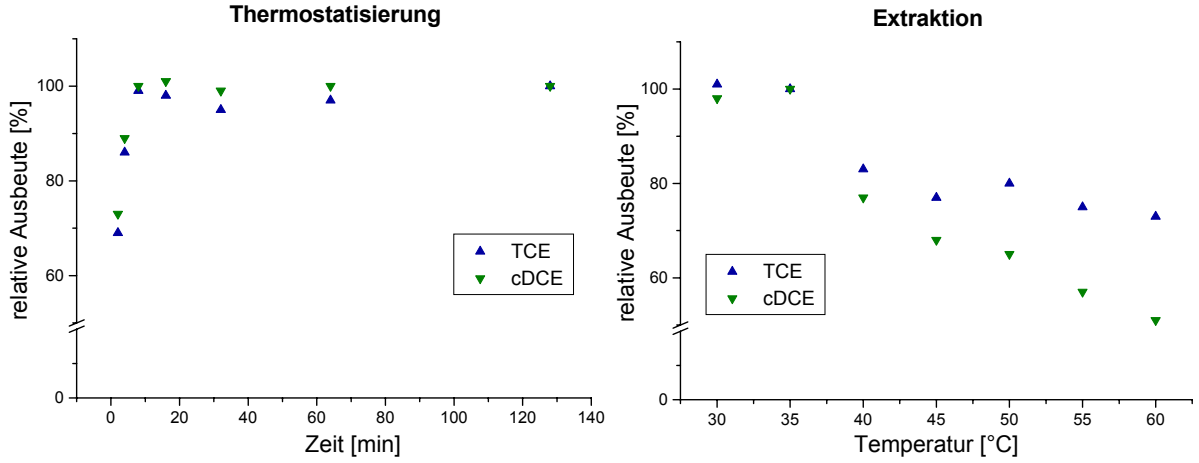

Abb. 15: Relative Ausbeute von cDCE und TCE mit steigender Thermostatisierungszeit, Messbedingungen: klassische Headspaceanalyse, 35 °C, Spritzenvolumen 1 mL (links) und Abhängigkeit der realtiven Ausbeute der HS-SPME-Analyse von der Extraktionstemperatur (rechts)

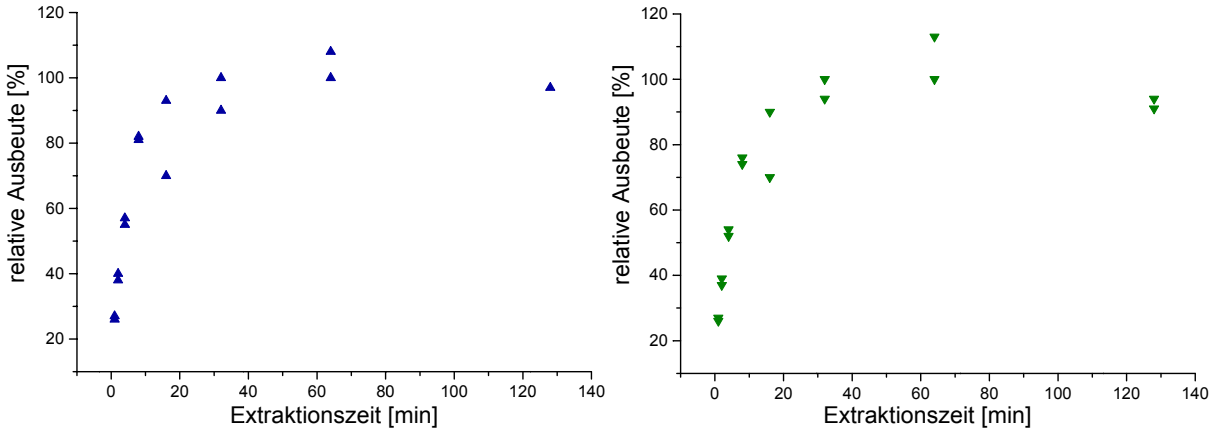

Abb. 16: Abhängigkeit der Ausbeute der HS-SPME-Analyse von der Extraktionszeit für TCE (links) und cDCE (rechts)

Tab. 2: HS-SPME-Extraktionsbedingungen; mit wässrigen Proben optimiert für TCE und cDCE

Arbeitsschritt	Temperatur	Dauer
Ausheizen der Faser vor jeder Messreihe	300 °C	90 min
Thermostatisierung der Probe	35 °C	30 min
Ausheizen der Faser vor jeder Einzelmessung	300 °C	15 min
Extraktion der Analyten	35 °C	30 min
Desorption der Faser im Liner	250 °C	1 min

Abnahme der Faserempfindlichkeit

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop sind in der Abb. 17 zusammengestellt. Die Gesamtstruktur ist auch bei der gebrauchten Faser sichtbar intakt, lediglich wenige kleine Hohlräume sind zu erkennen (vgl. Abb. 17 c, d). Die höhere Vergrößerungsstufe verdeutlicht, dass die PDMS-Beschichtung keine Gebrauchsspuren aufweist. Vielmehr gehen die Hohlräume auf fehlende, PDMS-ummantelte Kügelchen zurück.

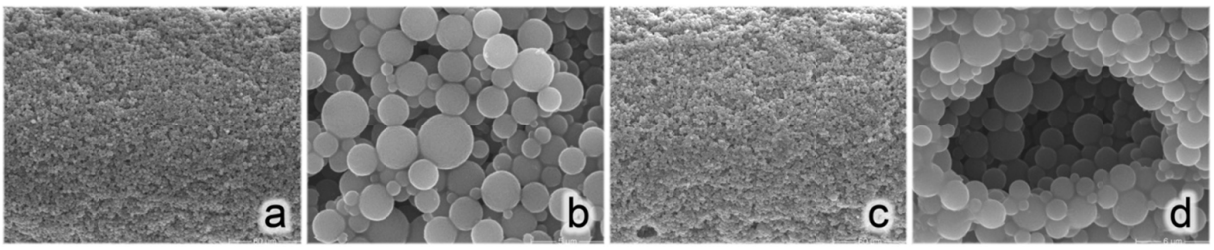

Abb. 17: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der einer neuen (a, b) und einer gebrauchten (c, d) Carboxen™/PDMS-Faser; Vergrößerungen: a und c 1:500; b 1:6000 und d 1:5000

Aus den reinen Gasmessungen ergaben sich Empfindlichkeitsabnahmen der Carboxen™/PDMS-Faser nach Messungen mit Luft von 13 %, mit Sauerstoff von 26 % und mit Stickstoff von 5 % für TCE. Für cDCE ergaben sich für Luft 6 %, für Sauerstoff 11 % und für Stickstoff 15 % aus den gleichen Standards. Weder die Ausschaltung der Desorption im Injektor noch in der Ausheizstation führte zu einer

Verringerung der Faserempfindlichkeit. Die Ergebnisse der Messreihen mit definierten Konzentrationen an cDCE und TCE zeigten, dass auch die Analyten selbst zu einer Verschlechterung der Extraktionsleistung der Faser beitragen.

Kalibrierung

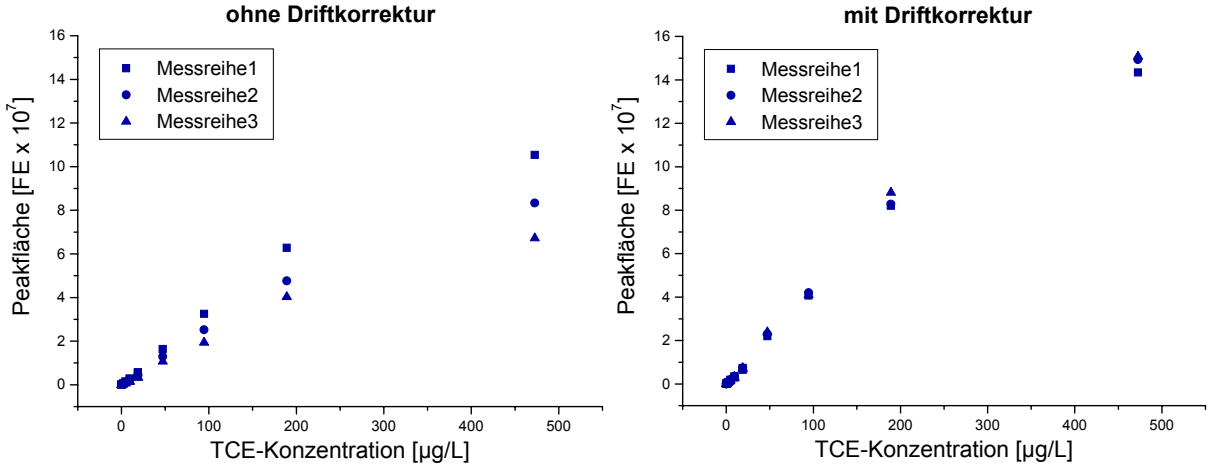

Abb. 18: TCE-Kalibrierwerte mit (rechts) und ohne (links) Berücksichtigung von Driftfaktoren

Bei den Messreihen der Kalibrierung zur Charakterisierung der quantitativen Auswertungen verringerte sich die Peakfläche für TCE (s. Abb. 18) und cDCE (vgl. Anhang 1 – Abb. A5) in der zweiten Messreihe auf etwa Dreiviertel, in der dritten auf etwa die Hälfte ersten Messreihe. Der lineare Bereich ist auf Konzentrationen unter 200 µg/L begrenzt. Die Regressionskoeffizienten der einzelnen Messreihen lagen im linearen Bereich zwischen 0,98 und 0,99, für alle Messreihen allerdings nur bei 0,64 (cDCE) und 0,67 (TCE). Die Implementierung der Driftfaktoren, bezogen auf die Nutzungsdauer einer Faser, lieferte für beide Kontrollstandards eine gute Annäherung der Kalibrierwerte (s. Abb. 18). Der Bezug auf einzelne Messreihen führte jedoch zu noch größerer Streuung (nicht dargestellt).

Tab. 3: Semiquantitative Bewertungsskala mit Peakflächenbezug und den mittels Kalibrierung berechneten Konzentrationsbereichen für TCE, cDCE, PCE und 1,2DCA in wässrigen Proben; nn: nicht nachgewiesen

Bewertung:	Peakfläche	TCE [ng/L]	cDCE [ng/L]	TCE [ng/L]	cDCE [ng/L]	TCE [ng/L]	cDCE [ng/L]	1,2DCA [ng/L]	PCE [ng/L]
		2007		2008		2009			2010
1	nn								
2	unsicher enthalten								
3	500 - 10.000	1 - 23	1 - 28	3 - 67	2 - 49	0,3 - 6	0,3 - 6	0,3 - 6	1 - 29
4	- 25.000	- 56	- 70	- 169	- 122	- 15	- 16	- 14	- 73
5	- 50.000	- 112	- 139	- 337	- 243	- 29	- 31	- 28	- 147
6	- 100.000	- 225	- 278	- 674	- 487	- 59	- 63	- 56	- 294
7	- 1.000.000	- 2250	- 2780	- 6740	- 4870	- 585	- 629	- 560	- 2940
8	- 10.000.000	- 22500	- 27800	- 67400	- 48700	- 5850	- 6290	- 5600	- 29400
9	- 100.000.000	- 225000	- 278000	- 674000	- 487000	- 58500	- 62900	- 56000	> 29400
10	> 100.000.000	> 225000	> 278000	> 674000	> 487000	> 58500	> 62900	> 56000	nicht kalibriert

Um die Konzentrationen in den Baumkernen abzuschätzen, wurde mit wässrigen Proben kalibriert. Die Ergebnisse dieser Kalibrierungen sind in Tab. 3 zusammen mit der semiquantitativen Bewertungsskala dargestellt. Anhand der Jahreszahlen lassen

sich die jeweiligen Standortanwendungen und Validierungsuntersuchungen der Bewertungsskala und den Kalibrierwerten zeitlich zuordnen. Die Empfindlichkeit der Kalibrierungen unterscheidet sich vor allem bedingt durch die Schwankungen der Faser-Perfomance mit Faktoren von mitunter über 10 z. T. erheblich.

4.1.2. Thermodesorption von Bohrkernen

Bei den Versuchen zum Rückhaltevermögen von Tenax® TA gegenüber TCE und cDCE zeigten sich generell Durchbrüche im Kontrollröhrchen. Dagegen offenbarten Langzeitversuche mit SPME-Fasern das gute Rückhaltevermögen von Carboxen™ gegenüber TCE und cDCE.

Die Variationskoeffizienten aus den drei Baumkernproben eines Baumes lagen im Mittel für HS-SPME bei 15 %, für die statische Gasraumanalyse bei 25 % und für die Thermodesorption bei 40 %. Dabei wurden sowohl für die Thermodesorption als auch für die statische Gasraumanalyse sogar noch zwei Ausreißer eliminiert. Die Ergebnisse der TCE-Gehalte sind aus Tab. 4. ersichtlich. cDCE konnte nur mit der HS-SPME-Methode nachgewiesen werden.

Tab. 4: Gemittelte TCE-Gehalte und Variationskoeffizienten aus drei Parallelproben der 5 Bäume, für Thermodesorption, HS-SPME und statische Gasraumanalyse, nn – nicht nachgewiesen

	Thermodesorption		HS-SPME		statische Gasraumanalyse	
	µg/kg TM	VK [%]	µg/kg TM	VK [%]	µg/kg TM	VK [%]
Baum 3	1727	29	102	8	88	43
Baum 2	366	21	33	8	11	9
Baum 4	226	95	12	15	3	10
Baum 1	51	16	3	24	0,6	38
Baum 5	32	36	2	19	nn	-

4.2. Entwicklung der Probenahmemethoden

In Tab. 5 sind die Mittelwerte der Variationskoeffizienten diverser Mehrfachbeprobungen nach den Probenahmekampagnen zusammengestellt. Zudem gehen aus der Tabelle auch die Schwankungen radial verteilter Proben hervor.

Abgesehen von PCE am Standort in Hamburg mit 40 % liegen die Mittelwerte der Variationskoeffizienten sowohl für die Phytoscreening-Anwendungen als auch für die Doppelproben zur radialen Richtungsabhängigkeit für verschiedene LCKW aus Baumkernen im Bereich von 15 % bis 22 %. Die Schwankungen der radial verteilten Proben liegen dagegen bei 79 % für cDCE und 63 % für TCE. Die Birkenwasserproben zeigen den gleichen Trend. Die Werte der Mehrfachproben aus einem Bohrloch weisen mit 7 % einen weitaus geringeren mittleren Variationskoeffizienten auf als die radial verteilten Proben mit 50 %. Damit fallen sie zwar etwas geringer als bei den Baumkernen aus, bestätigen aber dennoch deutlich die radiale Richtungsabhängigkeit.

Tab. 5: Zusammenfassung der mittleren Variationskoeffizienten zu den Analyten aus den einzelnen Probenahmekampagnen

Probenahme-kampagne	Analyt	Anzahl der Bäume / Proben	Variationskoeffzient in % Maximum	Durchschnitt
		Doppelproben		
Phytoscreening Hamburg *	PCE	9	104	40
Phytoscreening Neuruppin *	1,2DCA	13	36	15
	cDCE	19	57	15
	TCE	23	83	22
Phytoscreening Krampnitz	tDCE	12	40	17
	cDCE	35	58	20
	TCE	120	130	21
Birkenwasser	TCE	59	31	7
Baumkerne (Radialproben)	cDCE	51	116	21
	TCE	60	88	16
		Fünffachproben		
Baumkerne (Radialproben)	cDCE	8	40	17
	TCE	8	36	20
		Radial verteilte Proben auf einer Höhe		
Birkenwasser (total)	TCE	12	132	50
Birkenwasser(zwei Seiten)	TCE	6	91	46
Birkenwasser (radial)	TCE	6	132	54
Baumkerne	cDCE	14	136	79
	TCE	15	122	63

* die Proben wurden in einer Höhe von 100 cm genommen

4.2.1. Baumkerne

Systematische Untersuchungen zur Evaluierung der Probenahmemethode zeigten zwei wesentliche Einflussfaktoren: zum einen die Schwankungen radial um den Baum verteilter Proben auf einer Höhe (s. Tab. 5), zum anderen die Wetterbedingungen, die in den nachfolgenden Kapiteln eingehender betrachtet werden. Weitere Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Systematische Untersuchungen mit der Baumkernmethode zum Einfluss von Borke und Phloem wiesen generell im Xylemgewebe höhere Belastungen der Kontaminanten als im Phloemgewebe (mit Borkenanteil) auf.

- Tiefenprofile in den Stamm hinein ergaben zunächst ein inkonsistentes Bild. Wie sich herausstellte, überlagerten Ausgasungseffekte bedingt durch die zeitlichen Verzögerungen bei Probenahme die ersten Ergebnisse. Nachdem die 15 cm langen Baumkerne nicht mehr in 1,5 cm sondern in 4 cm Stücke segmentiert wurden, waren die Profile zwar gleichförmiger, dennoch ergaben

sich uneinheitliche Tiefenprofile mit den höchsten Belastungen mal im Baum-inneren und mal im äußeren Xylembereich. (vgl. Anhang 1 – Abb. A8)

- Die Profile zur Charakterisierung der Probenahmehöhe ergaben in vielen Fällen eine Abnahme der Analytbelastungen mit zunehmender Höhe. Zum Teil waren die Gradienten aber sehr gering bis hin zu vereinzelt umgekehrten Profilen mit höheren Belastungen aus höher gelegenen Probenahmestellen. Die Belastungen der einzelnen Analyten aus denselben Proben veränderten sich dabei nicht immer synchron. (vgl. Anhang 1 – Abb. A6)

- Diverse Messungen an Baumkonsortien, wie Weiden sie beispielsweise ausbilden, offenbarten hohe Schwankungen in den Analytbelastungen, sowohl auf einer Höhe radial um den Einzelstamm als auch von Stamm zu Stamm. (vgl. Anhang 1 – Abb. A7)

- Die Tagesgänge mit 11 Probenahmezeitpunkten erbrachten keine interpretierbaren Zusammenhänge. Die Peakflächenentwicklung der Analyten ist nicht auf das Transpirationsverhalten des Baumes zurückzuführen. Zum Teil wurden die höchsten Werte in der Nacht gemessen. Angesichts der 22 nebeneinander genommenen Proben an einem Baum waren zudem Überlagerungen mit der radialen Richtungsabhängigkeit anzunehmen.

- Die Peakflächen der Analyten verringerten sich bei einer bewusst verlängerten Probenahmedauer auf 5 Minuten bis zum Verschluss der Vials um Faktoren bis zu 10.

- Die Überschüttung mit gesättigten Salzlösungen (3 g $NaSO_4$ in 10 mL VE-Wasser) führte zu einer Verringerung der Peakflächen sowohl für TCE als auch für cDCE um Faktoren im Mittel über 2 gegenüber Proben mit Baumkernen ohne Zusätze.

- Proben, die längere Zeit ungeöffnet im Labor standen, zeigten Pilzbildungen an den Baumkernen.

- Die Lagerung der Proben bei -18 °C führte zu deutlich niedrigeren Peakflächen (um den Faktor 25) gegenüber Proben, die im gleichen Zeitraum bei Raumtemperatur gelagert wurden.

- Öle und Terpene die in Nadelbäumen vorkommen, können unter Umständen die Leistungsfähigkeit von Chromatographiesäulen beeinträchtigen.

Radialbeprobungen

Die Abb. 19 (links) zeigt die Bezeichnung und Position der Bäume, die in den folgenden, graphisch aufbereiteten Ergebnissen zur Validierung der Probenahmemethode eine Rolle spielen. Ergänzende Daten zu den Rahmenbedingungen der jeweiligen Probenahme und die höchsten ermittelten Gehalte und Konzentrationen sind im Anhang 1 in den Tabellen A1 und A2 zu finden. Zudem gibt Abb. 19 (rechts)

die Ergebnisse der Radialbeprobung aus 2007 wieder. Alle 2007 radial beprobten Bäume zeigten die höchsten Belastungen aus den dem Schadenszentrum zugewandten Baumkernen. Außerdem ist zu erkennen, dass sich relativ gleichförmige Strukturen abzeichnen. Das heißt, die Belastungen aus radial benachbarten Probenahmestellen weichen nicht so stark voneinander ab wie z. B. die aus gegenüber liegenden Probenahmestellen.

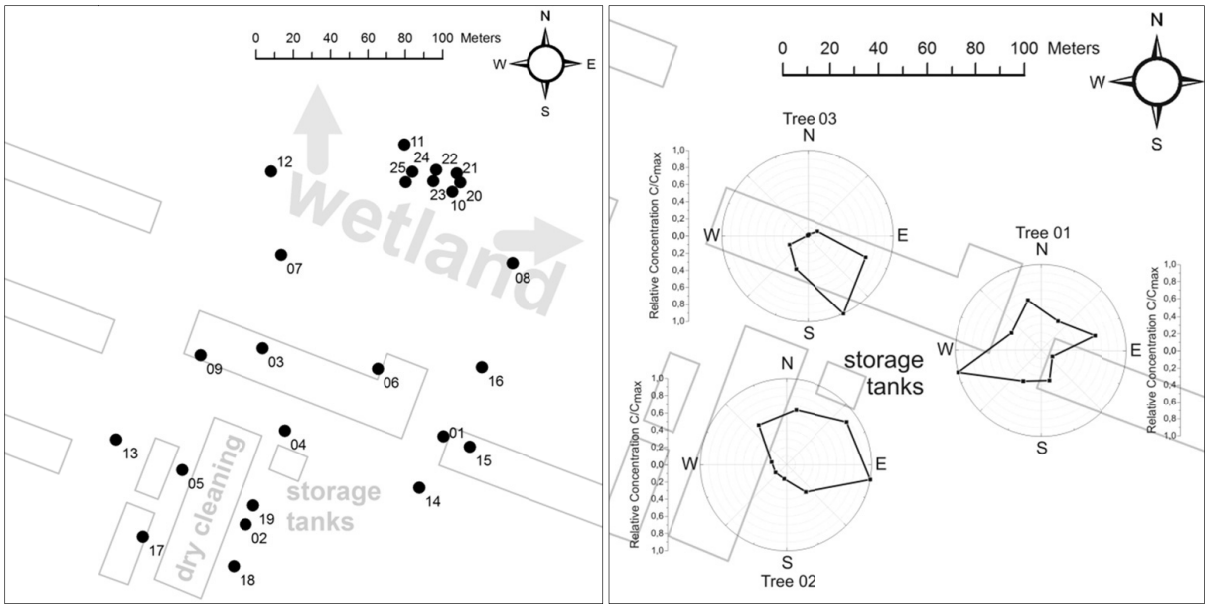

Abb. 19: Position und Bezeichnung der Bäume der nachfolgend dargestellten Validierungsergebnisse (links) und relative Konzentrationen bezogen auf den Maximalwert des jeweiligen Baumes aus der Radialbeprobung 2007 mit Baumkernen (rechts)

In Abb. 20 sind die aus der Kampagne zur Radialbeprobung mit Baumkernen aus 2008 resultierenden RCD-Vektoren für TCE und cDCE dargestellt. Im Falle einer Richtungsabhängigkeit sollten die Vektoren in die Referenzrichtung zeigen. Sowohl die Richtung als auch das Ausmaß der radialen Schwankungen, wiedergegeben durch die Länge der RCD-Vektoren, wirken jedoch eher zufällig. Weder sind Abhängigkeiten von der Baumart noch von der Höhe der Konzentration erkennbar. Auch aus benachbarten, ähnlich großen bzw. alten Bäumen gleicher Art ergeben sich z. T. völlig unterschiedliche Vektoren. Hinsichtlich der Analyten TCE und cDCE zeigen sich ebenfalls ganz unterschiedliche Ergebnisse. Zum Teil stimmen Länge und Winkel sehr gut überein, zum überwiegenden Teil aber ist kein Zusammenhang zu erkennen.

Die Winkelabweichungen zu den vier Himmelsrichtungen und zum Schadenszentrum sind zwar für die Schadensrichtung am geringsten, die Unterschiede sind jedoch klein (vgl. Tab. 6).

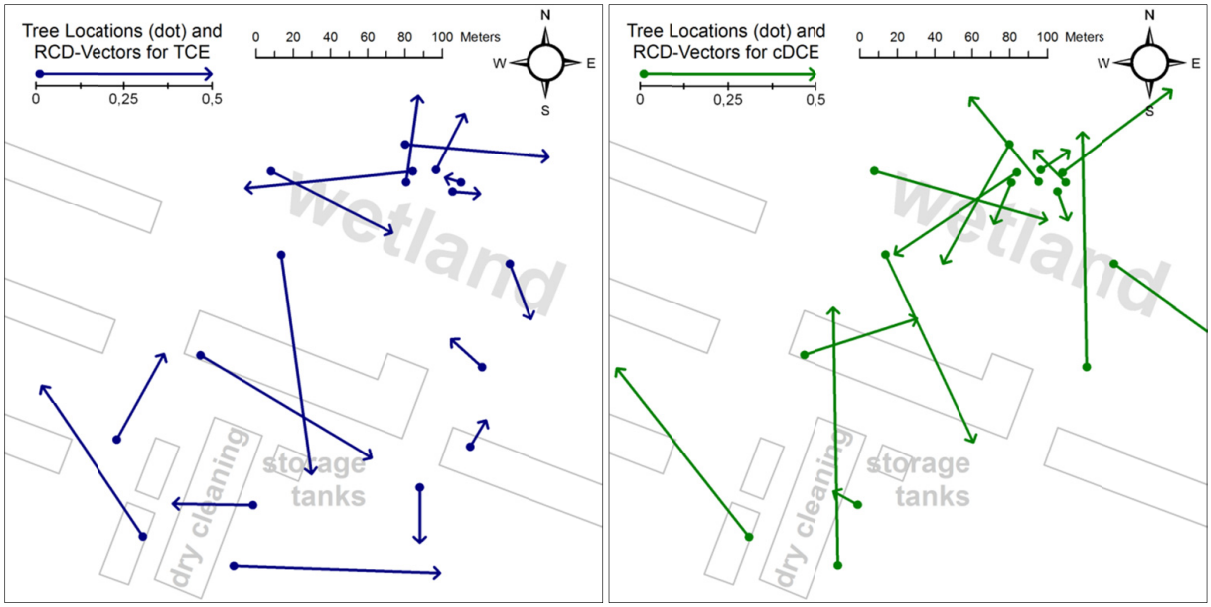

Abb. 20: Radial-Konzentrationsdifferenz (RCD)-Vektoren für TCE (links) und cDCE (rechts) und Position der Bäume; die Länge der RCD-Vektoren spiegeln nicht die Höhe der Konzentration wieder, sondern das Ausmaß der Schwankungen der Belastungen der radial verteilten Baumkernentnahmen des jeweiligen Baumes

Tab. 6: Winkelabweichung zwischen dem RCD-Vektor und dem Schadenszentrum (Hochtanks) bzw. für die vier Himmelsrichtungen

Analyt	Hochtanks [°]	Nord[°]	Ost [°]	Süd [°]	West [°]
cDCE	69	76	82	104	98
TCE	69	94	73	86	107

Abb. 21 zeigt verschiedene Isolinien, die sich aus der Kampagne zur Radialbeprobung mit den Baumkernen im Falle einer festgelegten Beprobungsrichtung interpolieren lassen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Proben nicht bei gleichen Wetterverhältnissen entnommen wurden. Für die Auswirkungen auf die Veränderungen durch die Einführung einer semiquantitativen Bewertung hat das aber keine Bedeutung. Die Unterschiede bei festgelegten Beprobungsrichtungen, in diesem Fall den vier Himmelsrichtungen, sind bei der Anwendung einer semiquantitativen Bewertung nur gering. Lediglich für TCE ergibt sich ein Unterschied in der Ausprägung des Bereichs hoher Konzentrationen. Auch im Vergleich zur Interpolation der zuvor gemittelten Werte ergeben sich kaum Veränderungen. In allen Fällen ist das Schadenszentrum ausreichend von der Fahne abzugrenzen, in der Natural Attenuation-Prozesse ganz offensichtlich zu einer Verlagerung des Schadstoffspektrums zugunsten des cDCE führen.

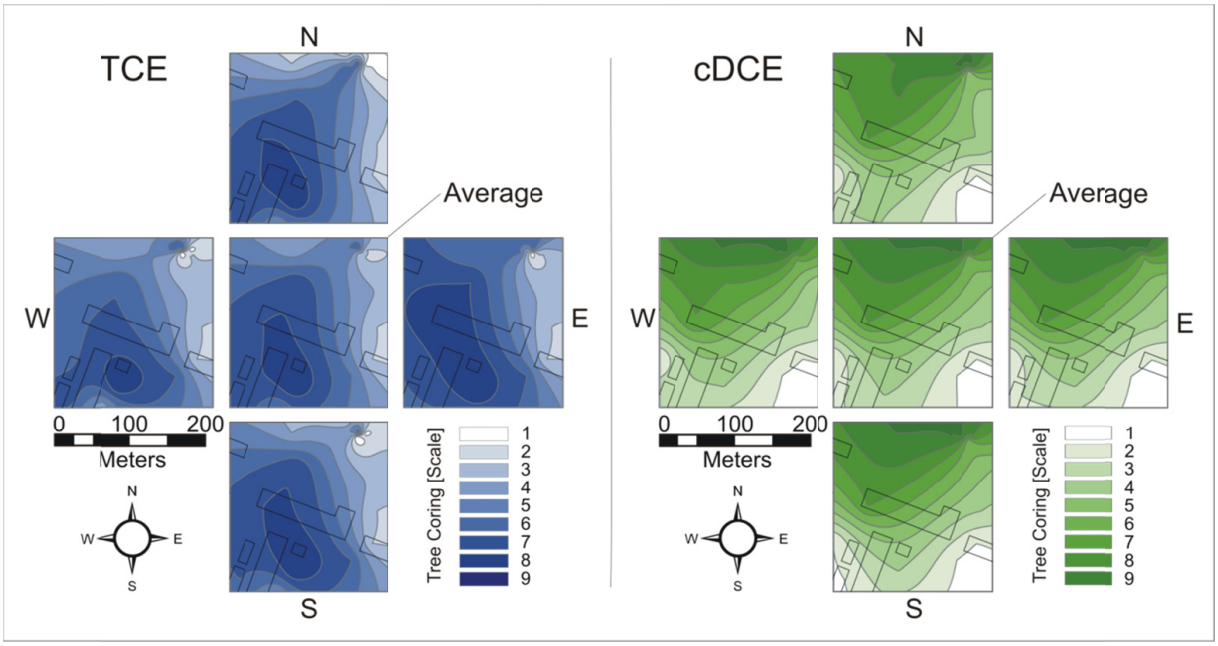

Abb. 21: Isolinien der semiquantitativen Bewertung (vgl. Tab. 3) aus Werten zu den vier Himmelsrichtungen bzw. der zuvor gemittelten Werte (Average) für TCE (links) und cDCE (rechts)

Wetterumschwung

Aus der Abb. 22 geht die Messung bei einem extremen Wetterumschwung hervor. Am ersten Tag, wie auch in den Tagen vor der Probenahmekampagne, lagen die Tageshöchsttemperaturen bei 15 °C, verbunden mit ständigen, mäßigen bis starken Regenfällen. Bereits am 14.07.2007 stiegen die Tageshöchsttemperaturen ohne weitere Niederschläge auf über 30 °C an. Auch in den Folgetagen blieb es bei diesem Temperaturniveau trocken. Die relativen Konzentrationen sind in Abb. 22 logarithmisch aufgetragen.

Die Messwerte der ersten Tage liegen deutlich unter denen der Folgetage, an denen sich das trockene und heiße Wetter auswirkt. Dieser Trend wird an allen drei beprobten Bäumen sowohl für TCE als auch für cDCE bestätigt. Der Anstieg findet für beide Analyten an zwei Bäumen gleichzeitig, am dritten Baum um einen Tag versetzt statt. Direkt neben letzterem war an den ersten Tagen eine große Pfütze. Die in dieser Kampagne ermittelten Werte lagen bei dem regenbeeinflussten, kälteren Wetter im Mittel um den Faktor 100, vereinzelt bis Faktor 1000, niedriger als bei trockenem heißen Wetter.

Das Wetter übt damit erheblichen Einfluss auf die Gesamtschwankungen im Baum aus und führt sogar zu deutlichen Verschiebungen bei Verwendung einer semiquantitativen Bewertung (vgl. Tab. 3). In vier von zwölf eindeutig dem nasskalten Wetter zuzuordnenden Proben konnte kein cDCE nachgewiesen werden. An den trockenen Tagen werden die beprobten Bäume der Kategorie 7 und 8 der semiquantitativen Bewertungsskala zugeordnet. Bei TCE variiert die Einstufung von Kategorie 3 bis 9.

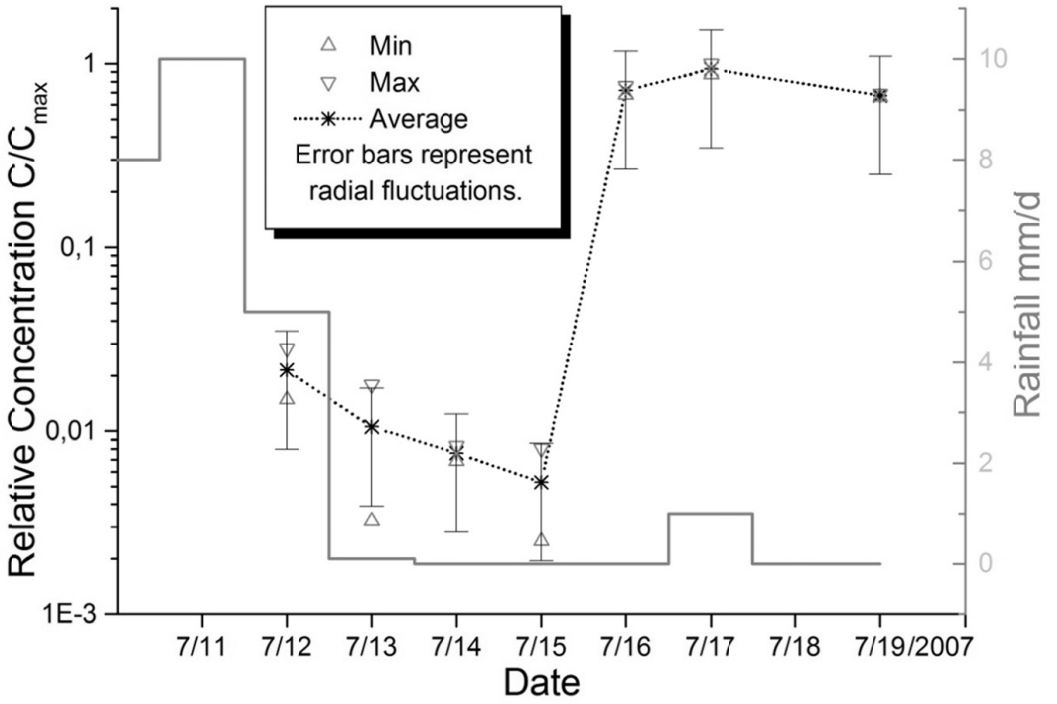

Abb. 22: Relative TCE-Konzentrationen (logarithmische Skalierung) bezogen auf den Maximalwert der Messreihe im Zuge eines Wetterumschwungs von 15 °C auf über 30 °C und Regenmengen pro Tag; die Fehlerbalken stellen die mittleren Schwankungen der radialen Richtungsabhängigkeit dar

4.2.2. Birkenwasser

Da Birken am Standort Krampnitz ausschließlich innerhalb der Liegenschaft stehen, wurde in erste Linie TCE in den Birkenwasserproben nachgewiesen (vgl. Abb. 21). Die Konzentrationen für cDCE lagen generell deutlich niedriger als für TCE. In einigen Bäumen oder in Teilen von Messreihen konnte gar kein cDCE nachgewiesen werden. Die höchsten gemessenen Konzentrationen lagen für TCE bei 46,7 µg/L und für cDCE bei 35,0 µg/L.

Ergebnisüberblick

- Die Konzentrationen im austretenden Birkenwasser lagen über einen Zeitraum von einer halben Stunde im Bereich der Schwankungsbreite der Mehrfachbeprobungen (vgl. Tab. 5 und zeigten keinen kontinuierlichen Trend.
- Über einen Lagerzeitraum von 26 Tagen konnten für TCE lediglich leichte Konzentrationsabnahmen festgestellt werden. Für cDCE waren die Konzentrationen niedriger, die Schwankungen höher und der Trend zur Abnahme etwas stärker.
- Das Aussalzen der Proben führte zu unterschiedlichen Empfindlichkeitssteigerungen mit Faktoren zwischen 1,1 und 1,8 für TCE und von 1,8 für cDCE (nur in zwei von drei Bäumen enthalten).

- Das Probenahmevolumen hatte im Bereich von 5 bis 8 mL so gut wie keinen Einfluss auf die ermittelten Konzentrationen gegenüber Proben mit 10 mL. Die Konzentrationen der Proben mit weniger als 10 mL Probenflüssigkeit lagen zumeist im Bereich der Schwankungsbreite der regulären Mehrfachbeprobung. (vgl. Anhang 1 – Abb. A10)

- Die Höhenprofile zeigten für cDCE ansteigende Konzentrationen mit zunehmender Höhe (beide Serien aus einem Baum am gleichen Tag). Demgegenüber blieben die TCE Konzentrationen aus den gleichen Proben über die Höhe vergleichsweise konstant (Nordseite leichte Zunahme und Südseite leichte Abnahme). Am zweiten Baum waren die Konzentrationen für TCE deutlich geringer (cDCE nicht enthalten). Auch hier war so gut wie kein Gradient festzustellen. (vgl. Anhang 1 – Abb. A9)

- Das TCE-Schadenszentrum in Krampnitz konnte mit den Birkenwasserproben sehr gut dargestellt werden (vgl. Abb. 23 mit Abb. 21, Abb. 29 und Abb. 30)

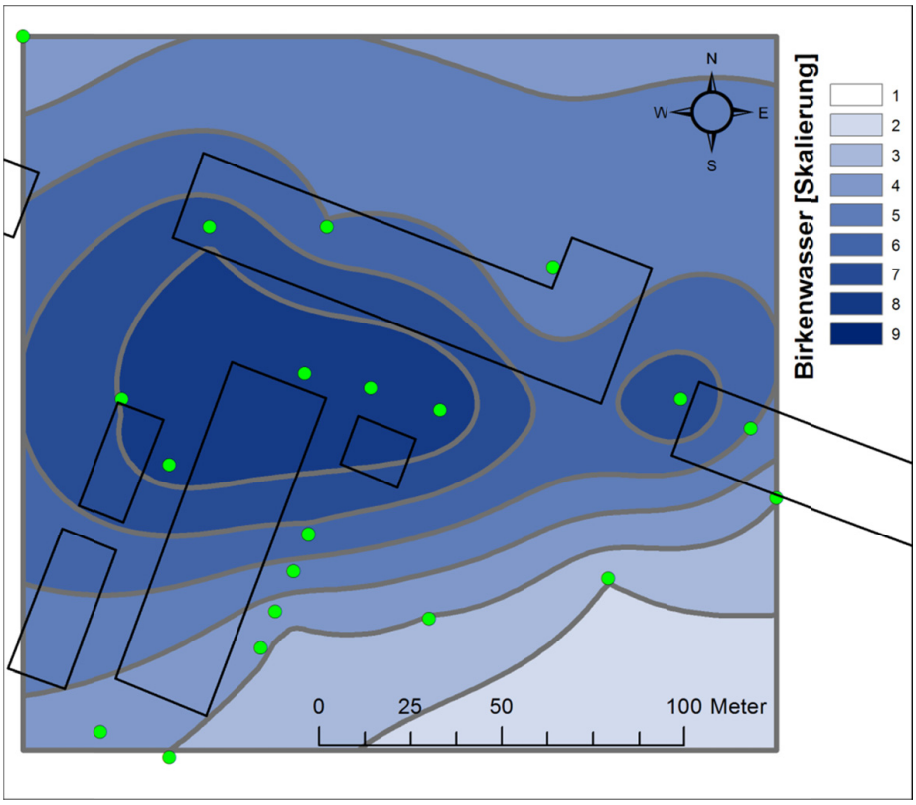

Abb. 23: Isolinien der semiquantitativen Bewertung für TCE aus den Birkenwasserproben am Schadensherd der ehemaligen chemischen Reinigung in Krampnitz und Position der beprobten Birken (grüne Punkte)

Radialbeprobungen

Auch durch die Radialbeprobungen mit Birkenwasser zeichnen sich gleichförmige Strukturen mit einem ausgeprägten Bereich höherer Konzentrationen ab (vgl. Abb. 24). Im Gegensatz zu den Baumkernuntersuchungen aus 2007 (s. Abb. 19) zeigt das Konzentrationsmaximum jedoch nicht konsistent in Richtung Schadenszentrum

(Hochtanks). Bei der Auswertung der 6 radial beprobten Birken und der 6 Birken, die aus zu- und abgewandter Seite beprobt wurden, lagen alle Abweichungen innerhalb einer Größenordnung (vgl. Tab. 5). Für TCE wurde in 7 Bäumen die höhere Konzentration auf der zugewandten Seite und in 4 Bäumen auf der abgewandten Seite gemessen. Einmal lag die Abweichung in der Schwankungsbreite für Mehrfachbeprobungen. Für cDCE war in 3 Fällen die Konzentration auf der zugewandten Seite höher und in 3 Fällen im Bereich der Schwankungsbreite. Höhere Konzentrationen für Proben aus der abgewandten Seite konnten nicht ermittelt werden.

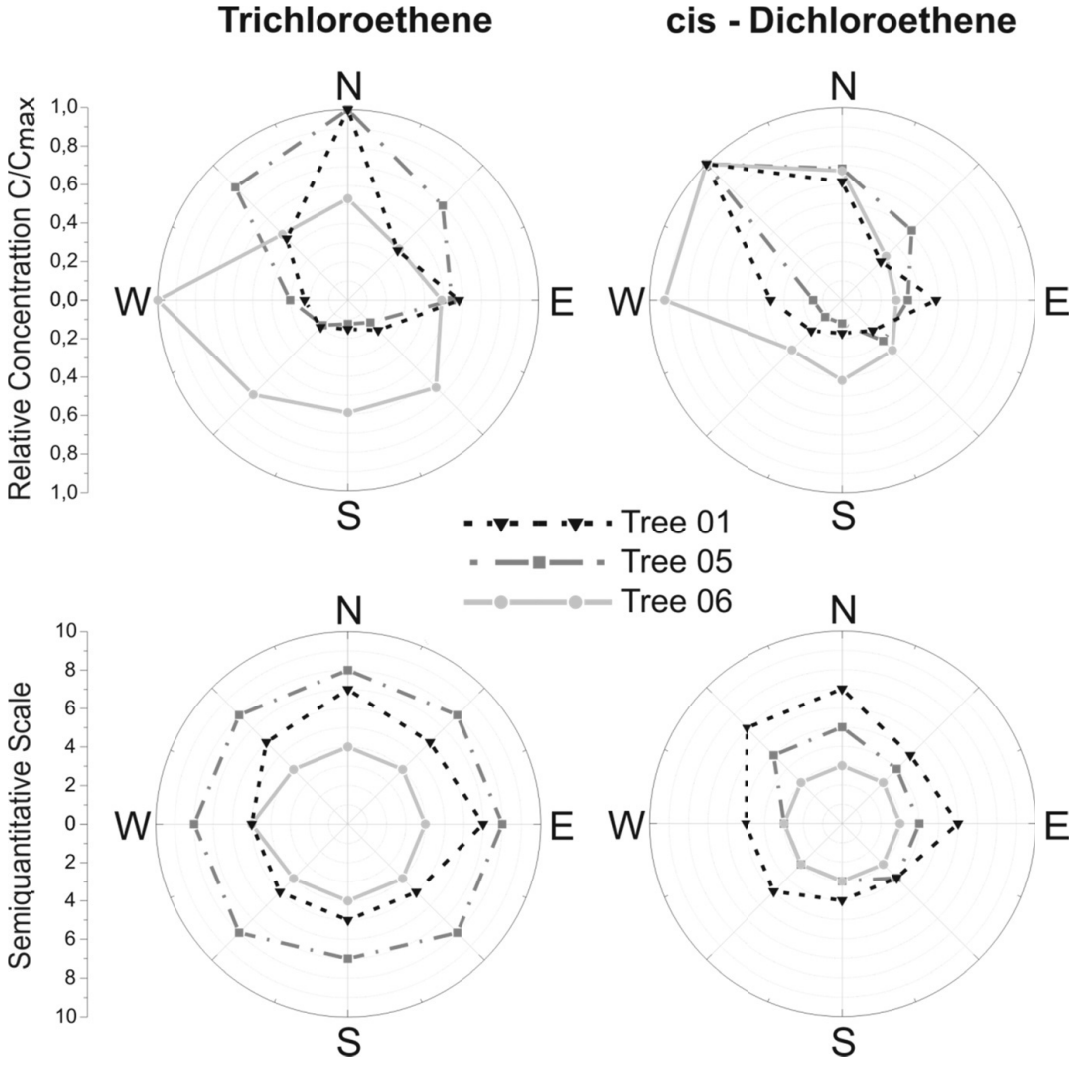

Abb. 24: Radiale Konzentrationsunterschiede aus Birkenwasserproben: Relative Konzentrationen bezogen auf den Maximalwert des jeweiligen Baumes (oben) und die semiquantitative Bewertung (unten)

4.2.1. Vergleich Baumkerne und Birkenwasser

Die aus Birken gewonnenen, unterschiedlichen Proben aus 10 mL Birkenwasser und aus den 5 cm langen Baumkernen ergaben für TCE nahezu identische Empfindlichkeiten. Das Verhältnis der Peakflächen von Birkenwasser zu Baumkernen lag für 31 Proben bei 1,0 mit einem Variationskoeffizienten von 20 %. Für cDCE war das Birkenwasser deutlich empfindlicher. In 29 der 31 Proben konnte cDCE im Birken-

wasser nachgewiesen werden. In den zugehörigen Baumkernen wurde lediglich in 22 Proben cDCE gefunden. Das Verhältnis dieser 22 Werte liegt bei 5,0 zugunsten des Birkenwassers mit einem Variationskoeffizienten von 66 %.

Hinsichtlich der radialen Richtungsabhängigkeit zeigten Birkenwasserproben ähnliche Verteilungsmuster (vgl. Abb. 19 mit Abb. 24). In der Abb. 24 unten sind die radialen Verteilungsmuster dargestellt, aus denen hervorgeht, dass im Falle der semiquantitativen Bewertung radiale Konzentrationsunterschiede eine untergeordnete Rolle spielen.

4.2.2. Schilf, Sträucher und andere Pflanzenteile von Bäumen

Die Ergebnisse der Schilfrohrbeprobungen gliedern sich an allen Standorten gut in die Ergebnisse der anderen Pflanzenbeprobungen ein. Während bei den Phytoscreenings in Hamburg und Neuruppin, übereinstimmend mit den Ergebnissen benachbarter Probenahmestellen, keine Schadstoffe gefunden werden konnten, passen sich die Ergebnisse für Krampnitz und Bernau 2004 anhand der semiquantitativen Bewertung gut in das Gesamtschadensbild ein. Mit Schilfproben konnten an insgesamt 7 Standorten die Schadstoffe PCE, TCE, cDCE und tDCE nachgewiesen werden.

In den Trieben aus den Weidenstümpfen, den Haselnusssträuchern, dem Hartriegel und dem Gras konnten keine Schadstoffe nachgewiesen werden. Auch diese Ergebnisse stehen in guten Einklang mit den Ergebnissen der anderen Pflanzenproben. Lediglich das Gras in Krampnitz wuchs auf einer nachweislich Grundwasser kontaminierten (TCE und cDCE) Fläche.

Tab. 7: Prozentuale Angaben der Peakflächen in Proben von Abschabungen vom Stamm, von den Ästen, von Trieben und Blättern von der Weide 2004

		tDCE	cDCE	TCE	PCE
Stamm	aus Doppelprobe gemittelt Peakfläche	9195	802919	41296491	1275605
	entspricht	100%	100%	100%	100%
Ast1	von einem anderen Stamm	275%	284%	131%	329%
Junger Trieb	komplett genommern,direkt am Ast	106%	81%	56%	418%
Trieb1		82%	91%	28%	64%
Blätter1		nn	6%	1%	3%
Ast2	kleiner Ast, nicht direkt vom Stamm	66%	17%	18%	34%
Trieb2		54%	81%	32%	15%
Blätter2		nn	4%	1%	1%

Die prozentuale Angabe der Peakflächen der einzelnen Chlorethene in der Weide in Krampnitz vom 14.09.2004 sind in Tab. 7 dargestellt. Die Weide hat mehrere Stämme. Der Ast1 geht nicht vom Stamm ab, aus denen die Stammproben genommen wurden und zeigt höhere Peakflächen als die Proben aus dem Stamm. Die Triebe und Blätter weisen geringere Belastungen als die Äste auf, von denen sie

genommen wurden. Das gilt sowohl für Ast1 als auch für Ast2. In den Blättern liegen die Anteile lediglich noch im einstelligen Prozentbereich.

Im unmittelbar im Abstrom des Schadensherdes gewachsenen Efeu am Standort Potsdam mit massiven PCE- und TCE-Kontaminationen des 3 m unter GOK gelegenen Grundwassers von 150 – 350 mg/L konnten die Schadstoffe PCE, TCE, cDCE, Benzol, Toluol und Ethylbenzol nachgewiesen werden. Die relativen Konzentrationen sind in Abb. 25 dargestellt. Abb. 26 gibt die Massenanteile der einzelnen Pflanzenteile sowie den Einfluss unterschiedlicher Bezugsgrößen wieder.

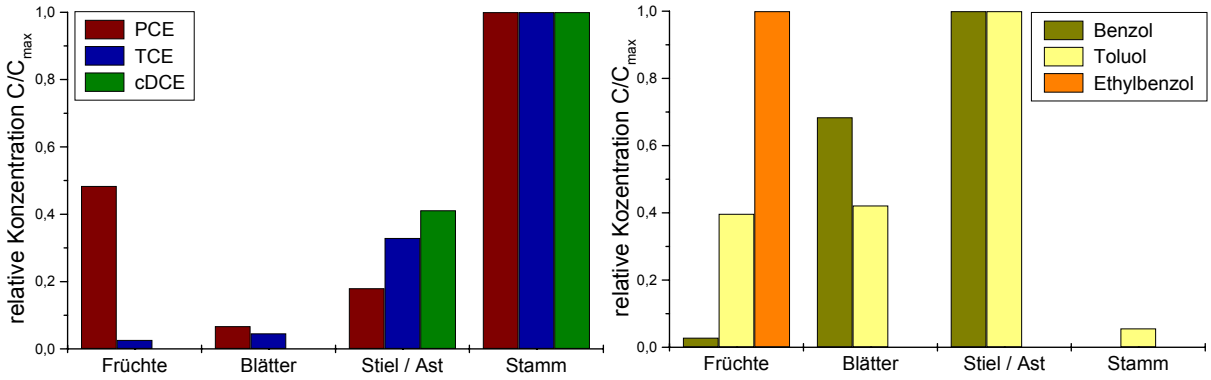

Abb. 25: Relative Konzentrationen für PCE, TCE und cDCE (links) bzw. Benzol, Toluol und Ethylbenzol (rechts) in Früchten, Blättern, Stiel/Ästen und im Stamm eines Efeus

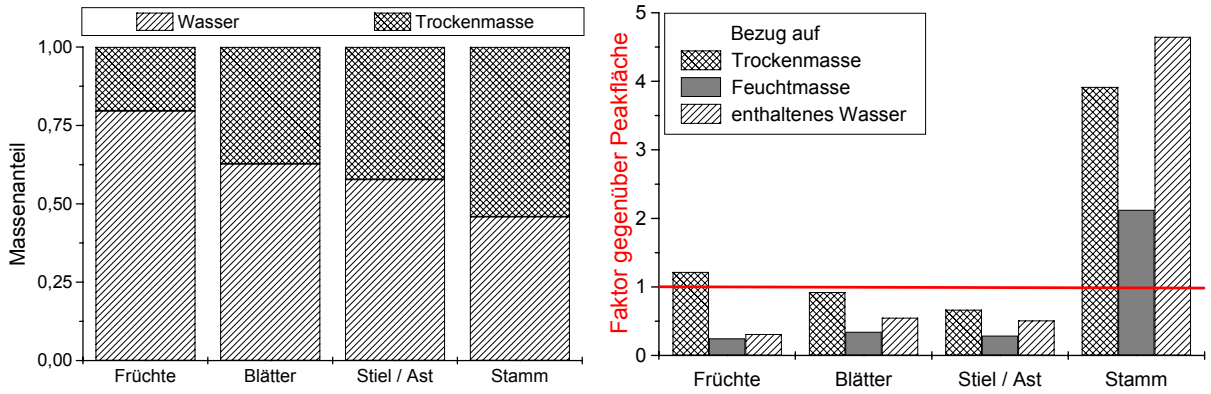

Abb. 26: Trockenmasse und Masse des enthaltenen Wassers in Früchten, Blättern, Stiel/Ästen und im Stamm eines Efeus (links) und Auswirkung bei Ergebnisangaben bezogen auf die Trockenmasse, die Feuchtmasse bzw. das enthaltene Wasser (rechts)

Im Rahmen des Phytoscreenings in Neuruppin wurde im Baumkern eines Pflaumenbaumes cDCE, TCE und 1,2DCA nachgewiesen. In den Pflaumen des Baumes konnte keiner dieser Schadstoffe gefunden werden. Auch bei Apfelbäumen in Krampnitz konnten TCE und PCE zwar in den Stammproben, nicht aber in den Äpfeln nachgewiesen werden.

4.3. Standorterkundungen

4.3.1. Bernau, Jüterbog und Krampnitz 2004

Ziel der Untersuchungen war eine Abgrenzung der Schadstoffausbreitung an den jeweiligen Standorten. Bei der Auswertung der Daten wurde deutlich, dass die Belastungen sehr unterschiedlich waren und tendenziell gut mit den verfügbaren GW-Daten übereinstimmten. Da die Proben zudem relativ einheitlich gewonnen wurden, erfolgte nach der qualitativen Auswertung eine semiquantitative Bewertung, anhand derer die Ergebnisse letzten Endes dargestellt wurden.

Bernau

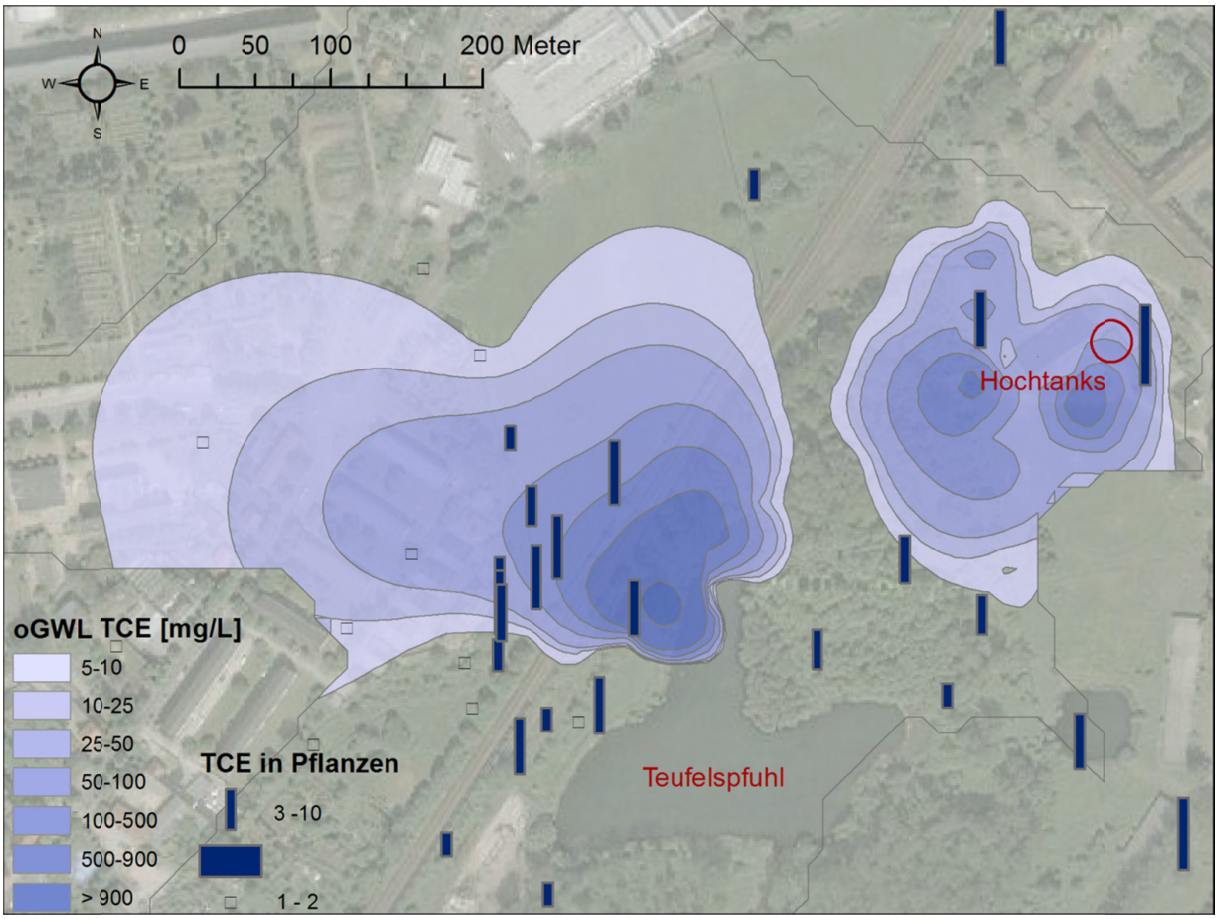

Abb. 27: Bernau: Isolinien der TCE-Grundwasserkonzentrationen aus den GWMS im oberen GWL (Quelle: INGAAS GmbH) und TCE-Pflanzenbelastungen (Balkenhöhe entspricht semiquantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3)

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Isolinien für die TCE-Konzentrationen im GW in Abb. 27 erst ab > 5 mg/L dargestellt. Im gesamten Umfeld des Schadensherdes westlich des Teufelspfuhls konnte TCE in den Pflanzen gefunden werden. Im weiter entfernten Abstrom westlich des Herdes konnten dagegen keine Schadstoffe mehr in den Bäumen nachgewiesen werden. Die später gewonnenen Erkenntnisse zum Verlauf der Fahne im oberen GWL belegten, dass die Kontamination sich vertikal stark ausdifferenziert hatte. Die Fahne war lediglich an der Basis

des GWL bei 10 – 12 m unter GOK weiter verfolgbar, darüber traten nur spurenhafte Verunreinigungen auf.

Auch die Werte für cDCE stimmten gut mit den Ergebnissen der nachfolgenden GW-Erkundung überein. PCE wurde in geringen Mengen in nahezu allen Pflanzenproben gefunden. Ob es sich dabei um Artefakte aus der Messung oder um echte Hintergrundbelastungen handelte, konnte nicht endgültig geklärt werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden vereinzelt auch Xylem- und Phloemseite getrennt beprobt, allerdings mit unterschiedlichem Ergebnis. In einer Silberweide konnten phloemseitig und bei einer Schwarzpappel xylemseitig höhere Belastungen festgestellt werden.

Jüterbog

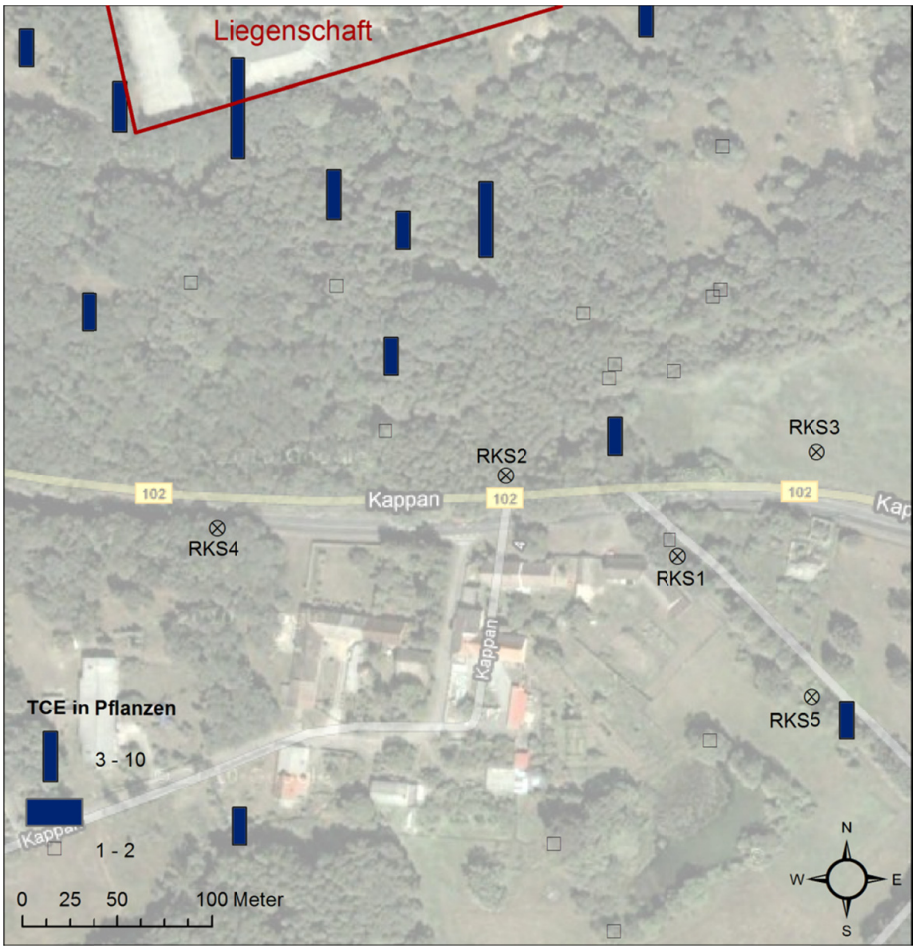

Abb. 28: Jüterbog: TCE-Belastungen in Baumproben (Balkenhöhe entspricht semiquantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3) und Ansatzpunkte der GWMS aus Rammkernsondierungen (RKS); Quelle Luftbild: Google Maps

In den Bäumen konnten im Wesentlichen die Schadstoffe PCE, TCE, tDCE und TCM nachgewiesen werden. Tetrachlormethan wurde lediglich in Spuren an zwei Bäumen südlich der Liegenschaft detektiert. 1,2DCA konnte nicht nachgewiesen werden, obwohl in der später errichteten GWMS RKS4 neben PCE, TCE, cDCE, VC, TCM

und 1,2-Dichlorpropan (1,2DCP) (sämtlich unter 100µg/L), 1,2DCA mit über 12 mg/L als Hauptkomponente im Grundwasser detektiert wurde.

Die Schadstoffabgrenzung anhand von Baumproben orientierte sich folglich ausschließlich am Nachweis von TCE und PCE. In südlicher Richtung nahmen TCE und PCE in den Bäumen deutlich ab. Weiterhin zeigte sich ein deutlich erkennbarer Fahnenrand östlich des im Abstrom von der Liegenschaft befindlichen Waldgebietes. Nicht klar abgrenzbar war dagegen die Fahne in westlicher und südwestlicher Richtung. Die Ergebnisse standen im Einklang mit den Grundwasserproben aus den GWMS, insbesondere RKS4. Die Fahne erwies sich als wesentlich breiter als zuvor angenommen und konnte in westlicher Richtung nicht abschließend eingegrenzt werden.

Krampnitz 2004

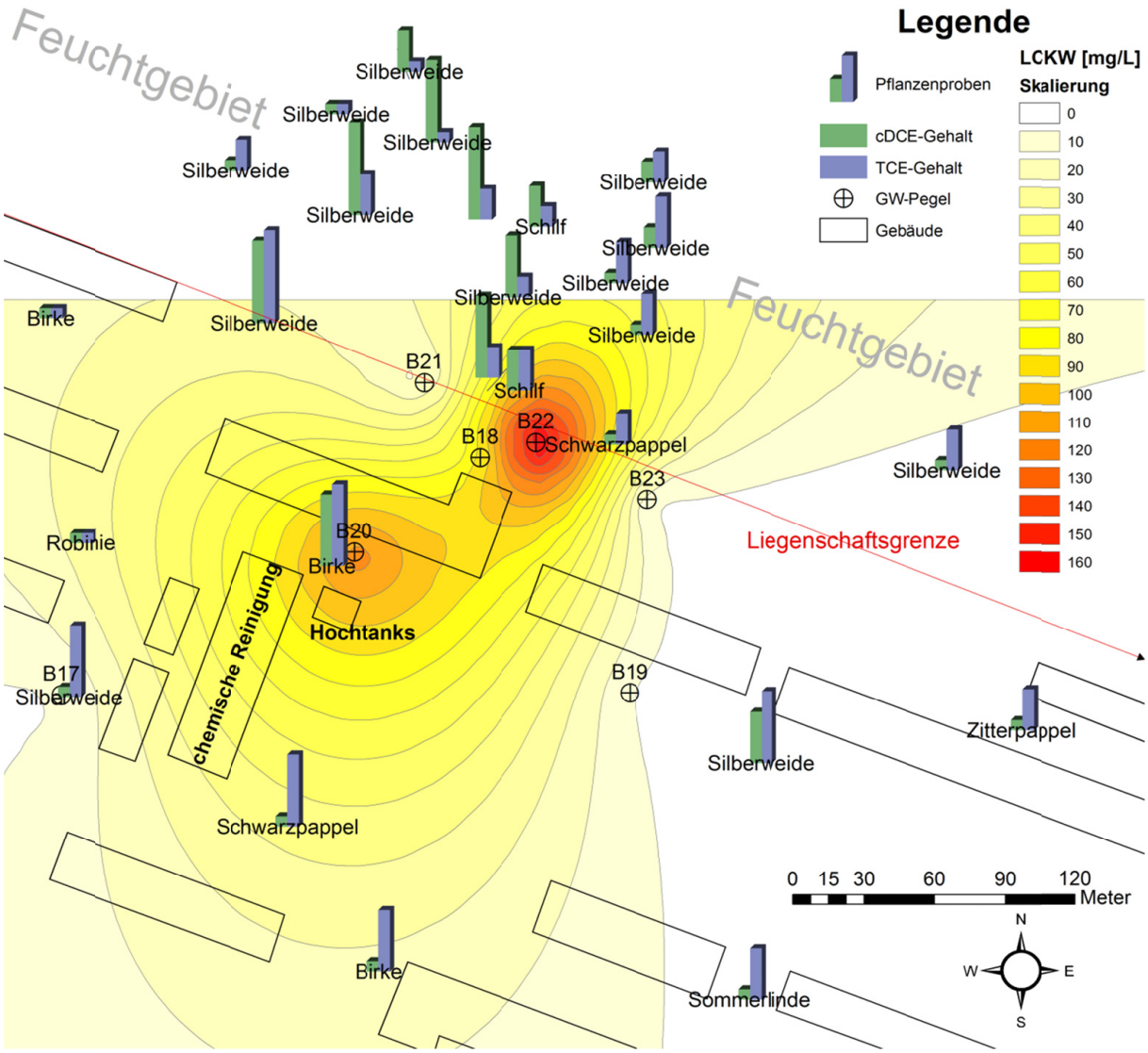

Abb. 29: Krampnitz: Isolinien der LCKW-Grundwasserkonzentrationen aus den GWMS im oberen GWL von 2001 und Pflanzenbelastungen aus 2004 (Balkenhöhe entspricht semiquantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3)

In Abb. 29 sind die interpolierten GW-Konzentrationen aus dem Jahre 2001 neben den Pflanzenbelastungen aus 2004 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Pflanzenbeprobung zeigten gegenüber den GW-Werten deutliche Abweichungen. Sowohl für cDCE als auch für TCE zeigten die Pflanzenproben eine Verschiebung der höchsten Schadstoffbelastungen nach Norden und Westen. Somit lieferten die Ergebnisse neue Rückschlüsse auf das GW-Fließgeschehen und die Ausrichtung der Fahne. Anhand der Verlagerung des Schadstoffspektrums von TCE zu Gunsten von cDCE im nördlich angrenzenden Feuchtgebiet konnten zudem natürliche mikrobielle Abbauprozesse dokumentiert werden.

4.3.2. Krampnitz

Baumkernkartierung des Schadenszentrums

Zwischen der Pflanzenbeprobung von 2004 und der Baumkernprobung von 2007 waren trotz unterschiedlicher Probenahmemethode kaum Unterschiede auszumachen (vgl. Abb. 29 mit Abb. 30). Bei den ebenfalls dargestellten GW-Konzentrationen konnte dagegen eine deutliche Erhöhung der gemessenen LCKW-Konzentrationen an der GWMS B21 von etwa 7 mg/L aus dem Jahre 2001 auf 70 mg/L aus dem Jahre 2007 festgestellt werden. Daraus ergab sich eine weitaus breitere, nördlicher ausgerichtete Fahne, die die Plausibilität der Pflanzenkartierungen unterstrich.

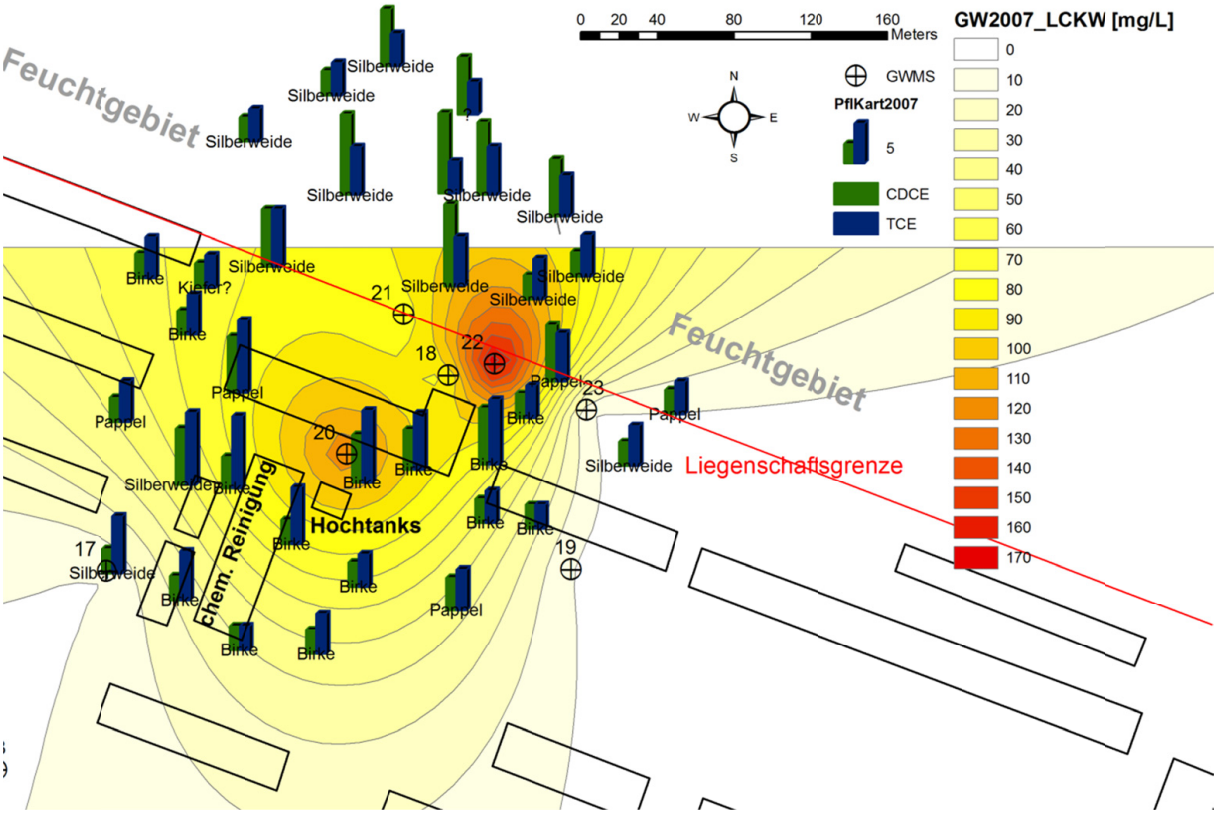

Abb. 30: Krampnitz: Isolinien der LCKW Grundwasserkonzentrationen vom März 2007 und Baumbelastungen vom Mai/Juni 2007 (Balkenhöhe entspricht semiquantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3)

Phytoscreening am Gesamtstandort

Einige Substanzen wie chlorierte Methane, Tetrachlorethen, BTEX-Aromaten und (weniger ausgeprägt) 1,2-Dichlorpropan wurden scheinbar unabhängig von Baumgattung und Standort nachgewiesen, ein Hinweis auf natürliche Hintergrundbelastungen. Für die Substanzgruppen bromierte Methane, Chlorpropene und Chlorbenzole konnte eine solche Hintergrundbelastung dagegen ausgeschlossen werden. Sie wurden gar nicht oder nur vereinzelt detektiert. Da diese Stoffe allerdings auch mit den parallel angelegten DP-Untersuchungen nicht detektiert wurden, war davon auszugehen, dass keine derartigen Verunreinigungen vorlagen.

Im Hinblick auf vereinzelt nachgewiesene Chlorethane und Chlorpropane lohnte dagegen eine nähere Betrachtung. Am südwestlichen Bereich der Liegenschaft konnte durch Direct Push 1,2DCA nachgewiesen werden, das bei den Baumbeprobungen nicht erfasst wurde (vgl. Kap. 3.3.5). An gleicher Stelle wurden jedoch andere chlorierte Alkane (1,1,2-Trichlorethan und 1,2-Dichlorpropan) in den Bäumen gefunden. Der Nachweis von 1,1-Dichlorethan im Feuchtgebiet könnte durch einen etwaigen mikrobiellen Abbau von TCE unter anaeroben Bedingungen erklärt werden. Insgesamt waren die Belastungen im Grundwasser und in den Bäumen jedoch zu gering, um über eine Eignung der Baumkernmethode zur Ermittlung der Kontaminationssituation von chlorierten Ethanen und Propanen zu urteilen.

Die Verteilung der Chlorethene konnte mit den Baumkernproben sehr gut dargestellt werden (vgl. Abb. 31 und Abb. 32). So konnten weitere, bisher unbekannte cDCE- und TCE-Kontaminationsbereiche im Nordosten der Liegenschaft inklusive des dort ebenfalls angrenzenden Feuchtgebietes und ein Bereich im Südwesten der Liegenschaft ausgewiesen werden. TCE wurde in geringen Belastungen zudem großflächig verteilt auf dem Standort gefunden, ausgenommen im Südosten und im südlichen Abstrom.

Die Hauptkontaminationsfahnen von cDCE und TCE konnten im Feuchtgebiet nördlich des bekannten Schadensherdes der ehemaligen chemischen Reinigung mit dem Phytoscreening abgegrenzt werden (vgl. Abb. 33). Einer weiteren Ausbreitung der Fahne wirkt das nahezu stehende Oberflächenwasser in den ehemaligen Entwässerungsgräben im Nordwesten des Feuchtgebietes entgegen.

Die GW-Konzentrationen aus den DP-Untersuchungen und aus den Baumkernen detektierte TCE-Belastungen stimmten vornehmlich für höhere Konzentrationen gut überein (vgl. Abb. 31). Im Bereich geringerer Belastungen war keine Übereinstimmung mehr gegeben. In den Baumkernen wurden an wesentlich mehr Ansatzpunkten der Standortrasterung geringe Belastungen an TCE nachgewiesen. In nahezu allen Bereichen, in denen GW-Kontaminationen mit TCE nachgewiesen wurden, wurde auch in den Bäumen TCE gefunden.

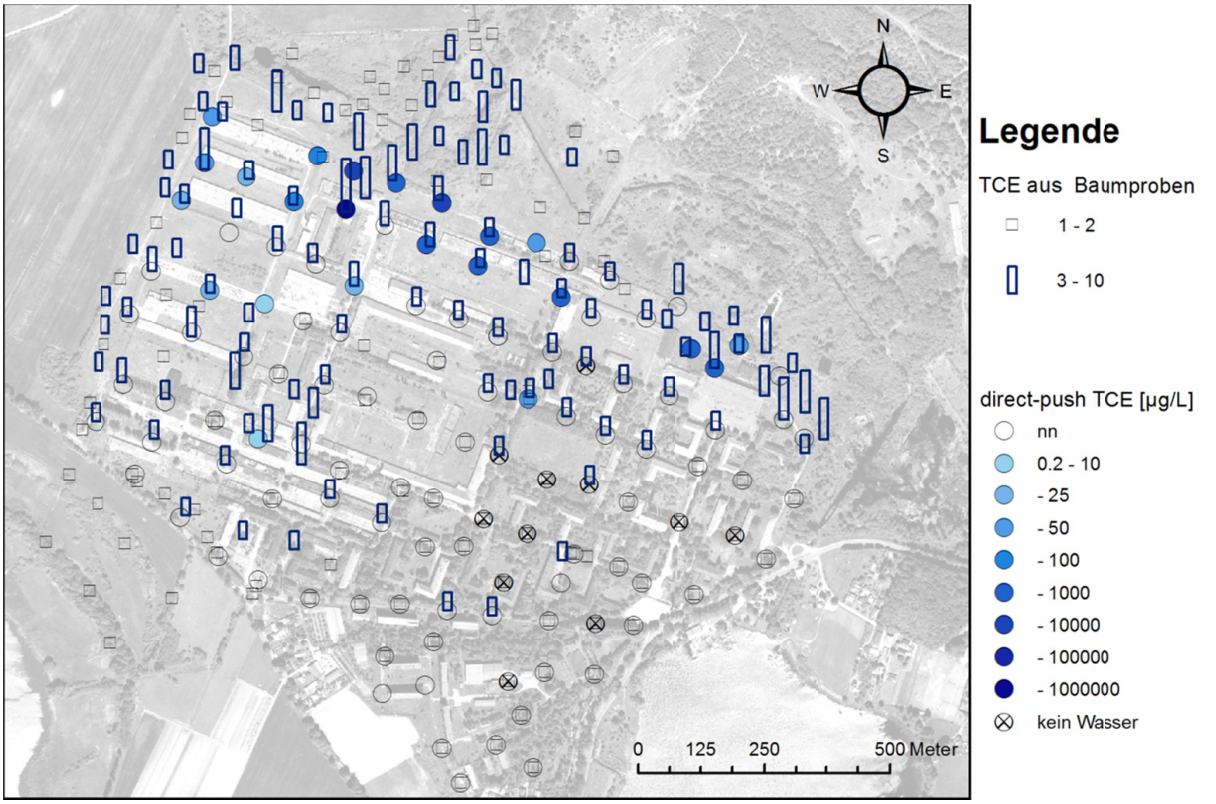

Abb. 31: Krampnitz: Vergleich ermittelter TCE-Belastungen aus den Baumkernen (Balkenhöhe entspricht semiquantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3) mit TCE-Konzentrationen aus der Direkt-Push-Grundwasserbeprobung

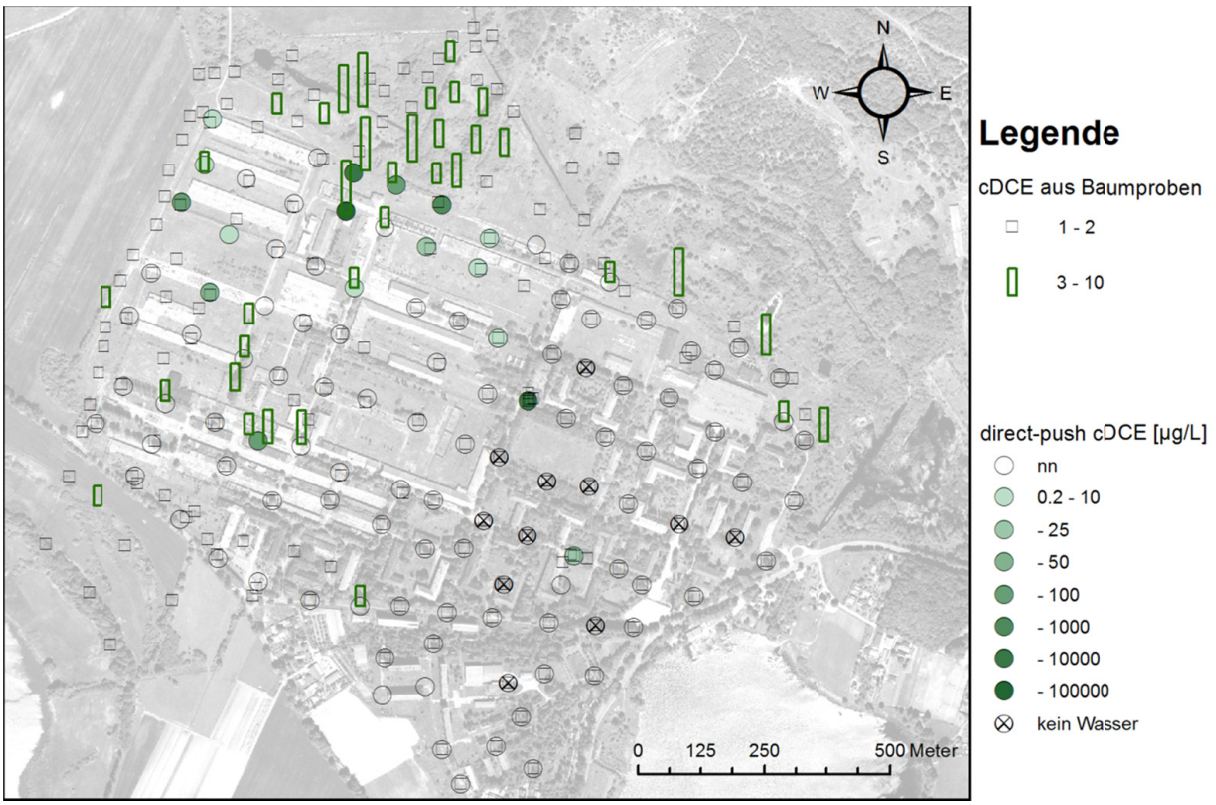

Abb. 32: Krampnitz: Vergleich ermittelter cDCE-Belastungen aus den Baumkernen (Balkenhöhe entspricht semiquantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3) mit cDCE-Konzentrationen aus der Direkt-Push-Grundwasserbeprobung

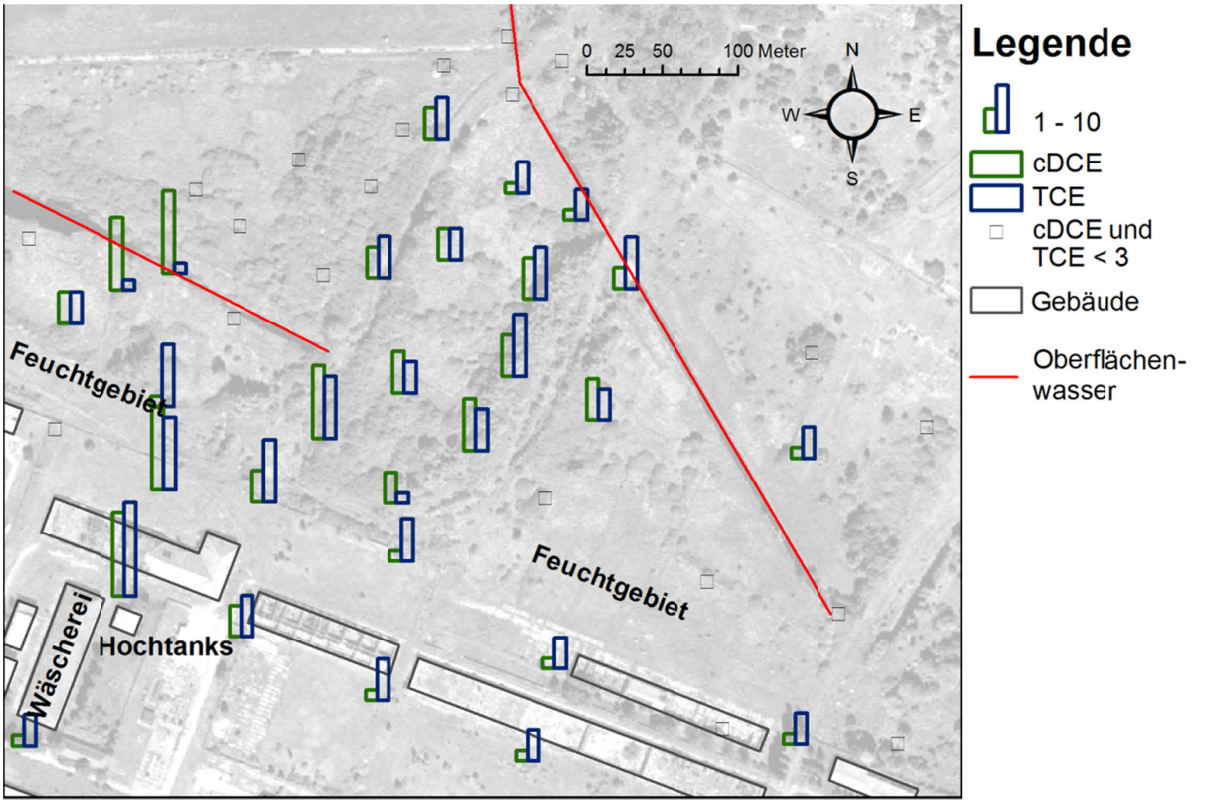

Abb. 33: Krampnitz – cDCE- und TCE-Fahnenabgrenzung im Feuchtgebiet nördlich des Schadensherdes bei der ehemaligen chemischen Reinigung (Balkenhöhe entspricht semiquantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3)

Der Vergleich zwischen cDCE-Belastungen in Baumkernen und cDCE-Konzentrationen in GW-Proben gestaltete sich auf Grund der geringen Anzahl an Messpunkten, in denen sowohl im GW als auch in Bäumen cDCE gefunden wurde, problematisch. Westlich und östlich des bekannten Schadenszentrums an der ehemaligen chemischen Reinigung wurden im GW geringe Konzentrationen von cDCE nachgewiesen, die aber nicht mit der Baumkernmethode bestätigt werden konnten. Auffällig war zudem eine erhöhte GW-Kontamination mit cDCE-Konzentrationen von > 1 mg/L im Zentrum der Liegenschaft, die sich, trotz Rasterverdichtung (durch nachträgliche Beprobung von drei weiteren Bäumen im Bereich des betreffenden DP-Ansatzpunktes), nicht in den Baumkernen wiederfand. Gleichfalls schlägt die Baumkernmethode an einigen Standorten an, an denen die GW-Beprobungen nichts ergeben haben. Der überwiegende Anteil der kontaminierten Bereiche war jedoch übereinstimmend nach beiden Verfahren mit cDCE belastet.

In Abb. 34 sind die TCE-Grundwasserkonzentrationen gegen die TCE-Peakflächen aus den Baumkernproben aufgetragen. In dieser Auswertung wurde eine ausreichende Nähe zwischen DP-Ansatzpunkt und Baumstandort mit maximalen Abweichungen von etwa 10 m Hochwert und 10 m Rechtswert berücksichtigt. Meist lag der Abstand aber deutlich darunter. Nicht aufgetragen sind Punkte, an denen die GW-Konzentrationen unter der angegebenen Nachweisgrenze lagen. Die Graphik offenbart eine gute Korrelation zwischen TCE-Konzentrationen im Grundwasser und den TCE-Belastungen in den Baumkernen. Zudem konnte für TCE gezeigt werden,

dass die Daten besser korrelieren, wenn nur Werte berücksichtigt werden, bei denen die Beprobungsrichtung am Baum in Richtung des DP-Ansatzpunktes zeigte. Dafür wurden die Lagekoordinaten mit der Beprobungsrichtung abgeglichen und in Abb. 34 mit einem zusätzlichen, nach unten gerichteten, roten Dreieck dargestellt.

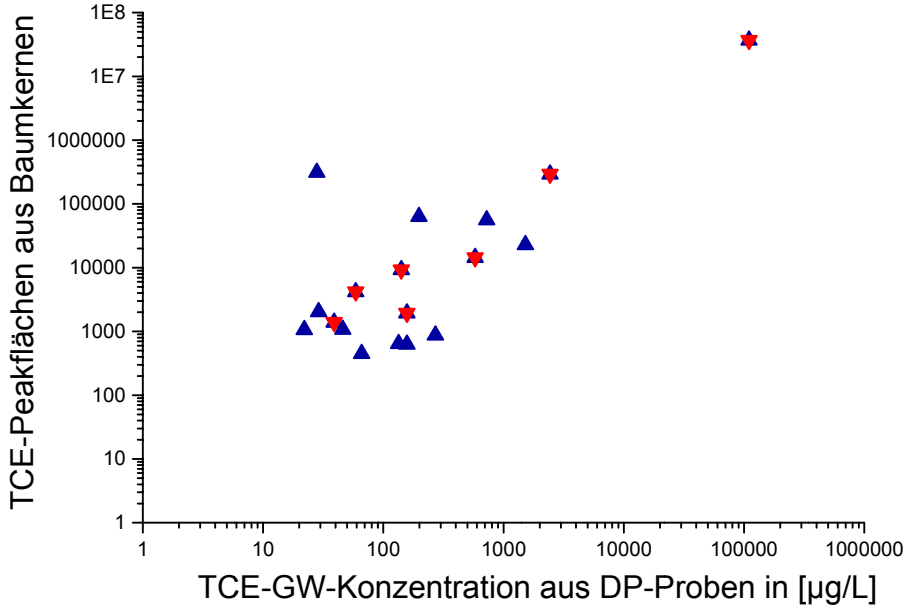

Abb. 34: Krampnitz – TCE-Grundwasserkonzentrationen aus DP-Beprobungen aufgetragen gegen TCE-Peakflächen aus Baumproben (blaue Dreiecke nach oben gerichtet); zusätzliche rote Dreiecke nach unten gerichtet: Baumkerne nur aus Richtung der DP-Messung

Für cDCE wurde diese Korrelation ebenfalls betrachtet. Allerdings war cDCE vornehmlich in den Feuchtgebieten zu finden, wo keine DP-Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Daraus ergab sich eine Schnittmenge von lediglich vier Datenpaaren.

4.3.3. Neuruppin

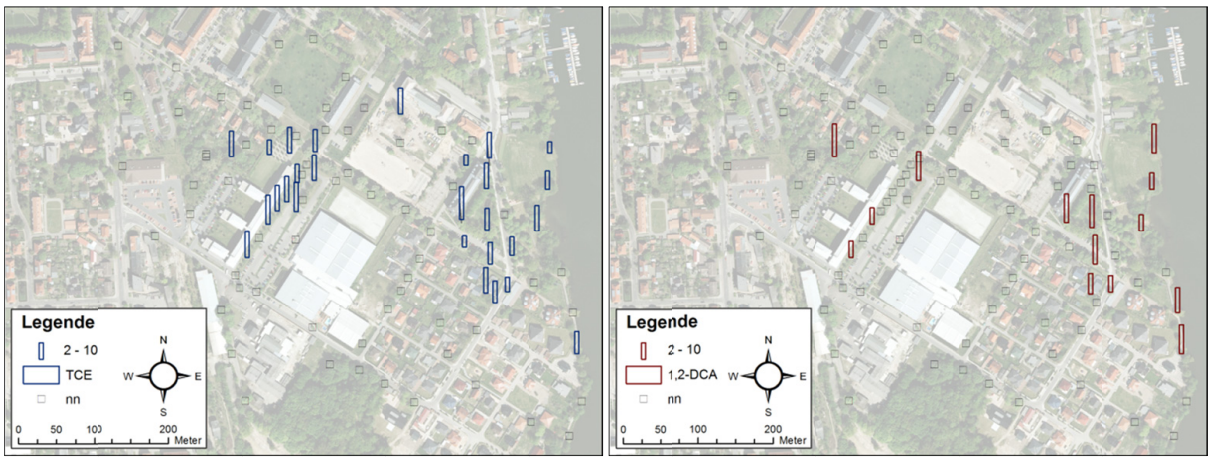

Abb. 35: Neuruppin: Standortverteilung ermittelter TCE- (links) und 1,2DCA- (rechts) Belastungen mit der Baumkernmethode (Balkenhöhe entspricht semiquantitativer: Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3)

In den beiden Schilfdoppelbeprobungen (s. Abb. 13) konnten keine Schadstoffe gefunden werden.

VC konnte in keiner der aus den 91 Bäumen entnommenen Proben nachgewiesen werden. 1,1DCE wurde in einem Baum und tDCE in drei Bäumen gefunden. Beide Substanzen gelten als Sekundärprodukte des mikrobiellen Abbaus von TCE und waren folgerichtig in Proben zu finden, in denen erheblich höhere Belastungen an cDCE, dem primären Abbauprodukt, nachgewiesen wurden. Im Allgemeinen wird 1,1DCE in noch geringeren Mengen gefunden als tDCE. 1,1DCE wurde erwartungsgemäß im Baum mit der höchsten tDCE-Belastung nachgewiesen (vgl. Anhang 1 – Abb. A15). TCE konnte in 27, cDCE in 18 und 1,2DCA in 14 Bäumen nachgewiesen werden.

Sowohl für TCE als auch für cDCE wurde das bekannte Schadenszentrum um die GWMS TP5/97 mit den Pflanzenbeprobungen bestätigt. Anhand der Baumkerne konnte östlich und nördlich der Agentur für Arbeit ein zweiter Abschnitt identifiziert werden, der flächenhaft mit TCE belastet war. Die Verteilung der 1,2DCA-Belastungen offenbarte ebenfalls eine zusammenhängende Kontamination im Bereich um GWMS TP5/97, die aus bisherigen GW-Messwerten nicht bekannt war. Im bekannten Schadenszentrum nördlich der Agentur für Arbeit wurde 1,2DCA nur vereinzelt nachgewiesen Eine flächenhafte, zusammenhängende Kontamination war für keinen Schadstoff darstellbar. Entlang der Rosskastanienallee zwischen den Schadenszentren (Scholtenstraße) konnten weder TCE noch cDCE noch 1,2DCA nachgewiesen werden, obwohl alle drei Substanzen in beiden Schadenszentren sowohl in der ersten als auch in der zweiten Beprobung gefunden wurden. Bei der zweiten Probenahmekampagne wichen lediglich zwei Bewertungen von der ersten ab (vgl. Anhang 1 – Tab. A6).

4.3.4. Hamburg

Im gesamten Untersuchungsgebiet wurde lediglich PCE in Baumkernen nachgewiesen. Die Verteilung der ermittelten PCE-Belastungen geht aus Abb. 36 hervor. Alle Bäume, in denen PCE gefunden wurde, bildeten einen schmalen und zusammenhängenden Strang entlang der Winsener Straße. In Richtung Süden konnte die Schadstofffahne nicht abgegrenzt werden, allerdings wurden hier die niedrigsten Belastungen ermittelt. Im Westen und Norden konnte die Fahne abgegrenzt werden. Im Osten war die Beprobungsdichte zu gering, um von einer Abgrenzung der Fahne sprechen zu können, auch wenn die Interpolation der Ergebnisse hier, wie auch im Süden, ein etwas anderes Bild vermittelt (vgl. Diskussion Kap. 5.3.4).

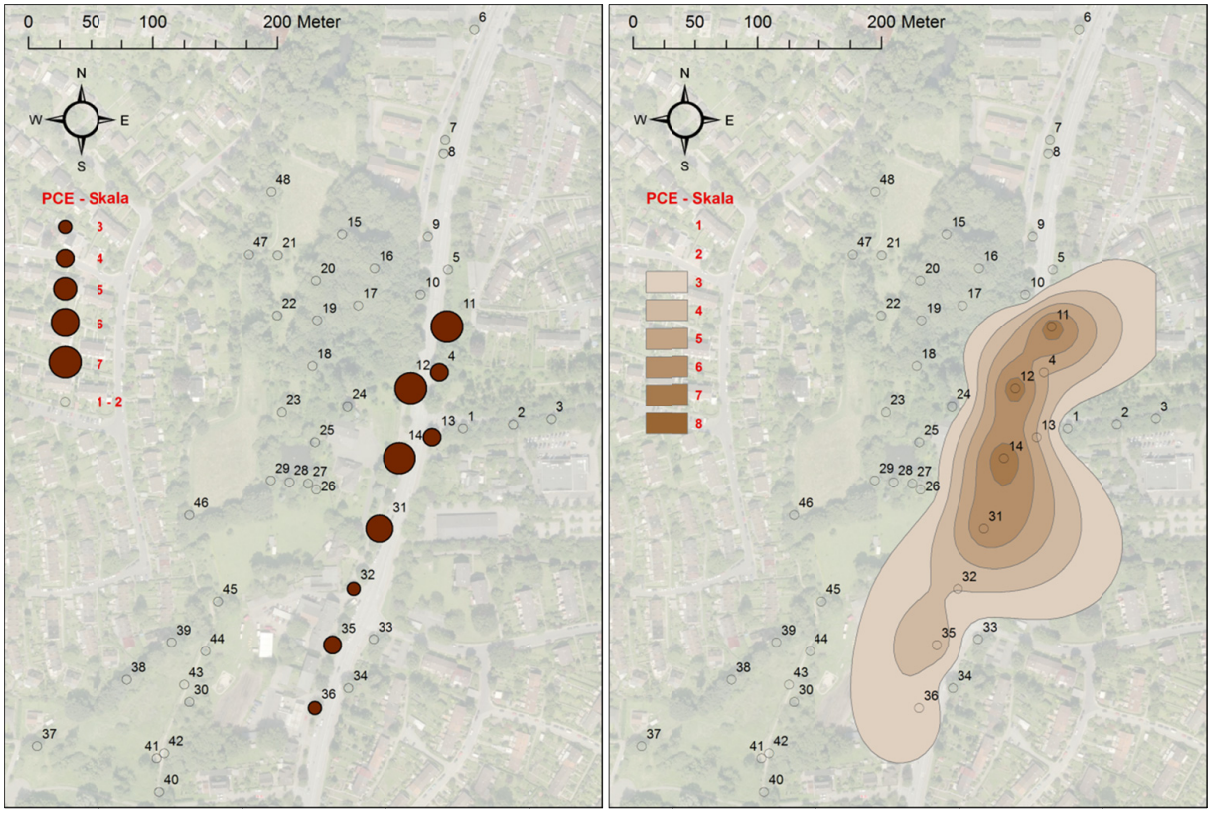

Abb. 36: Hamburg: Standortverteilung ermittelter PCE-Belastungen aus den Baumproben (links, Kreisumfang entspricht semiquantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten, s. Tab. 3 und resultierende Isolinien (rechts))

5. Diskussion

5.1. Analysenmethoden

Die Untersuchungen zur Charakterisierung der Empfindlichkeitsabnahme der Carboxen™/PDMS-Fasern zeigten ein inkonsistentes Bild. Die Ergebnisse für TCE sprechen für die Theorie, dass die thermische Umsetzung des Kohlenstoffs im Carboxen™ bei Anwesenheit von Sauerstoff zu einer Abnahme der Empfindlichkeit führt. Für cDCE konnte diese Theorie nur teilweise bestätigt werden. Zwar wird auch durch die Erhöhung des Sauerstoffanteils im Gasraum die Abnahme der Empfindlichkeit verstärkt, doch in einem geringeren Maße als bei TCE. Die Messungen mit Stickstoff passen hier nicht ins Bild. Mit Hilfe der veränderten Messbedingungen sollte der Schritt identifiziert werden, bei dem die Faser durch thermische Oxidation zerstört wird. Doch weder bei der Ausschaltung der Desorption im Injektor noch bei der in der Ausheizstation wurde die Faserempfindlichkeit geringer. Die Ergebnisse der Messreihen mit definierten Konzentrationen an cDCE und TCE zeigten, dass auch die Analyten selbst mit zunehmder Messanzahl zu einer Verschlechterung der Extraktionsleistung der Faser beitragen. Damit scheint auch die Belegung der Faser ein einflussreicher Faktor zu sein. Insgesamt führen die Ergebnisse zu keinem Ansatz, der zu einer nennenswerten Verlängerung der Nutzungsdauer bzw. einer Verringerung der Drift der Fasern beitragen könnte. Der Vorteil dieser Fasern liegt nicht in der Konstanz der Extraktionsleistung [BICCHI et al. 2007], sondern in der vergleichsweise hohen Empfindlichkeit.

Für eine quantitative HS-SPME-Analyse mit Carboxen™/PDMS-Fasern von TCE und cDCE ist eine Implementierung von Driftfaktoren gut geeignet, wenn die Driftfaktoren auf die Abnutzung der Faser (erster und letzter Standard) bezogen werden. Eine Messung von Kontrollstandards zwischen den Messreihen erübrigt sich damit. Da die Driftkorrektur in dieser Form lediglich auf zwei Messungen beruht, sollten jedoch mehrere Standards zu Beginn und zum Ende der Nutzung einer Faser oder einer Messreihe gemessen werden. Zudem sollten genügend Standards angesetzt werden, um Messreihen miteinander vergleichen zu können bei denen mehrere Fasern benötigt werden, da auch neue Fasern Empfindlichkeitsunterschiede aufweisen (vgl. Tab. 3). Die Unterschiede bei den Kalibrierungen können auch durch Verluste bei der Erstellung der Kalibrierstandards erklärt werden, die bei leichtflüchtigen Analyten grundsätzlich nicht auszuschließen sind. Die Überlappung der Zielkonzentrationen der Kalibrierstandards aus den Gebrauchsstandards war dahingehend jedoch eine gute Qualitätskontrolle. Lediglich bei der teilweise erfolgten Herstellung der Zwischenverdünnungen aus der Stammlösung könnten Verluste zu verzeichnen sein, die sich auf die Empfindlichkeit der Kalibrierfunktion auswirkt. Der Einsatz interner Standards zur Erfassung der Faserempfindlichkeit erschien bei der vorliegenden Anwendung aus diversen Gründen ungeeignet. Zum einen führt eine Zugabe im Feld zu einer Verzögerung bei dem Verschluss der Vials, zum anderen ist sie im Feld nicht ohne erheblichen Mehraufwand durchführbar. Eine nachträgliche Zugabe führt unweigerlich zu Verlusten der Analyten aus der Probe, da entweder das

Septum durchstochen (insbesondere bei den verwendeten PTFE/Silikon-Septen, vgl. Kap. 3.3.2) oder die Probe gar geöffnet werden muss.

Kalibrierungen über mehrere Größenordnungen bedürfen zur Validitätsprüfung einer sehr hohen Anzahl von Messungen. Muss, wie im vorliegenden Fall, über 4 Dekaden kalibriert werden, ergeben sich (nach DIN 38402-51 und DIN 32645) 39 Kalibrationspunkte, die zudem mehrfach gemessen werden sollten. Demnach wäre die Lebensdauer einer Faser bereits mit einer Kalibrierung erschöpft. Mit Messungen von Standards kann ein Bezug zwischen Kalibrierungen und Proben hergestellt werden, auch wenn mehrere Fasern zum Einsatz kommen.

Um die Konzentrationen in den Baumkernen abzuschätzen, wurde mit wässrigen Proben kalibriert. Der direkte Vergleich zwischen Konzentrationen in wässrigen Proben und den Baumkernen ist jedoch aus folgenden Gründen nicht zulässig:

- Zum einen gilt die Gasraumkonzentration, errechnet über die Henry-Konstanten bei 35 °C, lediglich für den Beginn der Extraktion mit HS-SPME. Im Gegensatz zu einer statischen Gasraumanalyse lässt sich somit keine Gasraumkonzentration als Grundlage für den Übertrag auf Baumkernproben angeben. Der Angabe einer Gasraumkonzentration fehlt zudem der praktische Bezug zu anderen Standortdaten. Mit dieser Angabe ließe sich lediglich ein Vergleich der Baumkernproben untereinander rechtfertigen. Dieser Vergleich ist aber bereits anhand der Peakflächen ohne zusätzliche Berechnungsschritte verlässlich möglich.

- Außerdem unterscheiden sich Baumkerne von wässrigen Lösungen bei der Nachlieferung der Analyten in den Gasraum, insbesondere für den sehr wahrscheinlichen Fall, dass sich das System nach 30 Minuten nicht im Gleichgewicht befindet. Aber selbst wenn das Gleichgewicht erreicht wäre, ließe sich das Zwei-Phasen-System Wasser/Gasraum mit dem Drei-Phasen-System Wasser/Gasraum/Baumkern nicht direkt vergleichen.

- Eine zu wässrigen Lösungen vergleichbare, auf den Wassergehalt bezogene Angabe würde durch am Holz sorbierte und in Zellen eingelagerte Anteile überschätzt.

- Auf das Trockengewicht bezogene Gehalte in Baumkernen rechtfertigen sich beim Vergleich mehrerer Bäume im Hinblick auf die unterschiedlichen Dichten der verschiedenen Hölzer nicht, da die Dichte milieubedingt mit großer Wahrscheinlichkeit einen untergeordneten Einfluss auf die ermittelten Gehalte hat.

Letzten Endes fehlt für die Angabe von Konzentrationen oder Gehalten von Baumkernproben grundsätzlich ein sinnvoller Bezug. Die Ergebnisse der Efeubeprobung verdeutlichen, dass sich die Bezugsproblematik noch verstärkt, wenn unterschiedliche Teile von Pflanzen beprobt und analysiert werden (s. Abb. 26). Eine gute Möglichkeit des Bezuges sind Konzentrationen, die sich auf das entnommene

Probenvolumen beziehen. Allerdings rechnet sich das Volumen heraus, wenn die Baumkernlänge immer gleich ist.

In der Arbeitshilfe zum Phytoscreening (vgl. Anhang 2 - DVD) wird für Baumkerne dennoch der Bezug auf das Trockengewicht empfohlen, da die Masse auch bei anderen Umweltmatrices (z. B. Boden) als Bezugsgröße vertraut ist. Auch im Boden können die Materialdichten stark variieren. Trotzdem werden hier die Gehalte bezogen auf die Masse zum Grenzwertvergleich herangezogen.

Die Ergebnisse zur Ermittlung des Gesamtgehaltes in Baumkernen mit Thermodesorption sind zwar vielversprechend, allerdings nur für TCE, dessen Gehalte bei der Thermodesorption deutlich höher ausfallen. Dagegen konnte der zweite Analyt cDCE mit Thermodesorption gar nicht nachgewiesen werden, weshalb der Verdacht nahe liegt, dass diese Methode einer hohen Störanfälligkeit unterliegt. Eine erhöhte Störanfälligkeit wird auch mit den höheren Variationskoeffizienten und den Ausreißern bestätigt. Analysenmethoden wie zum Beispiel Purge&Trap-Applikationen, die in der Lage sind, Baumkerne vollständig zu extrahieren, scheinen potentiell leistungsfähiger zu sein. Die Nachweisgrenze für ein Analysenverfahren von leichtflüchtigen Analyten in Baumkernen könnte durch solche Analysenmethode vermutlich erheblich verbessert werden.

HS-SPME scheint bei der Analyse von Baumkernen insbesondere für geringe Konzentrationen besser geeignet zu sein als die statische Gasraumanalyse. Die Empfindlichkeit im Vergleich zur statischen Gasraumanalyse steigt mit abnehmenden Konzentrationen und erreicht im Maximum den Faktor 5. Dieser Zusammenhang wirft die Frage auf, ob die Performance der Faser wirklich linear ist. Bei wässrigen Lösungen wurde ein Empfindlichkeitsfaktor von etwa 1,6 zugunsten von HS-SPME ermittelt. Generell konnte bei sämtlichen Kalibrierungen mit wässrigen Proben keine Verletzung der Linearität in den unteren Konzentrationsbereichen festgestellt werden. Die Vergleichsmessungen mit den Baumkernen bestätigten jedoch den vielfach gewonnenen Eindruck, dass SPME bei Baumkernen deutlich empfindlicher ist. Unter Umständen führten die geringen Mengen Methanol in den Standards zu Verdrängungseffekten an der Faser, wie bei Page et al. dokumentiert [PAGE und LACROIX 2000]. Aus diesem Grund wurden die Standards ursprünglich ohne Methanol angesetzt (s. Kap. 3.2). Endgültig klären ließ sich dieser Zusammenhang anhand der ermittelten Daten nicht. Ob Verdrängungseffekte durch andere Probenbestandteile eine Rolle bei der scheinbar erhöhten Empfindlichkeit in geringen Konzentrationsbereichen spielten, war ebenfalls nicht abschließend zu beurteilen.

Nach den vorliegenden Ergebnissen muss festgestellt werden, dass die Verwendung von HS-SPME fragwürdig erscheint. Der Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der statischen Gasraumanalyse stehen deutlich höhere Kosten und zusätzlicher Aufwand bei der Auswertung und Qualitätskontrolle entgegen. Methoden zur Bestimmung des Gesamtgehaltes in Baumkernen scheinen zielführender zu sein. Thermodesorptionsröhrchen könnten zudem auch im Feld zum Einsatz kommen und

so zu einer zerstörungsfreien Probenahmemethode am Baum beitragen. Damit wäre auch die Bezugsproblematik hinfällig.

5.2. Probenahmemethode

Die Schwankungen der Schadstoffmengen, die bei der Baumkernentnahme eines Baumes in gleicher Höhe um den Stamm herum gemessen wurden, waren deutlich größer als bei direkt nebeneinander platzierten Probenahmestellen (s. Tab. 5). Die erhobenen Werte deckten sich gut mit bisher veröffentlichen Angaben. Die in der Fachliteratur dokumentierten radialen Schwankungen werden allerdings unterschiedlich angegeben, sie liegen im Maximum bei etwa 90 % für TCE und cDCE [VROBLESKY, NIETCH et al. 1999] bzw. bei Faktor 5 zwischen niedrigster und höchster Belastung der radial verteilten Proben für TCE [SOREK, ATZMON et al. 2008] und PCE [SCHUMACHER, STRUCKHOFF et al. 2004]. Auch bei Birkenwasser zeigte sich eine radiale Richtungsabhängigkeit (s. Tab. 5), daher wird dieser Aspekt im Kap. 5.2.4 gesondert diskutiert.

5.2.1. Baumkerne

Als wesentlicher Einflussfaktor auf die Belastungen in den Baumkernen konnte das Wetter in Form verfügbaren Regenwassers ermittelt werden. Diese Abhängigkeit wurde zwar schon bei Vroblesky [VROBLESKY, CLINTON et al. 2004] anhand eines Bewässerungsversuchs verdeutlicht, lag jedoch mit einem Faktor von kleiner 2 sogar noch unter den Schwankungen für die radiale Richtungsabhängigkeit. Bei diesem Versuch zeigte sich zudem eine schnelle Reaktion auf die Bewässerung innerhalb eines Tages und zwar in allen beprobten Höhen am Baum bis zu 3,5 m über Geländeoberkante. Das Bewässerungswasser steht den Bäumen dabei unmittelbar zur Verfügung. Die längere Ansprechzeit der veränderten Wasserverfügbarkeit durch den Wetterumschwung lässt sich gut mit der Rückhaltefunktion des Bodens erklären. Der spätere Konzentrationsanstieg im Baum neben der Pfütze stützt diese Interpretation. Der dargestellte Wetterumschwung entspricht eher den üblichen Gegebenheiten im Vorfeld einer Probenahme. Ein Phytoscreening sollte von daher nach zwei bis drei Tagen Trockenwetter durchgeführt werden, um den Nachweis geringer GW-Konzentrationen zu ermöglichen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass bei extremer Trockenheit die Bäume ihre Stomata schließen und so den Haupttranspirationsstrom unterbrechen. Gleiches gilt für immergrüne Pflanzen bei extremer Kälte. In diesem Fall diffundieren die Substanzen nach und nach aus dem Stamm heraus in die Atmosphäre. Daher ist eine Probenahme lediglich in der vegetativ aktiven Zeit oder kurz danach sinnvoll. Dem steht entgegen, dass im Rahmen der Nachbeprobung am Standort Neuruppin bei leicht bewölktem Wetter vier Tage nach dem letzten Regenereignis kaum Abweichungen gegenüber dem Gesamtscreening bei lang anhaltender Trockenheit und Hitze festgestellt wurden. Wittlingerová et al. [WITTLINGEROVÁ, MACHÁCKOVÁ et al. In Bearbeitung] ermittelten die höchsten Gehalte im Herbst.

Leichtflüchtige Schadstoffe wie die LCKW diffundieren aus dem Baumstamm heraus [DAVIS, LUPHER et al. 1999; BURKEN und MA 2002; MA und BURKEN 2002;

STOTTMEISTER, WIESSNER et al. 2003] und führen in aller Regel dazu, dass die Konzentrationen in den Bohrkernen aus niedriger gelegenen Probenahmestellen am Stamm höhere Konzentrationen aufweisen [VROBLESKY, NIETCH et al. 1999; STOTTMEISTER, WIESSNER et al. 2003; SCHUMACHER, STRUCKHOFF et al. 2004]. Die Gradienten bei VROBLESKY [VROBLESKY, CLINTON et al. 2004] und SOREK ET AL. [SOREK, ATZMON et al. 2008] entsprechen dieser Vorstellung nicht. Auch die hier erhobenen Höhenprofile waren nicht eindeutig, selbst umgekehrte Gradienten wurden beobachtet. Gelangt durch einen Wetterwechsel geringer kontaminiertes Wasser in den Baum, werden in Abhängigkeit von der Retention der Inhaltsstoffe in höher gelegenen Probenahmestellen auch höhere Konzentrationen gemessen.

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit solcher Höhenprofile bietet die Überlagerung von Drehwuchs in Verbindung mit ausgeprägten radialen Richtungsabhängigkeiten innerhalb eines Baumes, wenn die Probenahme mit der Höhe aus einer Richtung erfolgt. Drehwuchs ist allerdings von außen an der Struktur der Rinde zu erkennen und kann daher als Erklärung für die hier ermittelten Gradienten ausgeschlossen werden. Wegen der einhergehenden Veränderung des Schadstoffspektrums mit zunehmender Höhe (s. Kap. 2.3.3) sollte daher so niedrig wie möglich am Stamm beprobt werden, um eine gute Übereinstimmung mit in Boden und Grundwasser bestimmten Belastungen zu erzielen.

MA & BURKEN [STOTTMEISTER, WIESSNER et al. 2003] gehen davon aus, dass Tiefenprofile in den Stamm hinein aufgrund der Diffusionsverluste im Stammesinneren höhere Konzentrationen aufweisen können. Die Schadstoffe gelangen jedoch auch durch Diffusion tiefer in den Baum. Dadurch kann sich unter Berücksichtigung der Wettereffekte die Konstellation ergeben, dass im Stammesinneren höhere Konzentrationen herrschen als in den aktiveren Leitbahnen dicht am sekundären Dickenwachstum, wenn dort aktuell geringer kontaminiertes Wasser aufsteigt. Eigene Untersuchungen zeigten keine einheitlichen Tiefenprofile. Der äußere Xylembereich bildet daher den aktuelleren Bezug zur Untergrundsituation ab, unterliegt aber auch höheren, tageszeitlichen und wetterbedingten Schwankungen. Je nach Stoffeigenschaften puffern längere Baumkerne diese Schwankungen durch langsame Diffusionseffekte ab oder überlagern langfristig die aktuelle Situation durch Akkumulation. Die wasserführende Schicht als Teil des Xylems ist bei verschiedenen Baumarten sehr unterschiedlich ausgeprägt (s. Kap. 2.3.1). Das sollte bei der Planung eines Phytoscreening mit unterschiedlichen Baumarten berücksichtigt werden. Wird jedoch die Bohrkernlänge mit dem Ziel, nur die äußeren Leitbahnen bei der Beprobung zu erfassen, entsprechend reduziert, verringert sich auch die Empfindlichkeit des Verfahrens.

5.2.2. Birkenwasser

Birkenwasser wird durch Wurzeldruck nach oben transportiert. Die Inhaltsstoffe unterliegen aber weitgehend den gleichen Einflussfaktoren wie im Transpirationsstrom. Wie gezeigt werden konnte, stellt die Birkenwasserbeprobung ein geeignetes Mittel zur Charakterisierung der Schadstoffverteilung im Untergrund dar. Das Verfahren ist

jedoch lediglich in einem sehr engen Zeitfenster des Frühjahres nutzbar. Die Entnahmestellen können zudem nicht für mehrere Jahre genutzt werden, da der Baum auf derartige Verletzungen reagiert, in dem er verschiedene Reaktions- bzw. Barrierezonen um die Entnahmestelle ausbildet [SHIGO 1985] und somit diesen Bereich abschottet. Die Probenahmeports versiegten zum Teil schon binnen weniger Tage, so dass diese nicht einmal für die rund vier Wochen Zeit der Austriebphase nutzbar waren. Der Fluss hängt allerdings auch vom Wetter ab. Aus zwischenzeitlich bereits versiegten Probenahmestellen konnte bisweilen Tage später wieder Birkenwasser gewonnen werden.

Zur Aufklärung der Prozesse im Baum, die zu Veränderungen im Schadstoffspektrum beitragen (s. Kap. 2.3.3), dürfte die Birkenwasserbeprobung indes eine sehr nützliche Methode darstellen, da sich die Einflüsse auf die Baumkernprobenahme in aller Regel durch veränderte Bedingungen im Saftstrom erklären lassen.

5.2.3. Vergleich Baumkerne und Birkenwasser

Die unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber cDCE und TCE von Birkenwasserproben und Baumkernen an der gleichen Stelle des Baumes verdeutlichen die Problematik der richtigen Bezugsgröße bei den Baumkernen. Bei Birkenwasser erscheint eine Angabe einer Konzentration bezogen auf das Probenahmevolumen grundsätzlich sinnvoll.

Die Sorption am Holz spielt je nach Stoffeigenschaften und Holzart offensichtlich eine wesentliche Rolle. Offen bleibt, ob die unterschiedliche Empfindlichkeit auf der Analysenmethode beruht oder durch Prozesse im Baum bestimmt wird. Kalibrierreihen mit allen Holzarten, die im Rahmen eines Phytoscreening beprobt werden [LARSEN, BURKEN et al. 2008], werden daher grundsätzlich als sinnvoll erachtet, dürften aber mit wachsender Zahl unterschiedlicher Holzarten sehr aufwändig werden. Zudem werden in den Bäumen die Analyte im Unterschied zur reiner Sorption an totem Holz auch aktiv in die Strukturen eingelagert [NEWMAN, STRAND et al. 1997].

Hinsichtlich der Korrelation zu den Grundwasserkonzentrationen ist die Birkenwasserbeprobung unter Umständen besser geeignet als die Baumkernmethode. Ein Methodenvergleich könnte hier Aufschluss geben. Die gemessenen Konzentrationen im Birkenwasser liegen jedoch deutlich unter denen, die im Grundwasser im Bereich des Schadenszentrums gemessen werden. Dies ist angesichts der Quellenarchitektur vieler mit Phase verunreinigter LCKW-Schadensherde auch nachvollziehbar. Auch wenn hier kein systematischer Abgleich erfolgte, kann mit den vorliegenden Daten festgestellt werden, dass die originären GW-Konzentrationen nicht in den Bäumen wiederzufinden sind.

5.2.4. Radiale horizontale Richtungsabhängigkeit

Die Netzdiagramme aus den Abb. 19 und Abb. 24 verdeutlichen, dass die radialen Schwankungen nicht auf statistischen Fehlern beruhen. Vielmehr bildet sich ein in eine Richtung ausgeprägter Bereich mit höheren Konzentrationen aus, so dass sich relativ gleichförmige Strukturen abzeichnen. Bei statistischen Fehlern ergäben sich dagegen deutlich diffusere Formen. Auch die sehr ähnlichen mittleren Variationskoeffizienten bei der Beprobung des Birkenwassers aus gegenüberliegenden Probenahmestellen und aus den acht Richtungen sprechen gegen statistische Fehler (s. Tab. 5). Damit kann, wenn auch vielen Einflussfaktoren unterlegen, von einer systematischen radialen Richtungsabhängigkeit ausgegangen werden.

Die Abb. 19 verdeutlicht anhand der dargestellten Untersuchungen aus 2007 den naheliegenden Ansatz, dass die Position gegenüber dem Schadenszentrum maßgeblich sein könnte. Alle 2007 radial beprobten Bäume zeigten die höchsten Konzentrationen aus den dem Schadenszentrum zugewandten Baumkernen. Auch die in Abb. 34 dargestellten Ergebnisse des Phytoscreening in Krampnitz sprechen für eine Abhängigkeit der Anstromrichtung kontaminierten Grundwassers. Die Korrelation zu den DP-Grundwasserkonzentrationen war für diejenigen Datenpaare erheblich besser, bei denen die Beprobungsrichtung am Baum mit der Richtung übereinstimmte, in der der DP-Ansatzpunkt lag. Die Birkenwasserproben aus dem Frühjahr 2008 bestätigten diese Beobachtung nicht (vgl. Abb. 19 rechts mit Abb. 24). Aus Tree01 wurden sowohl 2007 Baumkerne entnommen als auch 2008 Birkenwasserproben gewonnen. Für TCE war eine deutliche Verschiebung des Belastungsmaximums von südwestlicher Richtung (entsprechend der Lage zum Schadenszentrum) nach Norden zu erkennen (vgl. Abb. 19 rechts mit Abb. 24). Beide Probenahmekampagnen konnten und wurden auf gleicher Höhe am Baum durchgeführt, da die Baumkerne 2007 nicht exakt aus den vier Himmelsrichtungen genommen wurden. Der Einfluss von Drehwuchs auf die unterschiedlichen Belastungsverteilungen kann damit ausgeschlossen werden.

Auch die anderen beprobten Birken auf der Liegenschaft standen weitgehend unbeeinflusst von anderen Bäumen und wiesen äußerlich keinerlei Anzeichen von Drehwuchs auf. Letzteres Kriterium galt auch für die anderen Bäume aus der vertiefenden Radialbeprobung im Sommer 2008. Im Feuchtgebiet wurden dabei ausschließlich Weiden beprobt. Zwar ist bekannt, dass Weiden Drehwuchs aufweisen können, dennoch war zu erwarten, dass bei Probenahmen auf gleicher Höhe am Baum zumindest bei gleich großen bzw. alten Bäumen ein einheitlicheres Bild entstehen dürfte, auch wenn dieses unter Umständen nicht die Anstromrichtung wiederspiegelt. Anhand der RCD-Vektoren ließ sich keine Abhängigkeit zur Lage des Schadenszentrums feststellen. Die Winkelabweichungen (s. Tab. 6) waren zwar in Schadensrichtung am geringsten, die Unterschiede jedoch klein.

Eine Einzeluntersuchung mit Birkenwasserproben am Tree05 ließ darauf schließen, dass sich die radialen Konzentrationsunterschiede mit zunehmender Probenahme-

höhe am Baum angleichen. Diese Beobachtung wurde auch schon bei VROBLESKY [VROBLESKY, CLINTON et al. 2004] diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass, obwohl nicht statistische Fehler, sondern offenbar systematische Abhängigkeiten vorliegen, mit der bisherigen Datendichte eine Charakterisierung der radialen Richtungsabhängigkeit nicht möglich ist. Aufgrund der Streuung der RCD-Vektoren und der Unterschiede zwischen den Messkampagnen 2007 und 2008 ist vielmehr davon auszugehen, dass die Radialprofile zeitlich variabel sind, als das die Unterschiede aus der Probenahmemethode resultieren. Zeitreihen mit gleicher Methode könnten darüber Aufschluss geben.

Die Ergebnisse der Birkenwasserbeprobung zeigen, dass der Transport des Baumwassers eine wesentliche Rolle spielt. Für radiale Unterschiede des Saftstromes wird die Exposition gegenüber der Sonne und heterogene Boden- und Wurzelstrukturen angeführt [SOREK, ATZMON et al. 2008; VROBLESKY 2008]. Kontaminierte Standorte sind häufig anthropogen beeinflusst, so dass Oberflächenversiegelungen oder Wurzelkappungen zu heterogenen Saftströmen beitragen können. Andererseits ist auch die individuelle Struktur eines jeden Baumes bedeutsam [MERCER und COHEN 1990]. Die Zusammenhänge sind jedoch zu komplex, als dass sich daraus verwertbare Vorgaben für die Planung eines Phytoscreenings ableiten ließen.

Probenahmen aus mehreren Richtungen erhöhen die Wahrscheinlichkeit, den Bereich zu erfassen, an dem erhöhte Konzentrationen zu finden sind. In diesem Fall stellt sich die Frage nach der Bewertung des Baumes. Üblich ist deren Mittelung. Damit wird jedoch die Korrelation zu den Belastungen im Grundwasser und Boden verfälscht. Angesichts der vielen Einflussfaktoren, die zu einer Abnahme von Konzentrationen leichtflüchtiger Substanzen führen, wird als verlässlicher eingeschätzt, den Maximalwert eines Baumes als Bewertungsgrundlage heran zu ziehen. Um diesen gegen zufällige Fehler abzusichern, sind wiederum Doppelproben angemessen. Für ein Phytoscreening gilt aber zur Minimierung von Kosten und Verletzungen am Baum das Probenaufkommen so gering wie möglich zu halten. Zwar sprechen keine Anzeichen für nachhaltige Vitalitätsverluste bei den beprobten Bäumen [WEBER und MATTHECK 2006], dennoch unterliegt eine solche Verletzung des Baumes in Deutschland der behördlichen Genehmigung. Diese wird oft nur mit einer begrenzten Anzahl von Eingriffen erteilt. Wie auch gezeigt werden konnte, ist der vermehrte Aufwand für radial verteilte Proben im Falle einer semiquantitativen Bewertung der Ergebnisse nicht nötig (s. Abb. 21). Nachteilig wirkt sich die Reduzierung auf lediglich eine Probenahmestelle für Bäume aus, deren Belastungen im Bereich der Nachweisgrenze liegen. Die eingesparten Ressourcen können jedoch besser in die Beprobung weiterer Bäume zur Verdichtung des Messrasters investiert werden. Beprobungen aus einer festgelegten Richtung, wie z. B. der Sonnenseite [SOREK, ATZMON et al. 2008] eines Baumes rechtfertigen sich anhand der vorgestellten Ergebnisse nicht. An einigen Standorten, z. B. auf Privatgrundstücken, öffentlichen Straßen oder in Parks, kann die Wahl der Probenahmestelle zudem von ästhetischen Gründen beeinflusst werden.

5.2.5. Schilf, Sträucher und andere Pflanzenteile von Bäumen

Bei der Probenahme anderer Pflanzenteile von Bäumen sind Einschränkungen zu berücksichtigen. Wie schon durch Gopalakrishnan et al. [GOPALAKRISHNAN, NEGRI et al. 2007] dargestellt, ist deren Empfindlichkeit geringer und die Störanfälligkeit gegenüber adsorbierten Schadstoffanteilen aus der Luft größer. Die Ergebnisse der Efeubeprobung in Potsdam stützten diese Aussagen. Zwar waren, wie zu erwarten, die LCKW-Belastungen im Stamm am höchsten und nahmen in den Blättern ab. Der Nachweis von LCKW „in“ den Früchten war jedoch ungewöhnlich. Die Efeufrüchte wurden weder zerschnitten noch anderweitig zerkleinert. Bislang konnten weder in eigenen Untersuchungen noch anhand Befunden in der Fachliteratur LCKW in Früchten nachgewiesen werden, auch wenn Stamm oder Stiel belastet waren [CHARD, DOUCETTE et al. 2006; DOUCETTE, CHARD et al. 2007]. Die hohe Belastung an PCE, mit dem höchsten Sorptionskoeffizienten aller Chlorethene (s. Tab. 1), sowie die anteilige Verteilung von Benzol, Toluol und Ethylbenzol sprachen eher für oberflächensorbierte Stoffanteile aus der Umgebungsluft.

Die Prozesse, die zu Veränderungen im Schadstoffspektrum führen, sind ein weiterer Aspekt, den es zu berücksichtigen gilt, wenn auf andere Pflanzenteile ausgewichen werden muss. Je nach Fragestellung der Untersuchungen kann jedoch eine Beprobung von z. B. Ästen ausreichen, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen.

Dass bei Haseln und anderen Sträuchern keine Schadstoffe gefunden wurden, lässt nicht den Schluss zu, diese seien für eine derartige Beprobung nicht geeignet. Wie dargestellt, gliederten sich die Ergebnisse gut in die Standortdaten ein. Die starke Abhängigkeit aller Einflüsse vom Saftstrom in den Bäumen lassen vermuten, dass viele Pflanzen zum LCKW-Nachweis geeignet sind. Zu berücksichtigen ist dabei, dass mit geringerem Stamm- bzw. Stiel-Durchmesser auch die Diffusionsverluste der Schadstoffe ansteigen [SCHUMACHER, STRUCKHOFF et al. 2004]. Diffusionsverluste können dabei auch schon aus den Wurzeln in die Bodenluft stattfinden [STRUCKHOFF, BURKEN et al. 2005]. Im Gegenzug kann auch eine Aufnahme der Schadstoffe über die Bodenluft erfolgen, weshalb die Durchwurzelungstiefe nicht obligatorisch beschränkend sein muss [SCHUMACHER, STRUCKHOFF et al. 2004; STRUCKHOFF, BURKEN et al. 2005]. Hinzu kommt die individuelle Physiologie der Pflanzen. So ergänzen die Ergebnisse der Schilfproben mit geringen Stieldurchmessern die Baumproben im Rahmen der semiquantitativen Bewertung, trotz gänzlich unterschiedlicher Physiologie, ausgesprochen gut. Ein ausgeprägtes Sorptionsvermögen von Schilf könnte ein Erklärungsansatz dafür sein.

5.3. Standorterkundungen

In den folgenden Kapiteln werden die Aspekte diskutiert, die Einfluss auf die Baumkernmethode nehmen. Für Fragestellungen zur Bewertung des Gefährdungspotentials der untersuchten Standorte wird auf die entsprechenden Berichte auf der DVD (Anhang 2) verwiesen.

5.3.1. Bernau, Jüterbog und Krampnitz 2004

Die Ergebnisse der Standortbeprobungen in Bernau, Jüterbog und Krampnitz aus dem Jahre 2004 lieferten eine gute Grundlage für die Entwicklung der Analysenmethode. Die Eignung von SPME mit Carboxen^{TM}/PDMS-Fasern einerseits und die Nutzung von Baumproben anderseits konnte für die Analyse diverser LCKW bestätigt werden. Bei der Probenahme war festzustellen, dass der Bereich des Phloems von dem des Xylems nicht bei allen Bäumen problemlos getrennt werden konnte, wie bei Pappeln und Weiden im Rahmen der Vorversuche. Folge sind Verzögerungen bei der Probenahme, verbunden mit erheblichen Ausgasungsverlusten, wie spätere Untersuchungen bestätigten. Zur Vermeidung großflächiger Verletzungen an den Bäumen und zur Gewinnung gleichförmiger Proben wurde die Probenahme auf die Baumkernmethode umgestellt. Die unterschiedlichen Ergebnisse bei der getrennten Untersuchung von Xylem und Phloem bestätigten den Ansatz, den nicht am aufsteigenden Saftstrom beteiligten Bereich des Baumes zu verwerfen.

Die Untersuchungen zeigten auch, dass durch die Pflanzenproben abgestufte Schadensbilder dargestellt werden können, die mit anderen Erkundungsverfahren gut korrelieren. Dazu zählen ausdrücklich auch die Schilfproben, die sich gut in das Gesamtbild eingliederten. Zudem konnten mit den Pflanzenproben Veränderungen im Schadstoffspektrum, z. B. durch mikrobielle Abbauprozesse, dokumentiert werden.

Für die Bearbeitung der Standorte waren die Ergebnisse aus unterschiedlichen Gesichtspunkten hilfreich. Tatsächlich konnten in Krampnitz und Jüterbog neue Ausrichtungen der jeweiligen Fahnen festgestellt werden, die durch nachfolgende GW-Untersuchungen bestätigt wurden. In Jüterbog mündeten die Erkenntnisse der Pflanzenkartierung in eine konkrete Untersuchungsanordnung seitens der Ordnungsbehörde zur Eingrenzung der Fahne. In Bernau wurden anhand der Ergebnisse die Ansatzpunkte für die nachfolgenden Untersuchungen geplant und so die finanziellen Ressourcen besser ausgeschöpft. Diese Aspekte förderten folgerichtig das Interesse an der Methode und führten schließlich zur Förderung durch das BMBF.

5.3.2. Krampnitz

Die durchgeführten Untersuchungen bekräftigten die Eignung der Baumkernmethode zur Charakterisierung des Gesamtstandorts hinsichtlich einer Untergrundbelastung mit TCE, cDCE und tDCE. Die Ergebnisse stimmten gut mit der DP-basierten GW-Untersuchung überein. So erfolgte eine übereinstimmende Identifizierung neuer Schadensbereiche im Nordosten und nordöstlich der Liegenschaft sowie im Südwesten des Standortes.

Für andere Schadstoffe schien als Resultat dieses Phytoscreenings die Methode zur Bestimmung von Kontaminationen in Baumkernen aufgrund hoher Hintergrundbelastungen offensichtlich nicht oder nur bedingt geeignet zu sein (BTEX, Chlormethane, PCE). Zumindest für PCE konnte die Eignung aber am Standort Neuruppin (vgl. Kap. 4.3.3) später eindeutig dargestellt werden. Das Phytoscreening in Krampnitz war, neben einzelnen Messungen zur Optimierung der Analysenmethode, die einzige Anwendung, bei der die GC-MS-Messung im SIM-Modus erfolgte. Gerade bei schwerer siedenden Schadstoffen wurde ein erhöhtes Maß an scheinbaren Hintergrundbelastungen festgestellt, die in keinem Fall durch die DP-Untersuchungen bestätigt werden konnten. Andererseits wurde auch am Standort Bernau PCE in vielen Baumproben gegenüber den GW-Werten scheinbar überverhältnismäßig gemessen. Ob es sich um akkumulierte Schadstoffe oder um Artefakte aus der Messung handelt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden trotz Empfindlichkeitseinbußen im SCAN-Modus durchgeführt.

Für die Substanzengruppen der bromierten Methane, Chlorethane, Chlorpropane, Chlorpropene und Chlorbenzole reichte die im Rahmen der Erkundungen erhobene Datendichte für eine Einschätzung der Eignung nicht aus.

5.3.3. Neuruppin

Die methodischen Erkenntnisse aus dem Phytoscreening in Neuruppin lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Zum VC-Nachweis scheint die Baumkernmethode nicht geeignet zu sein. Allerdings lagen die VC-Konzentrationen im GW i. d. R. weit unter 100 µg/L. An einem Hausbrunnen wurden 244µg/L gemessen, der sich allerdings über 30 Meter entfernt vom nächstgelegenen, beprobten Baum befand. Der Nachweis von 1,2DCA ist hingegen mit Baumkernen möglich.

Die zweite Beprobung zur Beurteilung des Wettereinflusses erbrachte keine substantielle Erkenntnis. Im Wesentlichen konnten die Ergebnisse der ersten Probenahmekampagne bestätigt werden. Die Befürchtung, dass bei anhaltenden trockenen und heißen Wetterverhältnissen niedrigere Belastungen gemessen werden, konnte damit nicht bestätigt werden.

Die parallel laufenden Untersuchungen seitens des UFZ erfolgten an diesem Standort autark, so dass sich die Auswahl der Bäume nicht an existierenden GWMS orientierte und nachfolgende Sondierungen nicht an den bereits beprobten Bäumen. Zudem wurde ein Großteil der GW-Messungen im Teufenbereich von 7 bis 8 Metern durchgeführt. Die beprobten Bäume wiesen sowohl im Stammumfang als auch in der Art z. T. große Unterschiede auf, folglich waren sehr unterschiedliche Durchwurzelungstiefen anzunehmen. Der am weitesten westlich gelegene Nachweis von Schadstoffen am Baum 21 bestätigte diesen Ansatz, da dieser Baum im Garten eines Privatgrundstückes in einer morphologischen Tieflage positioniert war. Dazu kamen standortspezifische Aspekte, die einen Abgleich der Methoden zusätzlich erschwerten. So waren im Untersuchungsgebiet keine historisch belegten Schad-

stoffeintragsstellen bekannt. Möglicherweise hat in der Vergangenheit eine Vielzahl von kleineren Einträgen, z. B. durch das Waschen von Panzern mit TCE, stattgefunden. Anderseits fehlten Kenntnisse über GW-Entnahmen mit möglichen Auswirkungen einer Fahnenverschleppung. Dieses betraf zum einen langfristige Baumaßnahmen am Freizeitzentrum und der heutigen Agentur für Arbeit, zum anderen auch unregelmäßige Entnahmen aus diversen, z. T. unangemeldet abgeteuften Privatbrunnen. Derartige Entnahmen beeinflussen maßgeblich Abflussrichtungen und Verweilzeiten im GWL und können zu Vermischungen von kontaminierten mit nicht kontaminierten Wässern führen. Daraus ergab sich in Unkenntnis des tatsächlichen Kontaminationsursprungs das eher untypische, ausgesprochen heterogene Schadensbild. Zwar wurden zwei Schadenszentren sowohl anhand der Baumkerne als auch anhand der nachfolgenden GW-Untersuchungen bestätigt, der Vergleich der einzelnen Ansatzpunkte fiel jedoch deutlich inhomogener aus als am Standort Krampnitz.

Mit den GW-Untersuchungen konnten zwischen den beiden Schadenszentren geringer Konzentrationen ermittelt werden. Mit den Baumkernen wurden hingegen entlang der Rosskastanienallee (Scholtenstraße) keine Schadstoffe nachgewiesen, obwohl sie die Verbindungslinie zwischen den beiden Schadenszentren darstellte. Da im südöstlichen Bereich in der Allee jedoch auch Schadstoffe gefunden wurden, die auf einen eigenständigen Eintragsherd hinwiesen, steht die generelle Eignung von Rosskastanien außer Frage. Dass an ihnen die Baumkernmethode unempfindlich ist, ist jedoch denkbar. Gründe hierfür könnten ausprägte rhizosphärische Abbauprozesse oder verstärkte baumspezifische Ausgasungen sein. Andererseits sind Rosskastanien für ihre geringe Durchwurzelungstiefe bekannt. Die Bäume in der Allee waren zwar mit Baumumfängen von 195 cm bis 300 cm sehr groß, die Lage der Kontamination jedoch auch vergleichsweise tief.

5.3.4. Hamburg

Die hohen PCE-Konzentrationen im mittleren Fahnenabschnitt konnten mit den Pflanzenbeprobungen bestätigt werden, allerdings traten die hohen Belastungen in den Bäumen etwas nördlich verlagert auf. Dass lediglich PCE nachgewiesen wurde, schien zunächst nicht plausibel. Die in Abb. 14 dargestellten Ergebnisse der GW-Beprobung vom Oktober 2009 zeigten jedoch, dass im gesamten Untersuchungsgebiet die Konzentrationen für die Einzelsubstanzen i. d. R. deutlich unter 10 µg/L, also in vielen Fällen unter der Bestimmungsgrenze für Chlorethene, lagen. Lediglich die beiden zentral gelegenen Grundwassermessstellen wiesen etwas höhere cDCE- und TCE-Konzentrationen auf.

Witterungsbedingte Empfindlichkeitsverluste der Probenahmemethode bei diesen extremen Temperaturen sind trotz der Ergebnisse der Nachbeprobung in Neuruppin nicht auszuschließen. Im Normalfall ist das Verfahren jedoch bei Trockenwetter empfindlicher, da keine Regenwasserverdünnung auftritt.

Der ausschließliche PCE-Nachweis könnte möglicherweise auch damit erklärt werden, dass im Wurzelraum der Bäume verstärkter mikrobieller Abbau stattfand, in dessen Folge dort in geringen Konzentrationen vorliegendes TCE und cDCE vollständig abgebaut wurde, bevor diese Komponenten in die Pflanze gelangen konnten.

Wie beschrieben, ließ sich die Schadstofffahne im Süden nicht abgrenzen. Zu vermuten war zudem ein zusammenhängender Strang entlang der Winsener Straße bis in das süd-südwestlich gelegene Schadenszentrum, der sich hier verjüngte und ausschließlich auf die westliche Allee an der Winsener Straße beschränkt war. Die Schilf- bzw. Zweig- und Sprossbeprobungen etwa 100 m westlich dieses Bereiches zeigten keine Kontamination. Auf Grund diverser Unwägbarkeiten wie Durchwurzelungstiefe oder generelle Eignung der Pflanzen ließ sich aber nicht ausschließen, dass hier eine breitere Fahne vorliegen könnte.

Baum 4 (s. Abb. 36) mit nur geringen Belastungen lag sehr nah bei den Bäumen 11, 12 und 14 mit hohen Belastungen, stand jedoch erhöht, so dass sein Wurzelraum nicht so tief in den Boden eingedrungen sein wird, wie an den benachbarten Bäumen. Dieser Zusammenhang könnte der Grund für die an diesem Baum vergleichsweise geringe Belastung sein.

Die Interpolation von Belastungen im Krigin-Modus im Untergrund ist eine weit verbreitete Darstellungsform in der Altlastenbearbeitung. Anhand der PCE-Fahne in Abb. 36 wird jedoch deutlich, dass diese Darstellungsform detaillierte Begebenheiten stark verfälschen kann. Bei der Fahnenabgrenzung in Krampnitz konnte mit dieser Methode der Einfluss der Oberflächengewässer nur unzureichend berücksichtigt werden. Die GW-Messergebnisse durch das UFZ lagen zunächst in ähnlicher Form vor und wurden aus den gleichen Gründen auf die in Abb. 12 dargestellte Form umgestellt. Daher wurden die Baumkernergebnisse in der Regel mit Balken dargestellt.

6. Fazit und Ausblick

Mit der Formulierung einer Arbeitshilfe zum Thema Phytoscreening wurde ein wesentliches Ziel der Promotion erreicht. Das Interesse an der Baumkernmethode im Nachgang zur Präsentation der Arbeitshilfe ist aktuell spürbar. Sie wird nicht alle Kritiker von der Methode überzeugen, gibt aber den beteiligten Akteuren eine im Konsens gefundene, erste fachliche Grundlage. Von der ausgehend wird das Phytoscreening sowohl von behördlicher als auch von planerischer Seite vermehrt gefordert bzw. gefördert werden. Liegen ausreichend Anwendungsbeispiele vor, werden für alle Seiten auch Grenzen und Möglichkeiten der Methode deutlicher. Mit dem so definierten Erwartungshorizont wird nach Einschätzung des Autors das Phytoscreening mit der Baumkernmethode ihren Platz in der Altlastenerkundung und -überwachung einnehmen.

Die Analysenmethode mit HS-SPME hat sich im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen bewährt. Mit Blick auf die formulierten Ziele wird aber eingeschätzt, dass SPME mit Carboxen^{TM}/PDMS-Fasern in der Praxis zukünftig weniger relevant sein dürfte. Die Verbesserung der Nachweisgrenze mit Faktoren unter 2 steht in keinem Verhältnis zum erhöhten Mehraufwand für die Driftkorrektur. Zudem sind die Kosten durch die anteiligen Kosten der Fasern deutlich höher als bei der statischen Gasraumanalyse. Aussichtsreicher sind hingegen Analysenmethoden, die eine vollständige Extraktion der Analyte aus den Baumkernen ermöglichen und so zu einer deutlichen Verbesserung der Nachweisgrenze beitragen dürften. Mit der Thermodesorption sind zudem Applikationen denkbar, die eine zerstörungsfreie Probenahme am Baum ermöglichen.

Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren bei der Aufnahme, der Verlagerung und dem Verhalten von LCKW und damit auf die gemessenen Belastungen, ist lediglich eine semiquantitative Bewertung der Ergebnisse eines Phytoscreenings mit Baumkernen sinnvoll. Diese führte jedoch an allen Standorten zu schlüssigen Schadensbildern, die sich mit denen anderer Verfahren weitestgehend decken, wenn auch die Korrelation einzelner Probenahmestellen bisweilen nicht hinreichend gut übereinstimmten. Einzelwerte sind selbst unter Berücksichtigung der in der Arbeitshilfe zusammengestellten Vorgaben nur in einer vergleichsweise großen Schwankungsbreite reproduzierbar, sind aber von nachgeordneter Bedeutung. Die räumliche Verteilung der Schadstoffe leitet sich aus dem Verhältnis der Einzelwerte zueinander ab. Bei zukünftigen Anwendungen sollten diese Einschränkungen berücksichtigt werden.

Wesentlicher Einflussfaktor, den es bei der Probenahme zu berücksichtigen gilt, ist das Wetter in Form der Verfügbarkeit von Regenwasser. Wetterumschwünge beeinflussen die Ergebnisse derart stark, dass selbst semiquanitative Bewertungen sehr unterschiedlich ausfallen können. Ferner sollten die Rahmenbedingungen der Probenahme so weit wie möglich vereinheitlicht werden, um die Proben vergleichen zu können. Dies betrifft zum Beispiel Festlegungen zur Baumkernlänge, zu tolerierbaren Wetterverhältnissen, zum Zeitraum zwischen Probenahme Verarbeitung der Proben oder der Auswahl einer bestimmten Baumart.

Aus den vertiefenden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Anstromrichtung von kontaminiertem Grundwasser auf die systematischen, radialen Richtungsabhängigkeiten der Belastungen geht hervor, dass bei Anwendung einer semiquantitativen Bewertung im Rahmen eines Phytoscreenings die Probenahme lediglich auf eine Richtung begrenzt werden kann. Der überwiegende Anteil der Ergebnisse spricht gegen eine Abhängigkeit gegenüber dem Anstrom kontaminierten Grundwassers. Aus planerischer Sicht sollte im Einzelfall dieser Aspekt dennoch nicht unbeachtet bleiben. Bei einer vereinheitlichten Probenahme könnte der Einfluss unter Umständen stärker ins Gewicht fallen als hier darstellbar ist. Außerdem ist eine Probenahme aus einer anderen festgelegten Probenahmerichtung mit den vorliegenden Ergebnissen ebenfalls nicht zielführend.

Aus Sicht der Bewertung der Untersuchungsstandorte haben die Ergebnisse der Erkundungen mit Pflanzenproben weitestgehend die in sie gehegten Erwartungen erfüllt. Einzige Ausnahme bildet der Standort Hamburg, an dem nur PCE nachgewiesen werden konnte. Nachfolgende Untersuchungen stehen allerdings noch aus, so dass sich die Pflanzenuntersuchungen auch hier gegebenenfalls besser mit dann aktuelleren Erkundungsergebnissen decken als mit den bisher vorliegenden Daten aus 2009.

7. Zusammenfassung

Ziel der Promotion war, die Methode der Pflanzenbeprobungen zur Erkundung und zum Monitoring mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) kontaminierter Standorte für die Praxis nutzbar zu machen. Dafür wurde eine leistungsfähige Analysenmethode entwickelt und die Probenahmemethode mit Baumkernen validiert.

Für die Entwicklung der Analysenmethode wurden zunächst Standards ohne Zugabe von Methanol hergestellt. Ab Sommer 2007 wurden die Standards sowie sämtliche Zwischenverdünnungen aus methanolischen Stammlösungen in Kapillarfläschchen hergestellt.

Um die Extraktionstemperatur, die Extraktionszeit und die Thermostatisierungszeit der HS-SPME-Analysenmethode mit Carboxen^{TM}/PDMS-Fasern zu ermitteln, wurden mit wässrigen Standards Temperatur- und Zeitreihen unter ansonsten gleichbleibenden Parametern mit cDCE und TCE durchgeführt. Im Allgemeinen verhielten sich cDCE und TCE bezüglich der Messparameter ähnlich. Deshalb konnten für diese beiden Analyten bestmögliche Messbedingungen eingestellt werden. Mit diesen Extraktionsbedingungen wurden anschließend alle HS-SPME-Untersuchungen durchgeführt. Um Möglichkeiten zur Verringerung der Empfindlichkeitsabnahme im Zuge des Analysevorgangs abzuleiten, wurden reine Gase und Standards unterschiedlicher Konzentrationen gemessen. Außerdem wurden einzelne Analysenschritte gezielt umgangen. Je eine neue und eine „verbrauchte“ SPME-Faser wurden unter einem Rasterelektronenmikroskop begutachtet. Die Untersuchungen erbrachten keinerlei Erkenntnisse, die zu einer nennenswerten Verlängerung der Nutzungsdauer bzw. einer Verringerung der Drift der Fasern beitragen könnten. Unter der Annahme, dass die Faserempfindlichkeit für jede Messung gleichermaßen abnimmt, wurden Driftfaktoren implementiert, die auf der Messung von Standards am Anfang und am Ende einer Messreihe beruhten. Mit Hilfe der Standards konnten die Ergebnisse trotz Drift unter Verwendung mehrerer Fasern innerhalb einer Messkampagne rechnerisch verlässlich kompensiert werden. Mit den Kalibrierungen wurden drei bis vier Konzentrationsgrößenordnungen abgedeckt. Die Zielkonzentrationen waren verschachtelt bzw. deckten sich dabei z. T. mit denen der Standards aus einem anderen Gebrauchsstandard. Der Linearitätsbereich für cDCE und TCE war dabei auf Konzentrationen unter 200 µg/L begrenzt.

Zur Bestimmung der Gesamtbelastungen in den Baumkernen wurde ein GC derart umgebaut, dass Baumkerne in eigens angefertigten Doppelgewinderohren im GC-Ofen desorbiert werden konnten. Die desorbierten Analyte wurden mit einem Stickstoffstrom über Carboxen^{TM}-bestückte Thermodesorptionsröhrchen geleitet. Vorversuche mit Carboxen^{TM}/PDMS-Fasern bestätigten das gute Rückhaltevermögen für cDCE und TCE. Im Vergleich zu HS-SPME und statischer Gasraumanalyse wurden so deutlich höhere Stoffmengen aus den Baumkernen analysiert.

In den Untersuchungen vor 2007 wurden aus dem Zuwachsbereich von Bäumen Bestandteile aus dem Splintholz, Kambium und Phloem herausgeschnitten bzw. herausgeschabt und zusammen in die Vials überführt. Diese Probenahme ist jedoch für Wiederholungs- und Mehrfachbeprobungen aufgrund der flächenhaften Verletzung der Bäume nicht geeignet. Daher wurde seit dem Frühjahr 2007 die Baumkernmethode mittels Zuwachsbohrer etabliert. Vor der Durchführung des Phytoscreenings in Krampnitz wurde die Baumkernlänge auf 5 cm des äußeren Splintholzes und die Entnahmehöhe auf 50 cm über GOK festgelegt. Die Rinde wurde seitdem konsequent verworfen. Systematische Untersuchungen zur Evaluierung der Probenahmemethode zeigten zwei wesentliche Einflussfaktoren: zum einen die Schwankungen radial um den Baum verteilter Proben auf einer Höhe, zum anderen die zum Zeitpunkt vor und während der Probenahme herrschenden Wetterbedingungen. Weiterhin wurden uneinheitliche Tiefen- und Höhenprofile sowie starke Schwankungen bei der Beprobung von Baumkonsortien festgestellt. Eine bewusst verlängerte Probenahmeprozedur belegte deutliche Verluste von TCE.

Die Baumkernprobenahme zur Beurteilung des Wetterumschwungs erfolgte im Juli 2007 an je einer Weide, einer Pappel und einer Birke. Zu diesem Zeitpunkt wurden Restrinde und Phloem noch nicht verworfen und die Länge der Bohrkerne variierte zwischen 3,8 und 4,3 cm. Am ersten Tag, wie auch in den Tagen vor der Probenahmekampagne, lagen die Tageshöchsttemperaturen bei 15 °C verbunden mit ständigen, mäßigen bis starken Regenfällen. Mit einsetzendem Trockenwetter stiegen die Tageshöchsttemperaturen auf über 30 °C an und verblieben seitdem auf diesem Niveau. Die Schadstoffbelastungen der ersten Regentage lagen mit im Mittel um den Faktor 100, vereinzelt auch um den Faktor 1000 niedrigeren Werten deutlich unter den sonnig-heißen Folgetagen. Verfügbares Regenwasser übte damit einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtschwankungen im Baum aus und führte zudem zu deutlichen Verschiebungen bei der semiquantitativen Bewertung.

Für die Sammlung Birkenwasserproben wurde i. d. R. mit einem Akkuschrauber ein Loch gebohrt. Um die Ergebnisse mit den Baumkernen vergleichen zu können, wurde zudem in 31 Fällen das Loch mit dem Zuwachsbohrer hergestellt und Baumkern und Birkenwasser aus dem entstandenen Bohrloch analysiert. Jeweils 10 mL Birkenwasser wurden mit einer Feststellspritze in ein Vial überführt und dieses anschließend sofort verschlossen. Auch bei den Birkenwasserproben zeigten sich die radiale Richtungsabhängigkeit und inkonsistente Höhenprofile. Des Weiteren blieben die Konzentrationen im austretenden Birkenwasser über einen Zeitraum von einer halben Stunde konstant. Das Aussalzen der Proben führte zu Verbesserungen der Empfindlichkeit mit Faktoren zwischen 1,1 und 1,8. Die Probenahmemenge spielte im Bereich von 5 bis 10 mL eine untergeordnete Rolle. Hinsichtlich der Kartierung konnte das TCE-Schadenszentrum in Krampnitz mit den Birkenwasserproben sehr gut dargestellt werden. Für TCE waren beide Probenahmemethoden gleich empfindlich, für cDCE fiel die Birkenwasserprobenahme gegenüber der Baumkernmethode um den Faktor 5 empfindlicher aus. Bei beiden Methoden zeichneten sich durch

Radialbeprobungen gleichförmige Strukturen mit einem ausgeprägt, richtungsgebundenen Bereich höherer Konzentrationen ab.

Als Grund für diese systematischen, radialen Richtungsabhängigkeiten wurde zudem die Abhängigkeit von der Anstromrichtung kontaminierten Grundwassers bzw. von der Lage gegenüber dem Schadenszentrum näher untersucht. Dazu wurden Radial-Konzentrationsdifferenz- (RCD-) Vektoren berechnet, die die Richtung mit den höchsten Konzentrationen aus der Radialmessung anzeigen. Die Vektorlänge gibt dabei das Ausmaß der Konzentrationsunterschiede der radial am Baum verteilten Probenahmestellen an. Des Weiteren wurde anhand der RCD-Vektoren die Übereinstimmung zu den vier Himmelsrichtungen sowie zur Lage des Schadensherds überprüft. Der überwiegende Anteil der Ergebnisse sprach gegen eine Abhängigkeit von der Anstromrichtung der Kontaminationsfahne. Zudem schienen die Radialprofile zeitlich nicht stabil zu sein. Weiterhin konnte dargestellt werden, dass die Probenahme aus einer Richtung am Baum im Rahmen eines Phytoscreenings ausreichend erscheint. Beprobungen aus einer festgelegten Richtung lassen sich anhand der ermittelten Daten nicht begründen.

Neben den Probenahmemethoden für den Baumstamm wurde eine Reihe weiterer Pflanzenteile von Bäumen sowie Sträucher und Schilf untersucht. Bei Bäumen nahm die Empfindlichkeit über die Äste hin zu den Blättern ab, die Störanfälligkeit gegenüber adsorbierten Schadstoffanteilen aus der Luft hingegen zu. In Früchten konnten keine LCKW nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Schilfrohrbeprobungen gliederten sich an allen Standorten gut in die Ergebnisse der Baumbeprobungen ein. Während bei den Phytoscreenings in Hamburg und Neuruppin übereinstimmend mit den Ergebnissen benachbarter Probenahmepunkte keine Schadstoffe gefunden wurden, passen sich die Ergebnisse für Krampnitz und Bernau 2004 auch in der Stoffmenge und der daraus resultierenden semiquantitativen Bewertung gut in das Gesamtschadensbild ein. In Schilfproben konnten an insgesamt 7 Standorten in jeweils zwei Stängeln die Schadstoffe PCE, TCE, cDCE und tDCE nachgewiesen werden.

Nach ersten erfolgreichen Voruntersuchungen in Bernau wurden 2004 erste Kartierungen anhand von Schadstoffbelastungen aus Pflanzenproben für die Standorte Bernau (40 Pflanzen), Jüterbog (24 Bäume) und Krampnitz (30 Pflanzen) erstellt. Ursprünglich waren diese Untersuchungen auf binäre Befunde (Schadstoffe enthalten / nicht enthalten) angelegt und nicht um eine gestufte räumliche Verteilung darzustellen. Die Auswertung der Daten verdeutlichte jedoch, dass die sehr unterschiedlichen Belastungen tendenziell gut mit den verfügbaren GW-Daten übereinstimmten. Da die Proben zudem relativ einheitlich gewonnen wurden, erlaubten die Ergebnisse über die qualitative Auswertung hinaus eine semiquantitative Bewertung. Für die weitere Bearbeitung der Standorte waren die Ergebnisse aus unterschiedlichen Gesichtspunkten hilfreich. So konnte sowohl in Krampnitz als auch in Jüterbog eine neue Ausrichtung der jeweiligen Fahne festgestellt werden, die durch nachfolgende GW-Untersuchungen an beiden Standorten bestätigt wurde. In Jüterbog mündeten die Erkenntnisse der Pflanzenkartierung in eine konkrete Untersuchungs-

anordnung seitens der Ordnungsbehörde zur Eingrenzung der Fahne. In Bernau wurden anhand der Ergebnisse die Ansatzpunkte für die nachfolgenden Untersuchungen geplant und so die finanziellen Ressourcen wesentlich besser ausgeschöpft.

Die Baumkernuntersuchungen 2007 in Krampnitz unterteilten sich in zwei Abschnitte. Zum einen wurde das aus den Untersuchungen von 2004 bekannte Schadenszentrum anhand von 35 Bäumen erneut beprobt, um die aktuelle Kontaminationssituation zu beurteilen und Bäume zu identifizieren, die für die Validierung der Baumkernmethode herangezogen werden konnten. Zum anderen war mit einem Phytoscreening nicht nur die gesamte Liegenschaft, sondern auch der breite GW-Abstrombereich außerhalb der Liegenschaft mit insgesamt 220 Bäumen zu erfassen Die Untersuchungen auf der Liegenschaft gingen mit DP-Untersuchungen durch das UFZ-Leipzig einher, deren Ansatzpunkte zumeist unmittelbar neben den Bäumen platziert waren. Mit der Baumkernmethode konnte die bekannte, von der ehemaligen Wäscherei ausgehende Schadstofffahne im vorgelagerten Feuchtgebiet nachverfolgt und sogar abgegrenzt werden. Ferner konnten, übereinstimmend mit den DP-Untersuchungen, neue Schadensbereiche im Nordosten und Südwesten der Liegenschaft sowie im Nordosten auch außerhalb der Liegenschaft identifiziert werden. TCE, cDCE und tDCE eignen sich folglich zum Phytoscreening. Für andere Schadstoffgruppen (BTEX, Chlormethane, PCE) erwies sich die Methode aufgrund hoher Hintergrundbelastungen als offensichtlich nicht oder zumindest nur bedingt geeignet. Die Eignung von PCE ließ sich am Standort Hamburg jedoch verlässlich darstellen.

Die Untersuchungen in Neuruppin erfolgten unter der Voraussetzung, dass nicht bekannt war, ob sich die Analyse von Baumkernen auch für den Schadstoff 1,2DCA eignet. Insgesamt wurden 91 Bäume und 2 Schilfrohre beprobt. Die Eignung von 1,2DCA zum Phytoscreening konnte belegt werden. Bei einer Nachbeprobung wurden 10 Bäume noch einmal direkt neben der Stelle der ersten Untersuchung beprobt, da die erste Kampagne in einer bereits sehr lang anhaltenden Hitzeperiode stattfand. Ausgasungsverluste durch wetterbedingt eingestellte Transpiration der Bäume konnten nicht festgestellt werden.

Mit den Untersuchungen in Hamburg sollten offene Fragen hinsichtlich der aktuellen Lage im nördlichen und mittleren Bereich der Kontaminationsfahne geklärt werden. Gleichzeitig sollten die Ergebnisse Anhaltspunkte für weitere DP-Sondierungen liefern. Zur Kartierung wurden neben den Kernen aus 38 Bäumen eine Reihe anderer Pflanzenproben genommen. Im gesamten Untersuchungsgebiet wurde lediglich PCE in Baumkernen nachgewiesen. Die vorliegenden GW-Ergebnisse zeigten, dass im gesamten Untersuchungsgebiet die Konzentrationen für die anderen Einzelsubstanzen i. d. R. deutlich unter 10 µg/L lagen. Nachfolgende Untersuchungen stehen noch aus. Die PCE-Belastungen standen in gutem Einklang mit der bisher bekannten GW-Kontamination und bestätigten dessen Eignung für das Phytoscreening

8. Literatur

ARTHUR, C. L. und J. PAWLISZYN (1990). "Solid-Phase Microextraction with Thermal-Desorption Using Fused-Silica Optical Fibers." Analytical Chemistry **62**(19): 2145-2148.

AVILA, M. A. S., R. BREITER und H. MOTT (2007). "Development of a Simple, Accurate SPME-based Method for Assay of VOCs in Column Breakthrough Experiments." Chemosphere **66**(1): 18-29.

BADURU, K. K., S. TRAPP und J. G. BURKEN (2008). "Direct Measurement of VOC Diffusivities in Tree Tissues: Impacts on Tree-Based Phytoremediation and Plant Contamination." Environmental Science and Technology **42**(4): 1268-1275.

BARTELS, H. (1993). Gehölzkunde. Stuttgart, UTB.

BENK, E. (1951). "Birch sap." Seifen, Oele, Fette, Wachse **77**: 337-8.

BICCHI, C., C. CORDERO, E. LIBERTO, B. SGORBINI und P. RUBIOLO (2007). "Reliability of fibres in solid-phase microextraction for routine analysis of the headspace of aromatic and medicinal plants." Journal of Chromatography A **1152**(1-2): 138-149.

BOUWER, E. J. und P. L. MCCARTY (1983). "Transformations of Halogenated Organic-Compounds under Denitrification Conditions." Applied and Environmental Microbiology **45**(4): 1295-1299.

BOUWER, E. J. und J. P. WRIGHT (1988). "Transformations of trace halogenated aliphatics in anoxic biofilm columns." Journal of Contaminant Hydrology **2**(2): 155-69.

BRADLEY, P. M. und F. H. CHAPELLE (1998). "Effect of Contaminant Concentration on Aerobic Microbial Mineralization of DCE and VC in Stream-Bed Sediments." Environmental Science and Technology **32**(5): 553-557.

BURKEN, J., A. DIETZ, J. JORDAHL, W. SCHNABEL, P. THOMPSON, L. LICHT, P. ALVAREZ und J. SCHNOOR (1996). "Phytoremediation at Hazardous Waste Sites." Proceedings - WEFTEC '96, Annual Conference & Exposition, 69th, Dallas, Oct. 5-9, 1996 **1**: 327-332.

BURKEN, J. G. und X. MA (2002). "Chlorinated solvents phytoremediation: uptake and diffusion." Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds--2002, Proceedings of the International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 3rd, Monterey, CA, United States, May 20-23, 2002: 689-696.

BURKEN, J. G. und J. L. SCHNOOR (1996). "Hybrid Poplar Tree Phytoremediation of Volatile Organic Compounds." Book of Abstracts, 212th ACS National Meeting, Orlando, FL, August 25-29: AGRO-106.

BURSTROM, H. und A. KROGH (1946). "Biochemistry of the development of buds in trees and the bleeding sap." Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Biol. Medd. **20**(No. 2): 26 pp.

CAMMANN, K. (2001). Instrumentelle Analytische Chemie. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.

CHARD, B. K., W. J. DOUCETTE, J. K. CHARD, B. BUGBEE und K. GORDER (2006). "Trichloroethylene uptake by apple and peach trees and transfer to fruit." Environmental Science & Technology **40**(15): 4788-4793.

COMPTON, H. R., D. M. HAROSKI, S. R. HIRSH und J. G. WROBEL (1998). "Pilot-scale use of trees to address VOC contamination." Bioremediation and Phytoremediation: Chlorinated and Recalcitrant Compounds, International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 1st, Monterey, Calif., May 18-21, 1998: 245-250.

DAVIS, L. C., D. LUPHER, J. HU und L. E. ERICKSON (1999). "Transport of trichloroethylene through living plant tissues." Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research: Gateways to Environmental Solutions, St. Louis, MO, United States, May 24-27, 1999: 203-209.

DAVIS, L. C., S. L. VANDERHOOF und D. LUPHER (1998). "Sorption of trichloroethylene (TCE) and other halogenated aliphatics on plant materials." Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research: Bridging Gaps in Technology and Culture, Snowbird, UT, United States, May 18-21, 1998: 319-325.

DOHERTY, R. E. (2000). "A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 1 - Historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene." Environmental Forensics **1**(2): 69-81.

DOUCETTE, W. J., B. BUGBEE, S. HAYHURST, W. A. PLAEHN, D. C. DOWNEY, S. A. TAFFINDER und R. EDWARDS (1998). "Phytoremediation of dissolved-phase trichloroethylene using mature vegetation." Bioremediation and Phytoremediation: Chlorinated and Recalcitrant Compounds, International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 1st, Monterey, Calif., May 18-21, 1998: 251-256.

DOUCETTE, W. J., B. G. BUGBEE, S. C. SMITH, C. J. PAJAK und J. S. GINN (2003). Uptake, metabolism, and phytovolatilization of trichloroethylene by indigenous vegetation: impact of precipitation. Phytoremediation. McCutcheon und J.**:** 561-588.

DOUCETTE, W. J., J. K. CHARD, H. FABRIZIUS, C. CROUCH, M. R. PETERSEN, T. E. CARLSEN, B. K. CHARD und K. GORDER (2007). "Trichloroethylene Uptake into Fruits and Vegetables: Three-Year Field Monitoring Study." Environmental Science & Technology **41**(7): 2505-2509.

EPA (1999). Phytoremediation Resource Guide, Washington D.C.

EPA (2000). Introduction to Phytoremediation, Cincinnati, Ohio

ERNST, W. H. O. und H. J. M. NELISSEN (2008). "Bleeding sap and leaves of silver birch (Betula pendula) as bioindicators of metal contaminated soils." International Journal of Environment and Pollution **33**(2-3): 160-172.

FITCH, M. W., G. E. SPEITEL und G. GEORGIOU (1996). "Degradation of trichloroethylene by methanol-grown cultures of Methylosinus trichosporium OB3b PP358." Applied and Environmental Microbiology **62**(3): 1124-1128.

GERHARD, J. I., T. PANG und B. H. KUEPER (2007). "Time scales of DNAPL migration in sandy aquifers examined via numerical simulation." Ground Water **45**(2): 147-157.

GOPALAKRISHNAN, G., M. C. NEGRI, B. S. MINSKER und C. J. WERTH (2007). "Monitoring subsurface contamination using tree branches." Ground Water Monitoring & Remediation **27**(1): 65-74.

GORDON, M., N. CHOE, J. DUFFY, G. EKUAN, P. HEILMAN, I. MUIZNIEKS, L. NEWMAN, M. RUSZAJ, B. B. SHURTLEFF und ET AL. (1997). Phytoremediation of trichloroethylene with hybrid poplars. ACS Symposium Series, Department of Biochemistry

GORDON, M., N. CHOE, J. DUFFY, G. EKUAN, P. HEILMAN, I. MUIZNIEKS, M. RUSZAJ, B. B. SHURTLEFF, S. STRAND, J. WILMOTH und L. A. NEWMAN (1998). "Phytoremediation of trichloroethylene with hybrid poplars." Environmental Health Perspectives Supplements **106**(4): 1001-1004.

GOSS, K. U. und M. SCHNEIDER (2009). "Systematic Investigation of the Sorption Properties of Tenax TA, Chromosorb 106, Porapak N, and Carbopak F." Analytical Chemistry **81**(8): 3017-3021.

GRATHWOHL, P. (1990). "Influence of Organic-Matter from Soils and Sediments from Various Origins on the Sorption of Some Chlorinated Aliphatic-Hydrocarbons - Implications on Koc Correlations." Environmental Science & Technology **24**(11): 1687-1693.

GROSSER, D. (2003). Die Hölzer Mitteleuropas, Verlag Kessel.

HIRSH, S. R., H. R. COMPTON, D. H. MATEY, J. G. WROBEL und W. H. SCHNEIDER (2003). Five-year pilot study: Aberdeen Proving Ground, Maryland. Phytoremediation. McCutcheon und Schnoor**:** 635-659.

HOLLIGER, C. und G. SCHRAA (1994). "Physiological meaning and potential for application of reductive dechlorination by anaerobic bacteria." FEMS Microbiology Reviews **15**(2-3): 297-305.

HOLLIGER, C., G. SCHRAA, A. J. M. STAMS und A. J. B. ZEHNDER (1993). "A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth." Applied and Environmental Microbiology **59**(9): 2991-7.

JAKUBOWSKA, N., B. ZYGMUNT, Z. POLKOWSKA, B. ZABIEGALA und J. NAMIESNIK (2009). "Sample preparation for gas chromatographic determination of halogenated volatile organic compounds in environmental and biological samples." Journal of Chromatography A **1216**(3): 422-441.

KNIGGE, W. und H. SCHULZ (1966). Grundriß der Forstbenutzung. Hamburg, Parey.

KOLB, B. (1980). Apllied Headspace Gas Chromatography. London, Heyden & Son GmbH.

KORA (2008). Leitfaden: Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten - Methoden, Empfehlungen und Hinweise zur Untersuchung und Beurteilung, KORA-Themenverbund 3: Chemische Industrie, Metallverarbeitung.

KRENDELEV, F. P. und Y. F. POGREBNYAK (1977). "Possibility of prospecting for ore occurrences of gold and zinc according to their content in birch sap." Doklady Akademii Nauk SSSR **234**(1): 184-7.

LADEFOGED, K. (1948). "Analysis of the Root Sap of the Birch." Plant and Soil **1**(2): 127-134.

LARCHER, W. (1984). Ökologie der Pflanzen auf physiologischer Grundlage. Stuttgart, UTB Ulmer.

LARSEN, M., J. BURKEN, J. MACHACKOVA, U. GOSEWINKEL KARLSON und S. TRAPP (2008). "Using Tree Core Samples to Monitor Natural Attenuation and Plume Distribution After a PCE Spill." Environmental Science & Technology **42**(5): 1711-1717.

LENZ, W. (1910). "Birch Sap." Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft **19**: 332-43.

MA, X. und J. G. BURKEN (2002). "VOCs Fate and Partitioning in Vegetation: Use of Tree Cores in Groundwater Analysis." Environmental Science and Technology **36**(21): 4663-4668.

MAGNUSON, J. K., M. F. ROMINE, D. R. BURRIS und M. T. KINGSLEY (2000). "Trichloroethene reductive dehalogenase from Dehalococcoides ethenogenes: sequence of tceA and substrate range characterization." Applied and Environmental Microbiology **66**(12): 5141-5147.

MAYMOGATELL, X., Y. T. CHIEN, J. M. GOSSETT und S. H. ZINDER (1997). "Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene." Science **276**(5318): 1568-1571.

MCNAB, W. und D. RICE (2001). "Ascertaining the effect of reductive dehalogenation on chlorinated hydrocarbon plume lengths in groundwater: Analyses of multisite data." Soil & Sediment Contamination **10**(1): 1-19.

MERCER, J. W. und R. M. COHEN (1990). "A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation." Journal of Contaminant Hydrology **6**(2): 107-63.

NEWMAN, L. A., S. E. STRAND, N. CHOE, J. DUFFY, G. EKUAN, M. RUSZAJ, B. B. SHURTLEFF, J. WILMOTH, P. HEILMAN und M. P. GORDON (1997). "Uptake and Biotransformation of Trichloroethylene by Hybrid Poplars." Environmental Science and Technology **31**(4): 1062-1067.

NIETCH, C. T., J. T. MORRIS und D. A. VROBLESKY (1999). "Biophysical Mechanisms of Trichloroethene Uptake and Loss in Baldcypress Growing in Shallow Contaminated Groundwater." Environmental Science and Technology **33**(17): 2899-2904.

PAGE, B. D. und G. LACROIX (2000). "Analysis of volatile contaminants in vegetable oils by headspace solid-phase microextraction with Carboxen-based fibres." Journal of Chromatography A **873**(1): 79-94.

PAMPEL, L. W. H. und A. G. LIVINGSTON (1998). "Anaerobic dechlorination of perchloroethene in an extractive membrane bioreactor." Applied Microbiology and Biotechnology **50**(3): 303-308.

PANKOW, J. F. und J. A. CHERRY (1996). Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater. Portland, Waterloo Press.

RAVEN, P. H., EVERT, R.F., EICHHORN, S.E. (2006). Biologie der Pflanzen. Berlin, De Gruyter Verlag

RIPPEN, G. (seit 1984). Handbuch Umweltchemikalien - Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften. Landsberg, Ecomed.

SALE, T. C. und D. B. MCWHORTER (2001). "Steady state mass transfer from single-component dense nonaqueous phase liquids in uniform flow fields." Water Resources Research **37**(2): 393-404.

SCHLEGEL, H. G. (1992). Allgemeine Mikrobiologie. Stuttgart, Thieme Verlag.

SCHNABEL, W. E., A. C. DIETZ, J. G. BURKEN, J. L. SCHNOOR und P. J. ALVAREZ (1997). "Uptake and Transformation of Trichloroethylene by Edible Garden Plants." Water Research **31**(4): 816-824.

SCHUMACHER, J. G., G. C. STRUCKHOFF und J. G. BURKEN (2004). Contamination Using Tree Cores at the Front Street Site and a Former Dry Cleaning Facility at the Riverfront Superfund Site, New Haven, Missouri, 1999–2003, U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report. Virginia

SCHWARZENBACH, R. P., P. M. GSCHWEND und D. M. IMBODEN (2003). Environmental Organic Chemistry. New Jersey, Wiley-Interscience.

SHEN, Y. S. und Y. KU (1998). "Decomposition of gas-phase chloroethenes by UV/O-3 process." Water Research **32**(9): 2669-2679.

SHIGO, A. L. (1985). "Compartmentalization of Decay in Trees." Scientific American **252**(4): 96-103.

SOREK, A., N. ATZMON, O. DAHAN, Z. GERSTL, L. KUSHISIN, Y. LAOR, U. MINGELGRIN, A. NASSER, D. RONEN, L. TSECHANSKY, N. WEISBROD und E. R. GRABER (2008). ""Phytoscreening": The Use of Trees for Discovering Subsurface Contamination by VOCs." Environmental Science & Technology **42**(2): 536-542.

STEFFAN, R. J., K. L. SPERRY, M. T. WALSH, S. VAINBERG und C. W. CONDEE (1999). "Field-Scale Evaluation of in Situ Bioaugmentation for Remediation of Chlorinated Solvents in Groundwater." Environmental Science and Technology **33**(16): 2771-2781.

STEIN, K. und F. UMLAND (1987). "Mobile and immobile sampling by means of bees and birches." Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie **327**(2): 132-41.

STOTTMEISTER, U., A. WIESSNER, P. KUSCHK, U. KAPPELMEYER, M. KASTNER, O. BEDERSKI, R. A. MULLER und H. MOORMANN (2003). "Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment." Biotechnology Advances **22**(1-2): 93-117.

STRUCKHOFF, G. C., J. G. BURKEN und J. G. SCHUMACHER (2005). "Vapor-Phase Exchange of Perchloroethene Between Soil and Plants." Environmental Science and Technology **39**(6): 1563-1568.

TANDOI, V., T. D. DISTEFANO, P. A. BOWSER, J. M. GOSSETT und S. H. ZINDER (1994). "Reductive Dehalogenation of Chlorinated Ethenes and Halogenated Ethanes by a High-Rate Anaerobic Enrichment Culture." Environmental Science and Technology **28**(5): 973-9.

TASK (2011). Arbeitshilfe zum Phytoscreening - Probenahme und chemische Untersuchung von Bohrkernen aus Bäumen zur Erkundung von Grundwasserschäden und

Bodenbelastungen, Terra-, Aqua- und Sanierungskompetenzzentrum - TASK.

TRAPP, S. (2007). "Fruit Tree model for uptake of organic compounds from soil and air." Sar and Qsar in Environmental Research **18**(3-4): 367-387.

TRAPP, S., K. S. B. MIGLIORANZA und H. MOSBAEK (2001). "Sorption of lipophilic organic compounds to wood and implications for their environmental fate." Environmental Science & Technology **35**(8): 1561-1566.

VERCE, M. F. und D. L. FREEDMAN (2000). "Modeling the kinetics of vinyl chloride cometabolism by an ethane-grown Pseudomonas sp." Biotechnology and Bioengineering **71**(4): 274-285.

VERCE, M. F., R. L. ULRICH und D. L. FREEDMAN (2001). "Transition from cometabolic to growth-linked biodegradation of vinyl chloride by a Pseudomonas sp isolated on ethene." Environmental Science & Technology **35**(21): 4242-4251.

VITE, J. P. und J. A. RUDINSKY (1959). "Water-conducting systems in conifers and their importance to the distribution of trunk-injected chemicals." Contributions from Boyce Thompson Institute **20**: 27-38.

VOGEL, T. M., C. S. CRIDDLE und P. L. MCCARTY (1987). "Transformations of Halogenated Aliphatic-Compounds." Environmental Science & Technology **21**(8): 722-736.

VOSS, C. (1934). "Birch sap and its uses." Seifensieder-Zeitung **61**: 163-4.

VROBLESKY, D. A. (2008). User´s Guide to the Collection and Analysis of Tree Cores to Assess the Distribution of Subsurface Volatile Organic Compounds, U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report. Virginia

VROBLESKY, D. A., B. D. CLINTON, J. M. VOSE, C. C. CASEY, G. HARVEY und P. M. BRADLEY (2004). "Ground Water Chlorinated Ethenes in Tree Trunks: Case Studies, Influence of Recharge, and Potential Degradation Mechanism." Ground Water Monitoring and Remediation **24**(3): 124-138.

VROBLESKY, D. A., C. T. NIETCH und J. T. MORRIS (1999). "Chlorinated Ethenes from Groundwater in Tree Trunks." Environmental Science and Technology **33**(3): 510-515.

WEBER, K. und C. MATTHECK (2006). "The Effects of Excessive Drilling Diagnosis on Decay Propagation in Trees." Trees-Structure and Function **20**(2): 224-228.

WIEDEMEIER, T. H., H. S. RIFAI, C. J. NEWELL und J. T. WILSON (1999). Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface. New York, John Wiley & Sons Inc.

WITTLINGEROVÁ, Z., J. MACHÁCKOVÁ, A. PETRUŽELKOVÁ und S. TRAPP (In Bearbeitung). "Correlation of chloroethene content in groundwater and tree core during long-term monitoring."

9. Verzeichnisse und Anhänge

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Überblick über die für LCKW relevanten Schadstoffminderungsprozesse und deren Wirkung auf das Fahnenverhalten 7

Abb. 2: Habitus eines Baumes mit Prozessen der Phytoremediation 13

Abb. 3: Gemessene Empfindlichkeitsabnahme der Carboxen™/PDMS-Faser 23

Abb. 4: Anlage zur thermischen Desorption der Baumkerne aus Doppelgewinderohren mit Sammlung der desorbierten Analyten in Thermodesorptionsröhrchen mit Carboxen™ 27

Abb. 5: Probenahmemethode bei den Untersuchungen vor 2007 29

Abb. 6: Ablauf der Baumkernentnahme mit einem Zuwachsbohrer 30

Abb. 7: Utensilien für die Birkenwasserprobenahme und Probenahme 32

Abb. 8: Probenahme an einem Ast von einem Hasel; Schilf- und Astproben in den Vial 34

Abb. 9: Bernau 2004: Lage und Gattung der beprobten Pflanzen 35

Abb. 10: Jüterbog 2004: Lage und Gattung der beprobten Pflanzen sowie Ansatzpunkte der GWMS aus Rammkernsondierungen 36

Abb. 11: Krampnitz: Standortübersicht und Lage der beprobten Bäume im Rahmen des Phytoscreenings des Gesamtstandortes 38

Abb. 12: Neuruppin: Untersuchungsgebiet mit GWMS und privaten Brunnen sowie darin ermittelten abgestuften Grundwasserkonzentration für 1,2-Dichlorethan 40

Abb. 13: Neuruppin: Lage und Gattung der beprobten Bäume 41

Abb. 14: Hamburg: Untersuchungsgebiet und bekannte Schadenssituation vom Oktober 2009 und Lage und Gattung der beprobten Pflanzen 43

Abb. 15: Relative Ausbeute von cDCE und TCE mit steigender Thermostatisierungszeit und Abhängigkeit der realtiven Ausbeute der HS-SPME-Analyse von der Extraktionstemperatur 47

Abb. 16: Abhängigkeit der Ausbeute der HS-SPME-Analyse von der Extraktionszeit für TCE und cDCE 48

Abb. 17: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der einer neuen und einer gebrauchten Carboxen™/PDMS-Faser 48

Abb. 18: TCE-Kalibrierwerte mit und ohne Berücksichtigung von Driftfaktoren 49

Abb. 19: Position und Bezeichnung der Bäume der nachfolgend dargestellten Validierungsergebnisse und relative Konzentrationen bezogen auf den Maximalwert des jeweiligen Baumes aus der Radialbeprobung 2007 mit Baumkernen 53

Abb. 20: Radial-Konzentrationsdifferenz-Vektoren für TCE und cDCE und Position der Bäume 54

Abb. 21: Isolinien der semiquantitativen Bewertung aus Werten zu den vier Himmelsrichtungen bzw. der zuvor gemittelten Werte (Average) für TCE und cDCE 55

Abb. 22: Relative TCE-Konzentrationen bezogen auf den Maximalwert der Messreihe im Zuge eines Wetterumschwungs und Regenmengen pro Tag 56

Abb. 23: Isolinien der semiquantitativen Bewertung für TCE aus den Birkenwasserproben am Schadensherd der ehemaligen chemischen Reinigung in Krampnitz und Position der beprobten Birken 57

Abb. 24: Radiale Konzentrationsunterschiede aus Birkenwasserproben: Relative Konzentrationen bezogen auf den Maximalwert des jeweiligen Baumes und die semiquantitative Bewertung 58

Abb. 25: Relative Konzentrationen für PCE, TCE und cDCE bzw. Benzol, Toluol und Ethylbenzol in Früchten, Blättern, Stiel/Ästen und im Stamm eines Efeus 60

Abb. 26: Trockenmasse und Masse des enthaltenen Wassers in Früchten, Blättern, Stiel/Ästen und im Stamm eines Efeus und Auswirkung bei Ergebnisangaben bezogen auf die Trockenmasse, die Feuchtmasse bzw. das enthaltene Wasser 60

Abb. 27: Bernau: Isolinien der TCE-Grundwasserkonzentrationen aus den GWMS im oberen GWL und TCE-Pflanzenbelastungen 61

Abb. 28: Jüterbog: TCE-Belastungen in Baumproben und Ansatzpunkte der GWMS aus Rammkernsondierungen 62

Abb. 29: Krampnitz: Isolinien der LCKW-Grundwasserkonzentrationen aus den GWMS im oberen GWL von 2001 und Pflanzenbelastungen aus 2004 63

Abb. 30: Krampnitz: Isolinien der LCKW Grundwasserkonzentrationen vom März 2007 und Baumbelastungen vom Mai/Juni 2007 64

Abb. 31: Krampnitz: Vergleich ermittelter TCE-Belastungen aus den Baumkernen mit TCE-Konzentrationen aus der Direkt-Push-Grundwasserbeprobung 66

Abb. 32: Krampnitz: Vergleich ermittelter cDCE-Belastungen aus den Baumkernen mit cDCE-Konzentrationen aus der Direkt-Push-Grundwasserbeprobung 66

Abb. 33: Krampnitz – cDCE- und TCE-Fahnenabgrenzung im Feuchtgebiet nördlich des Schadensherdes bei der ehemaligen chemischen Reinigung 67

Abb. 34: Krampnitz – TCE-Grundwasserkonzentrationen aus DP-Beprobungen aufgetragen gegen TCE-Peakflächen aus Baumproben 68

Abb. 35: Neuruppin: Standortverteilung ermittelter TCE- und 1,2DCA-Belastungen mit der Baumkernmethode 68

Abb. 36: Hamburg: Standortverteilung ermittelter PCE-Belastungen aus den Baumproben und resultierende Isolinien 70

Abbildungsverzeichnis – Anhang 1

Abb. A1: Peakflächenentwicklung der Sättigungslösungen über die Zeit; gemessen mit HS-SPME am GC-MS und mit statischer Gasraumanalyse am GC-FID A1

Abb. A2: Temperaturabhängigkeit der statischen Gasraumanalyse gemessen mit Volumenaufgabe am GC-MS A1

Abb. A3: Empfindlichkeitsergleich der Analysenmethoden statische Gasraumanalyse und SPME für wässrige Lösungen mit TCE und cDCE im Konzentrationsbereich von 5 bis 100 µg/L A1

Abb. A4: Berechnete Gasraumkonzentration bei konstanter Analytmenge im Vial für 35°C und 60 °C und relative Ausbeute von cDCE und TCE in Abhängigkeit vom Füllvolumen bei konstanter Analytmenge gemessen mit statische Gasraumanalyse bei 60 °C A2

Abb. A5: cDCE-Kalibrierwerte mit und ohne Berücksichtigung von Driftfaktoren A2

Abb. A6: TCE- und cDCE-Belastungen in Baumkernen in Abhängigkeit von der Entnahmehöhe von der Nordseite und der Südseite des jeweiligen Baumes A4

Abb. A7: TCE- und cDCE- Belastungen in Baumkernen aus vier verschiedenen Stämmen eines Baumkonsortiums in Abhängigkeit von der Entnahmerichtung A4

Abb. A8: TCE- und cDCE-Peakflächen in segmentierten Baumkernen unterschiedlicher Bäume; 1,5 cm-Segmente und 4 cm-Segmente A5

Abb. A9: TCE- und cDCE-Konzentrationen in Birkenwasser direkt hintereinander entnommen in unterschiedlichen Höhen an der Südseite und der Nordseite der Birke . A5

Abb. A10: Berechnete Gasraumkonzentration in Abhängigkeit des Füllvolumens bei konstanter TCE-Konzentration in der Lösung für 35 °C und TCE-Peakflächen für 10 mL Birkenwasserproben gegenüber Proben mit 5 - 8 mL Birkenwasser gemessen mit HS-SPME am GC-MS A5

Abb. A11: Krampnitz-Schadenszentraum: Isolinien der TCE-Belastungen aus Baumproben anhand der semiquantitativen Bewertungskala A6

Abb. A12: Krampnitz-Schadenszentrum: Isolinien der cDCE-Belastungen aus Baumproben anhand der semiquantitativen Bewertungskala A6

Abb. A13: Neuruppin: Untersuchungsgebiet mit Grundwassermessstellen und privaten Brunnen sowie darin ermittelten abgestuften Grundwasserkonzentration für TCE und cDCE A15

Abb. A14: Neuruppin: Lage und Bezeichnung der beprobten Bäume A16

Abb. A15: Neuruppin: Standortverteilung ermittelter Belastungen für cDCE, tDCE und 1,1DCE aus den Baumproben A17

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Chlorethene und 1,2-Dichlorethan....4

Tab. 2: HS-SPME-Extraktionsbedingungen; mit wässrigen Proben optimiert für TCE und cDCE....48

Tab. 3: Semiquantitative Bewertungsskala mit Peakflächenbezug und den mittels Kalibrierung berechneten Konzentrationsbereichen für TCE, cDCE, PCE und 1,2DCA in wässrigen Proben....49

Tab. 4: Gemittelte TCE-Gehalte und Variationskoeffizienten aus drei Parallelproben der 5 Bäume, für Thermodesorption, HS-SPME und statische Gasraumanalyse....50

Tab. 5: Zusammenfassung der mittleren Variationskoeffizienten zu den Analyten aus den einzelnen Probenahmekampagnen....51

Tab. 6: Winkelabweichung zwischen dem RCD-Vektor und dem Schadenszentrum bzw. für die vier Himmelsrichtungen....54

Tab. 7: Prozentuale Angaben der Peakflächen in Proben von Abschabungen vom Stamm, von den Ästen, von Trieben und Blättern von der Weide 2004....59

Tabellenverzeichnis – Anhang 1

Tab. A1: Probenahmemethode, Probenahmemotiv, Wetterdaten, Datum und Uhrzeit zu den Probenahme(n) sowie Art und Umfang zu den beprobten Bäumen der dargestellten Evaluationsuntersuchungen A3

Tab. A2: Maximale Konzentrationen im Birkenwasser und maximale Gehalte in Baumkernen zu den beprobten Bäumen der dargestellten Evaluationsuntersuchungen . A3

Tab. A3: Krampnitz-Phytoscreening: Retentionszeiten, gemessene Zeitfenster, gemessene m/z und bekannte m/z-Verhältnisse für die analysierten Substanzen A7

Tab. A4: Krampnitz-Phytoscreening: Anzahl der in die Kategorien der semiquantitativen Bewertungsskala eingeteilten Bäume nach Substanzen A8

Tab. A5: Krampnitz-Phytoscreening: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung ... A9

Tab. A6: Neuruppin: Vergleich der bei beiden Probnahmekampagnen beprobten Bäume anhand der semiquantitativen Bewertungen für tDCE, cDCE, TCE und 1,2DCA A16

Tab. A7: Neuruppin: Min. und max. gemessene Konzentrationen für cDCE, TCE und 1,2DCA A17

Tab. A8: Neuruppin: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoff-belastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung A18

Tab. A9: Hamburg: Datum der Probenahme und Gattung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung A22

Tab. A10: Hamburg: Minima, Maxima, Mittelwerte (MW) und Variationskoeffizienten (VK) der Trockenmasse zu den unterschiedlichen Probenarten und zu deren Wassergehalte A23

Anhang 1

- Graphiken und Tabellen -

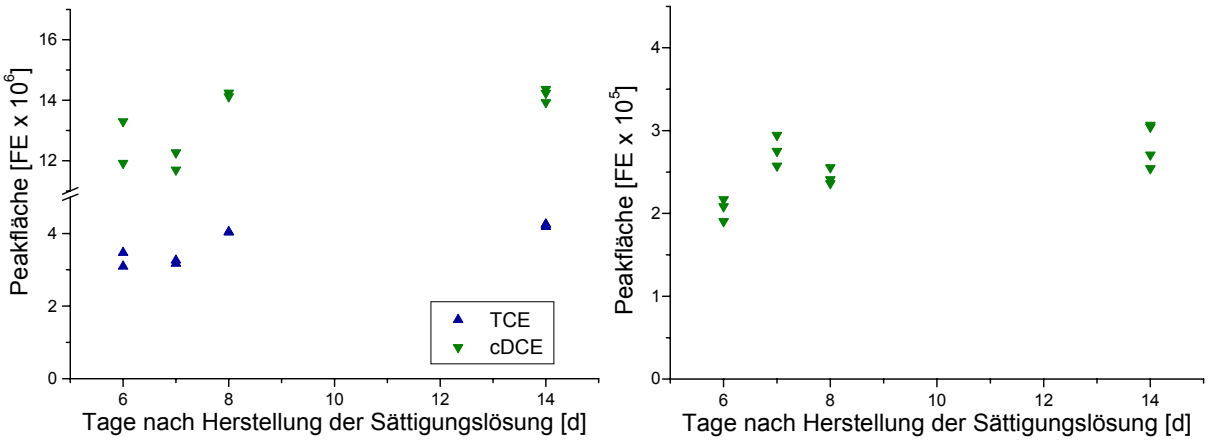

Abb. A1: Peakflächenentwicklung der Sättigungslösungen über die Zeit; gemessen mit HS-SPME am GC-MS (links) und mit statischer Gasraumanalyse am GC-FID (rechts)

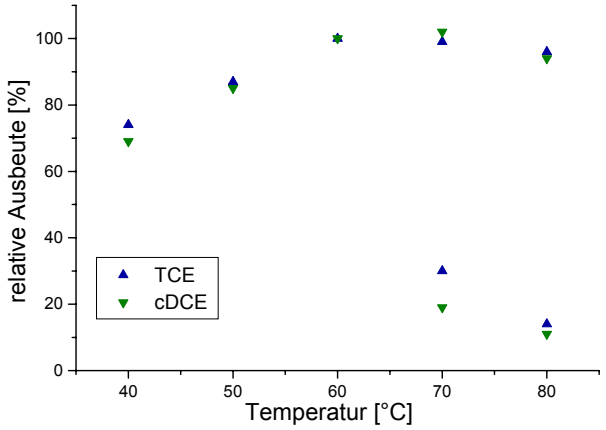

Abb. A2: Temperaturabhängigkeit der statischen Gasraumanalyse gemessen mit Volumenaufgabe am GC-MS

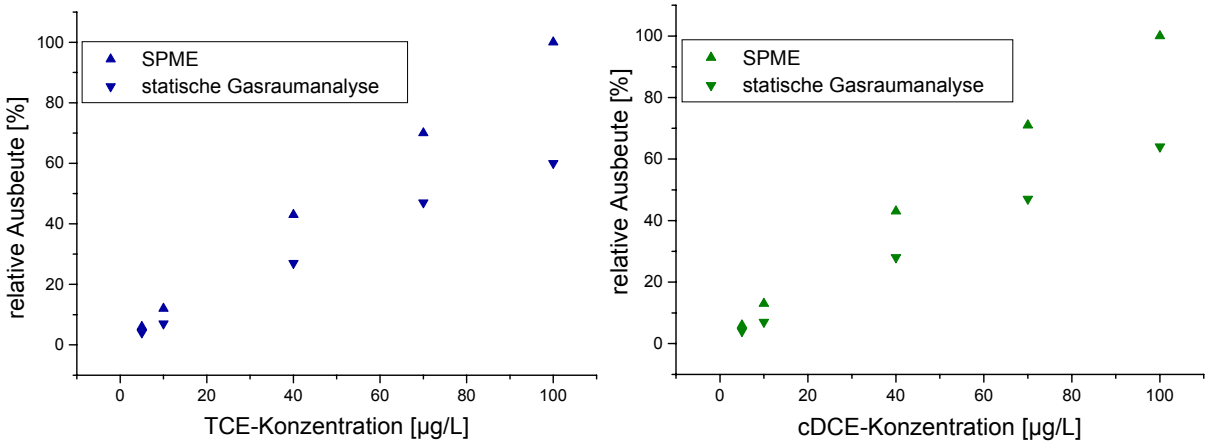

Abb. A3: Empfindlichkeitsergleich der Analysenmethoden statische Gasraumanalyse und SPME für wässrige Lösungen mit TCE (links) und cDCE (rechts) im Konzentrationsbereich von 5 bis 100 µg/L

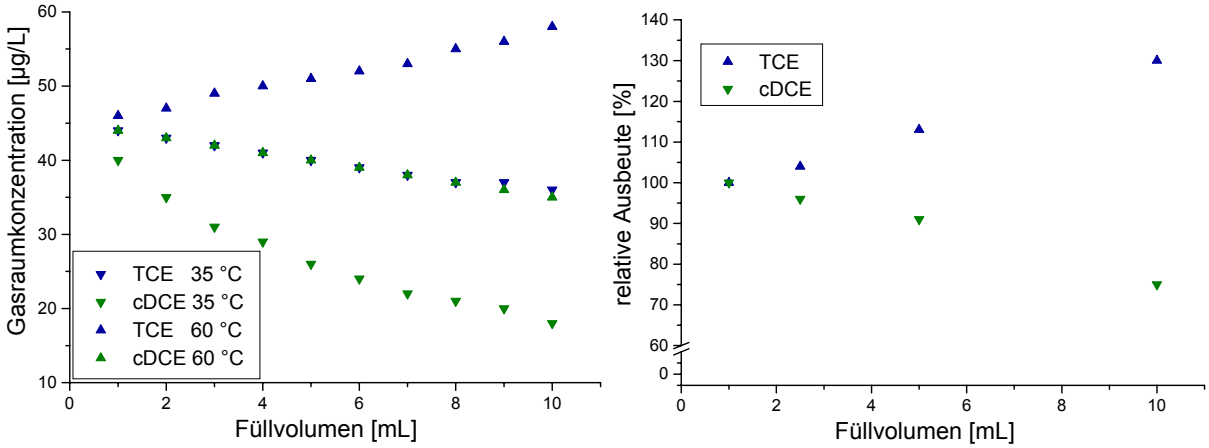

Abb. A4: Berechnete Gasraumkonzentration bei konstanter Analytmenge im Vial für 35°C und 60 °C, m=1 µg, V_{Vial}=21 mL, K_{GW} nach GOSSETT (links) und relative Ausbeute von cDCE und TCE in Abhängigkeit vom Füllvolumen bei konstanter Analytmenge gemessen mit statische Gasraumanalyse bei 60 °C (rechts)

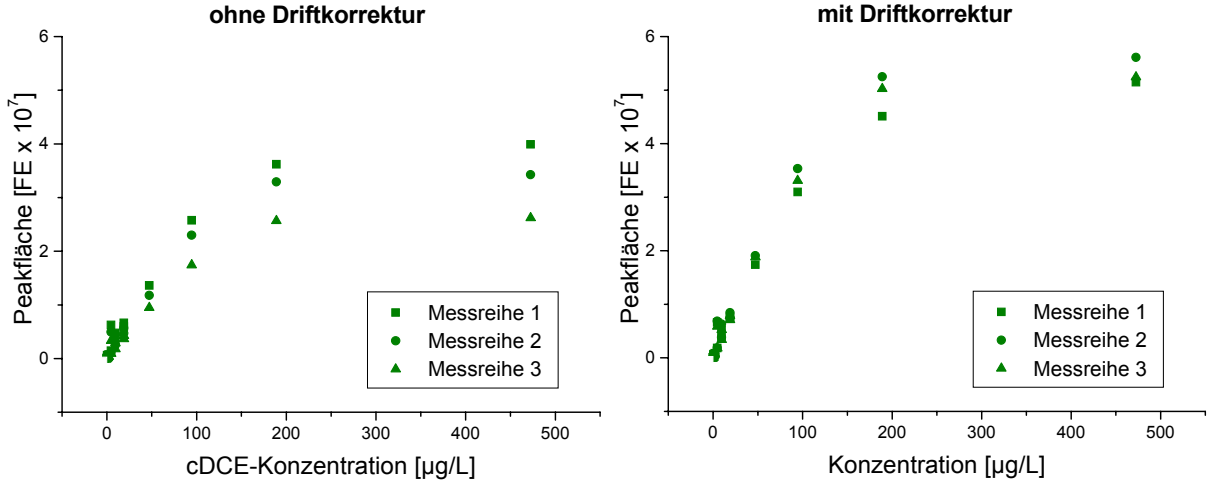

Abb. A5: cDCE-Kalibrierwerte mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung von Driftfaktoren

Tab. A1: Probenahmemethode, Probenahmemotiv, Wetterdaten, Datum und Uhrzeit zu den Probenahme(n) sowie Art und Umfang zu den beprobten Bäumen der dargestellten Evaluationsuntersuchungen

Label	Tree	Perimeter in cm*	Date	Time	Weather	Sample	Motive
01	Betula alba	149	07/19/07 ; 03/20/08	- / 13:30	28°C, dry / 6°C, dry	Core / Sap	Radial Differences
02	Betula alba	150	07/19/07	-	28°C, dry	Core	Radial Differences
03	Betula alba	98	07/19/07	-	28°C, dry	Core	Radial Differences
04	Betula alba	165	07/12 - 07/19/07	daily 12:00	described**	Core	Weather Change
05	Betula alba	90	04/10/08	13:30	7°C, rainy	Sap	Radial Differences
06	Betula alba	103	04/04/08	18:00	13°C, dry	Sap	Radial Differences
07	Salix alba	110	05/22/08	15:00	21°C, dry slightly clouded	Core	Radial Differences
08	Salix alba	150	05/29/08	14:00	26°C, dry, sunny	Core	Radial Differences
09	Populus tremula	85		14:30		Core	Radial Differences
10	Salix alba	130	06/05/08	14:00	25°C, dry sunny	Core	Radial Differences
11	Salix alba	260		14:30		Core	Radial Differences
12	Salix alba	320		15:00		Core	Radial Differences
13	Quercus robur	70		15:30		Core	Radial Differences
14	Betula alba	75	06/19/08	11:00	26°C, dry slightly clouded	Core	Radial Differences
15	Betula alba	87		11:45		Core	Radial Differences
16	Malus spec.	56		12:15		Core	Radial Differences
17	Betula alba	110		13:00		Core	Radial Differences
18	Betula alba	105		13:30		Core	Radial Differences
19	Betula alba	75	06/26/08	11:30	25°C, dry clouded	Core	Radial Differences
20	Salix alba	106		12:30		Core	Radial Differences
21	Salix alba	90		12:45		Core	Radial Differences
22	Salix alba	180		13:00		Core	Radial Differences
23	Salix alba	140		13:15		Core	Radial Differences
24	Salix alba	198	07/10/08	14:00	18°C, dry clouded	Core	Radial Differences***
25	Salix alba	88		15:00		Core	Radial Differences***

* 50 cm above ground ** see text *** five samples from four directions

Tab. A2: Maximale Konzentrationen im Birkenwasser und maximale Gehalte in Baumkernen zu den beprobten Bäumen der dargestellten Evaluationsuntersuchungen

		Sap - Max. Concentration µg/L		Tree Core - Max. Concentration µg/kg	
Label	Tree	TCE	cDCE	TCE	cDCE
01	Betula alba	3,12	0,52	155	54,2
02	Betula alba			66,1	0,31
03	Betula alba			91,4	0,56
04	Betula alba			2730	14,4
05	Betula alba	46,7	0,22		
06	Betula alba	0,18	0,01		
07	Salix alba			841	1419
08	Salix alba			3,7	3,11
09	Populus tremula			2059	43,2
10	Salix alba			0,17	9,75
11	Salix alba			20,9	43040
12	Salix alba			10,5	9261
13	Quercus robur			37,1	nd
14	Betula alba			14,4	nd
15	Betula alba			0,31	nd
16	Malus spec.			0,78	1,09
17	Betula alba			661	0,06
18	Betula alba			21,5	0,26
19	Betula alba			4181	0,44
20	Salix alba			1,77	721
21	Salix alba			5,67	2698
22	Salix alba			55,2	14497
23	Salix alba			11,1	4819
24	Salix alba			32,8	11022
25	Salix alba			21,8	24038

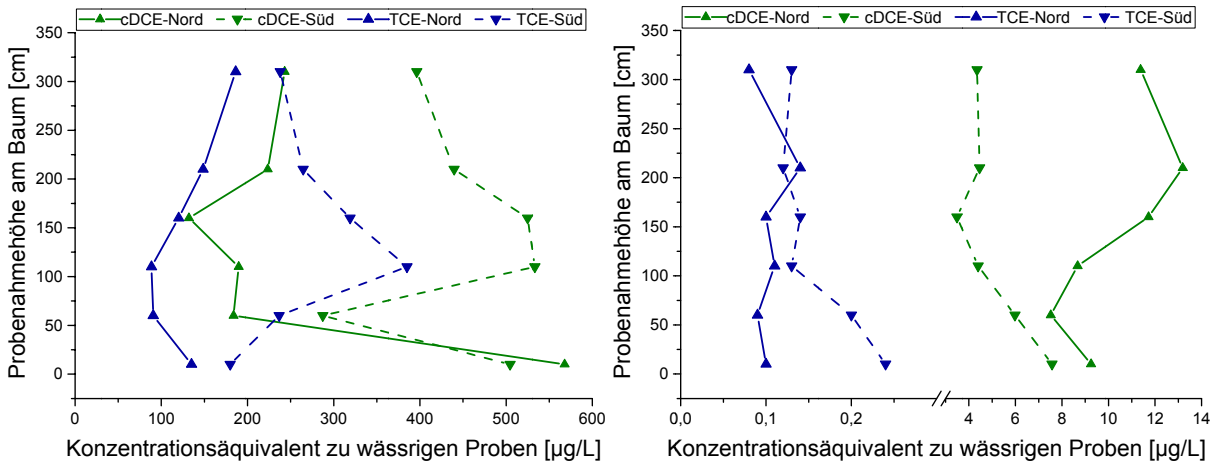

Abb. A6: TCE- und cDCE-Belastungen in Baumkernen in Abhängigkeit von der Entnahmehöhe von der Nordseite (durchgängige Linie) und der Südseite (gestrichelte Linie) des jeweiligen Baumes

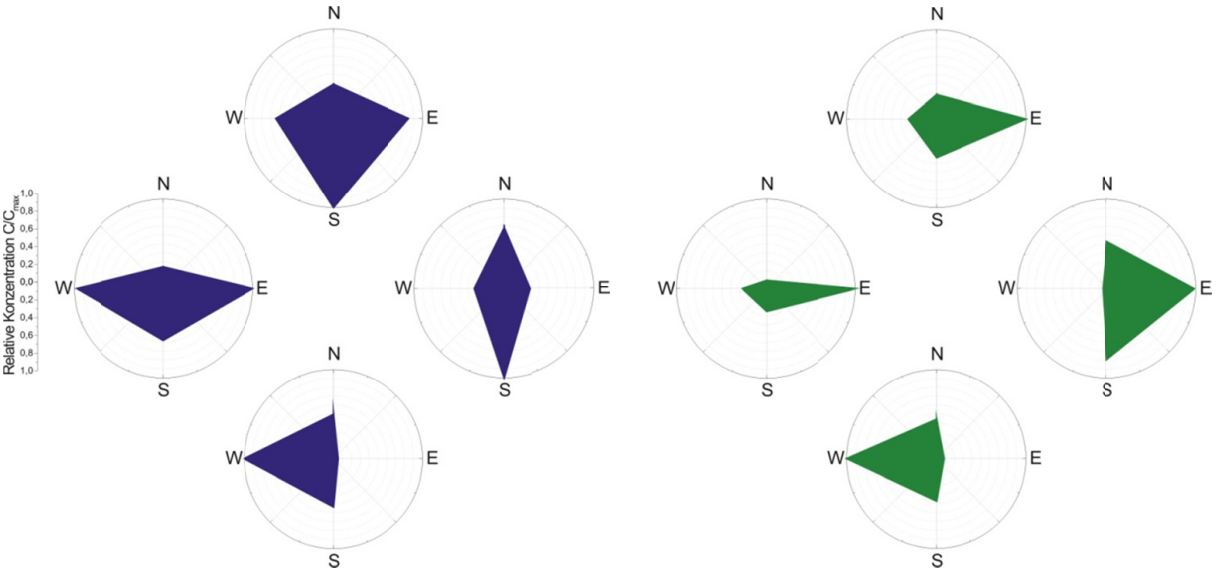

Abb. A7: TCE- (links) und cDCE- (rechts) Belastungen in Baumkernen aus vier verschiedenen Stämmen eines Baumkonsortiums in Abhängigkeit von der Entnahmerichtung (die Anordnung der einzelnen Graphen entspricht der Himmelsrichtung gegenüber den anderen Stämmen des Konsortiums)

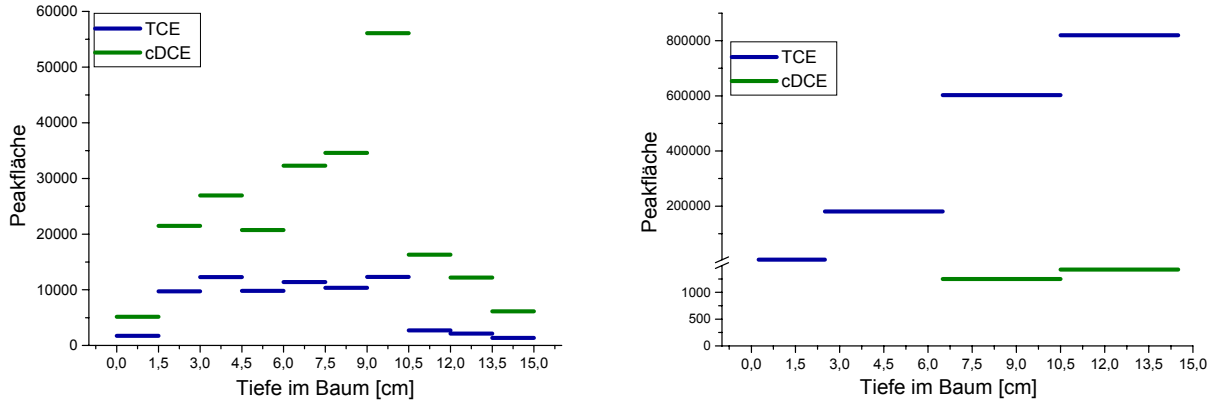

Abb. A8: TCE- und cDCE-Peakflächen in segmentierten Baumkernen unterschiedlicher Bäume; 1,5 cm-Segmente (links) und 4 cm-Segmente (rechts)

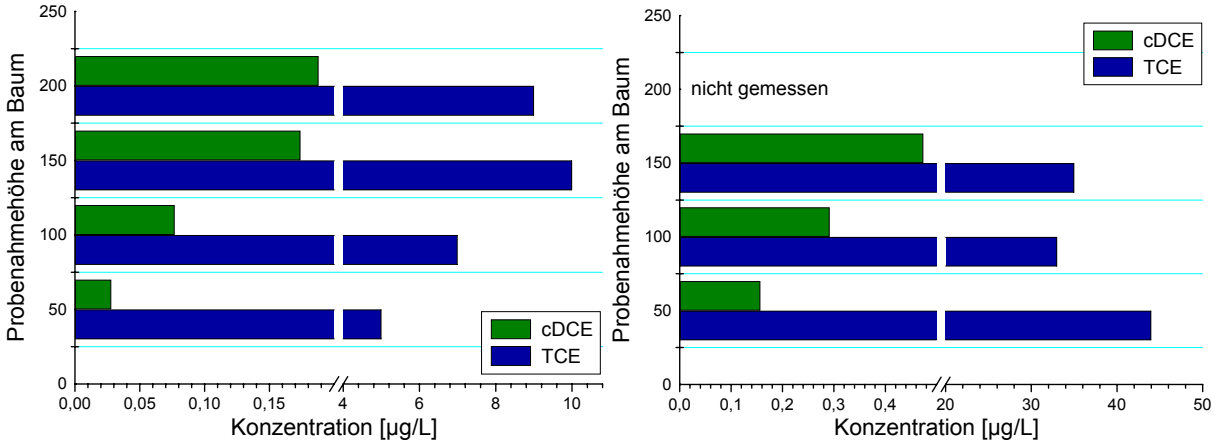

Abb. A9: TCE- und cDCE-Konzentrationen in Birkenwasser direkt hintereinander entnommen in unterschiedlichen Höhen an der Südseite (links) und der Nordseite (rechts) der Birke

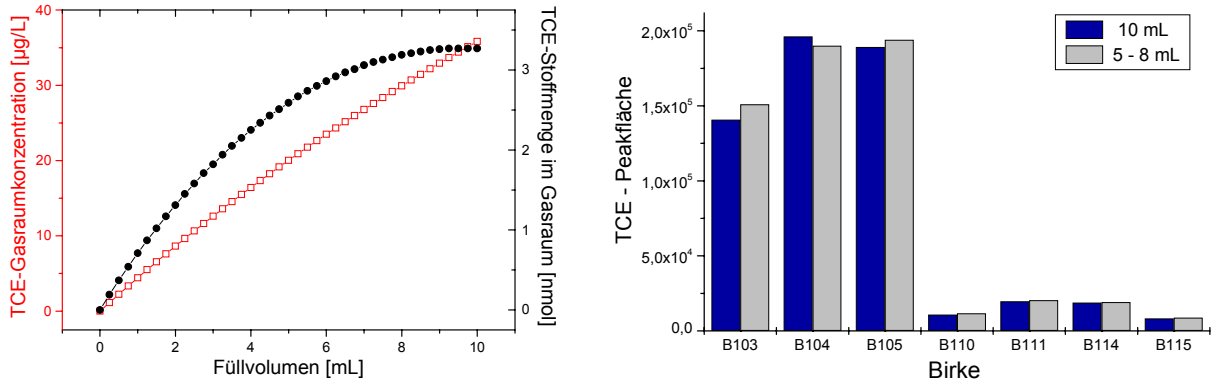

Abb. A10: Berechnete Gasraumkonzentration in Abhängigkeit des Füllvolumens bei konstanter TCE-Konzentration in der Lösung für 35 °C, c_0=100 µg/L, V(Vial)=22 mL, K_{aw} nach GOSSETT (links) und TCE-Peakflächen für 10 mL Birkenwasserproben gegenüber Proben mit 5 - 8 mL Birkenwasser gemessen mit HS-SPME am GC-MS (rechts)

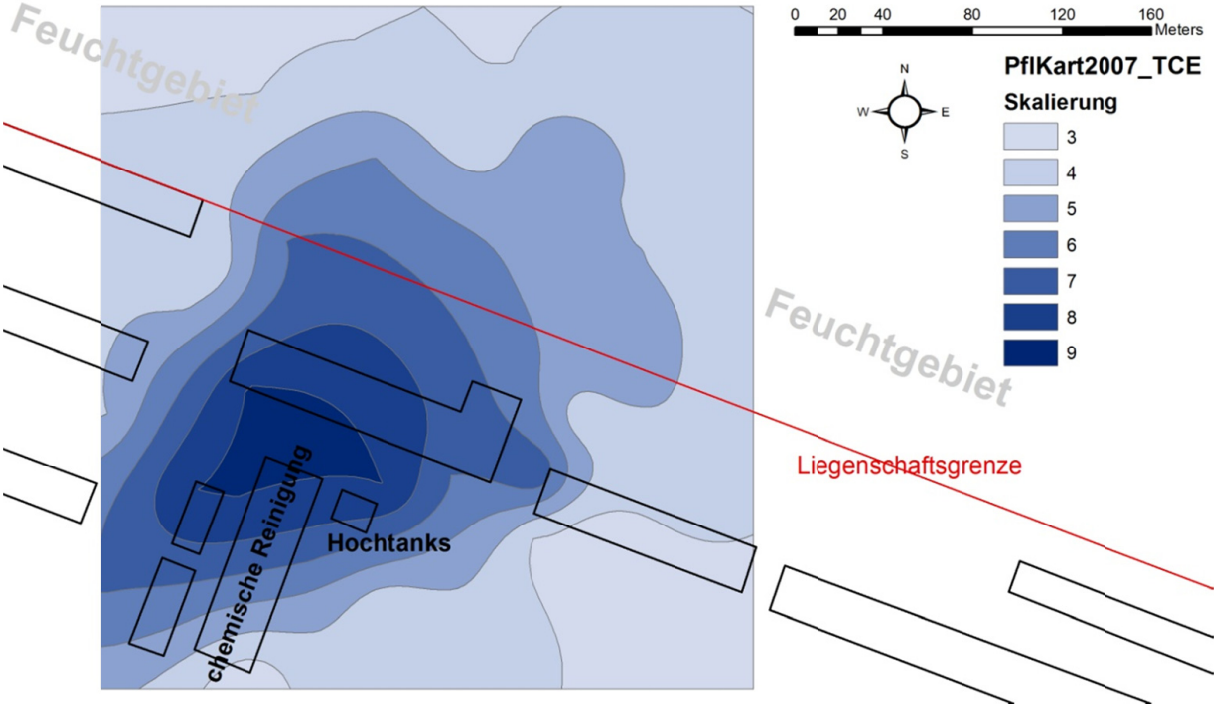

Abb. A11: Krampnitz-Schadenszentraum: Isolinien der TCE-Belastungen aus Baumproben anhand der semiquantitativen Bewertungskala: 1 - nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 - sehr viel enthalten

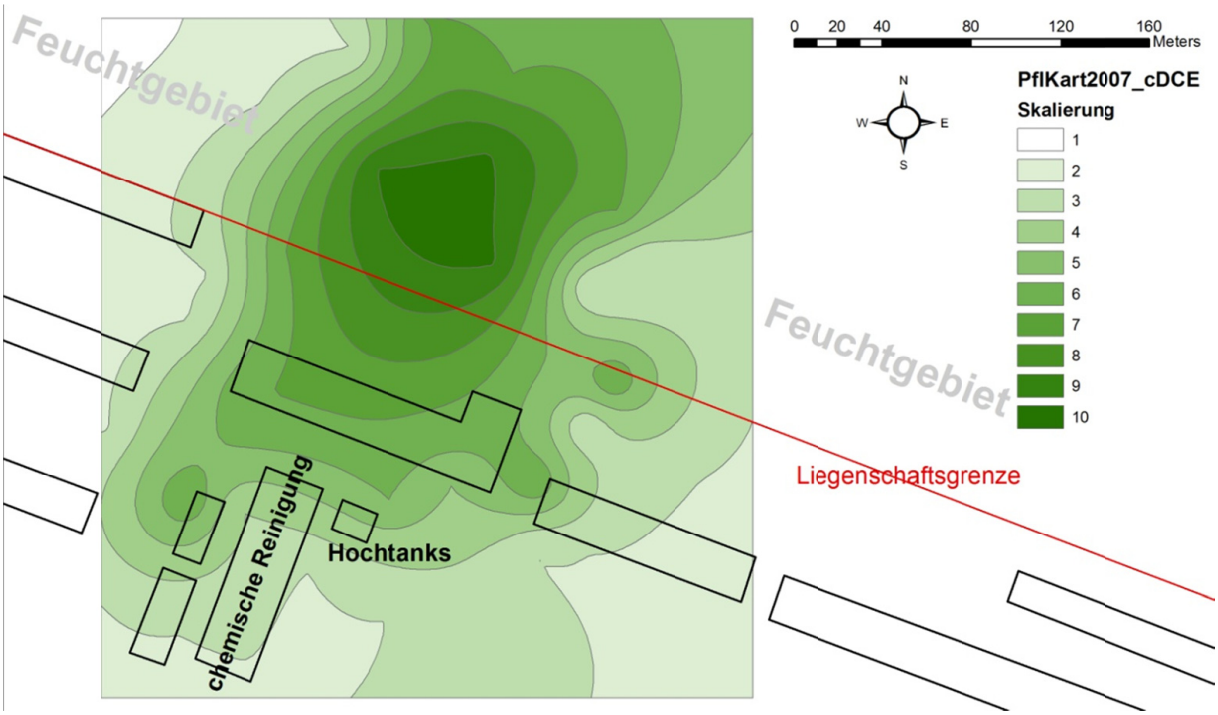

Abb. A12: Krampnitz-Schadenszentrum: Isolinien der cDCE-Belastungen aus Baumproben anhand der semiquantitativen Bewertungskala: 1 - nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 - sehr viel enthalten

Tab. A3: Krampnitz-Phytoscreening: Retentionszeiten, gemessene Zeitfenster, gemessene m/z und bekannte m/z-Verhältnisse für die analysierten Substanzen

Substanz	Ret.-zeit	Mess.von	bis	m/z (1)	m/z (2)	(1) / (2) *
1,1-Dichlorethen	3,87	0,00	4,39	61	96	1,56
Chlormethan	4,58	4,39	4,75	84	86	1,53
trans-1,2-Dichlorethen	5,01	4,75	5,39	61	96	1,35
1,1-Dichlorethan	5,63	5,39	6,20	63	65	3,38
cis-1,2-Dichlorethen	6,49	6,20	6,80	61	96	2,25
Trichlormethan	6,97	6,80	7,12	83	85	1,57
1,1,1-Trichlorethan	7,23	7,12	7,38	97	99	1,58
Tetrachlormethan	7,49	7,38	7,67	117	119	1,02
Benzol	7,79	7,67	8,50	78	77	3,53
Trichlorethen	8,78	8,40	9,02	130	132	1,06
1,2-Dichlorpropan	9,10	9,02	9,40	63	62	1,42
Bromdichlormethan	9,54	9,40	9,96	83	85	1,55
cis-1,3-Dichlorpropen	10,25	9,96	10,58	75	77	3,00
Methylbenzol	10,83	10,58	11,12	91	92	1,61
trans-1,3-Dichlorpropen	11,27	11,12	11,46	75	77	3,21
1,1,2-Trichlorethan	11,64	11,46	11,85	97	99	1,56
Tetrachlorethen	11,98	11,85	12,36	166	164	1,28
Dibromchlormethan	12,53	12,36	13,37	129	127	1,05
Chlorbenzol	14,24	13,37	14,43	112	114	3,04
Ethylbenzol	14,64	14,43	15,60	91	106	3,54
Ethenylbenzol	16,24	15,60	16,44	104	103	2,44
Tribrommethan	16,65	16,44	17,47	173	171	1,94
1,1,2,2-Tetrachlorethan	18,18	17,47	18,55	83	85	1,55
1,3-Dichlorbenzol	20,49	18,55	20,56	146	148	1,55
1,4-Dichlorbenzol	20,67	20,56	21,00	146	148	1,60
1,2-Dichlorbenzol	21,37	21,00	22,00	146	148	1,56

* Massenverhältnis aus NIST-Datenbank

Tab. A4: Krampnitz-Phytoscreening: Anzahl der in die Kategorien der semiquantitativen Bewertungsskala eingeteilten Bäume nach Substanzen

Skala	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Peakfläche	nn	< 500 *	-1,0E+04	-2,5E+04	-5,0E+04	-1,0E+05	-1,0E+06	-1,0E+07	-1,0E+08	-1,0E+09
Bromdichlormethan	208	5	7	0	0	0	0	0	0	0
Dibromchlormethan	220	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tribrommethan	215	2	3	0	0	0	0	0	0	0
Chlormethan	61	18	133	4	3	1	0	0	0	0
Trichlormethan	1	0	176	30	8	3	2	0	0	0
Tetrachlormethan	0	13	207	0	0	0	0	0	0	0
1,1-Dichlorethan	217	0	3	0	0	0	0	0	0	0
1,1,1-Trichlorethan	204	6	10	0	0	0	0	0	0	0
1,1,2-Trichlorethan	217	0	3	0	0	0	0	0	0	0
1,1,2,2-Tetrachlorethan	220	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2-Dichlorpropan	171	19	30	0	0	0	0	0	0	0
1,1-Dichlorethen	220	0	0	0	0	0	0	0	0	0
trans-1,2-Dichlorethen	207	1	5	4	2	0	1	0	0	0
cis-1,2-Dichlorethen	181	3	20	5	4	1	3	3	0	0
Trichlorethen	95	14	76	13	6	8	7	0	1	0
Tetrachlorethen	63	7	116	20	7	3	4	0	0	0
cis-1,3-Dichlorpropen	220	0	0	0	0	0	0	0	0	0
trans-1,3-Dichlorpropen	220	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chlorbenzol	217	0	2	0	1	0	0	0	0	0
1,2-Dichlorbenzol	220	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,3-Dichlorbenzol	219	0	1	0	0	0	0	0	0	0
1,4-Dichlorbenzol	220	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Benzol	19	14	96	50	23	8	9	0	1	0
Methylbenzol	0	0	12	68	53	38	45	3	1	0
Ethylbenzol	157	7	50	1	1	3	1	0	0	0
Ethenylbenzol	76	24	83	12	7	4	8	4	2	0

* auch als unsicher (Kategorie 2) eingestuft, wenn die Substanzen nur in einer Parallelprobe nachgewiesen wurden.

Tab. A5a: Krampnitz-Phytoscreening: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

PN - Bezeichnung	Baumgattung	Bemerkung	Rechtswert utm	Hochwert	Baum-Umfang [cm]	PN - Himmelsrichtung	PN - Datum	Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	Tribrommethan	Chlormethan	Trichlormethan	Tetrachlormethan	1,1-Dichlorethan	1,1,1-Trichlorethan	1,1,2-Trichlorethan	1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,2-Dichlorpropan	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	Tetrachlorethen	cis-1,3-Dichlorpropen	trans-1,3-Dichlorpropen	Chlorbenzol	1,2-Dichlorbenzol	1,3-Dichlorbenzol	1,4-Dichlorbenzol	Benzol	Methylbenzol	Ethylbenzol	Ethenylbenzol
1	Robinie		367254	5814539	102	W	13.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	3	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	5	6	3	7
2	Pappel		367302	5814529	258	SO	13.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	2	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	6	6	3	3
3	Birke		367382	5814492	60	NW	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	4	7	3	3
4	Robinie		367411	5814475	148	SSW	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	5	6	3	6
5	Birke		367517	5814440	106	N	13.8	2	1	1	3	4	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	6	3	3
6	Birke		367638	5814362	81	NW	13.8	1	1	1	3	6	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	5	7	3	3
7	Birke		367718	5814302	75	S	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	5	3	1	1	1	1	1	1	4	6	3	3
8	Weide		367211	5814485	102	W	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	4	4	1	1	1	1	1	1	6	6	3	3
9	Birke		367286	5814458	173	W	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	5	7	1	3
10	Weide		367345	5814419	134	N	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	7	7	3	3
11	Birke		367455	5814417	73	NO	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	7	6	1	3
12	Birke		367545	5814355	65	NNO	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	6	1	3
13	Birke		367590	5814318	58	SO	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	6	3	1	1	1	1	1	1	4	6	3	1
14	Birke		367160	5814381	153	NW	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	5	7	1	3
15	Birke		367268	5814349	200	S	10.8	1	1	1	3	7	3	1	3	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	7	6	1	3
16	Linde		367335	5814323	205	SW	10.8	1	1	1	3	5	3	1	3	1	1	3	1	1	1	3	6	1	1	1	1	1	1	3	6	1	3
17	Linde		367409	5814287	180	NO	10.8	1	1	1	2	4	3	1	1	1	1	2	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	7	7	1	3
18	Linde		367500	5814263	170	N	10.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	7	7	1	3
19	Birke		367592	5814196	145	O	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	5	7	1	3
20	Birke		367726	5814216	47	W	8.8	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	7	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
21	Birke		367767	5814179	165	NO	8.8	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	3	5	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
22	Birke		367140	5814270	75	NW	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	5	7	1	3
23	Ahorn		367220	5814257	135	SW	10.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	7	1	3
24	Birke		367296	5814222	69	SW	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	7	7	1	7
25	Robinie		367373	5814185	87	NNO	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	7	1	1	1	1	1	1	5	6	1	8
26	Birke		367455	5814158	150	S	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	4	7	1	3
27	Birke		367557	5814123	117	SW	8.8	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	5	1	1
28	Linde		367645	5814095	220	S	8.8	1	1	1	2	3	2	1	1	1	1	3	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3
29	Pappel		367746	5814058	98	NW	8.8	1	1	1	2	3	2	1	1	1	1	3	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	4	1	4
30	Prunus		367095	5814171	38	O	9.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	6	1	3
31	Rosskastanie		367162	5814146	172	NW	10.8	2	1	1	3	5	3	1	3	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	6	7	3	3
32	Robinie		367258	5814098	117	O	10.8	1	1	1	3	3	3	1	2	1	1	3	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	4	7	7	9
33	Robinie		367342	5814088	165	W	10.8	1	1	1	3	4	3	1	2	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	6	3	3
34	Ahorn		367419	5814052	111	SO	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	6	7	3	3
35	Pappel		367521	5814013	203	SO	8.8	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	3	3	1	3
36	Pappel		367631	5813986	228	SO	8.8	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	3	1	3
37	Ahorn		367692	5813939	123	NNW	8.8	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	2
38	Linde		367033	5814060	210	N	9.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	2	5	1	1
39	Ahorn		367132	5814019	110	NNW	9.8	1	1	1	3	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	6	1	3
40	Robinie		367218	5813990	212	SSW	9.8	1	1	1	2	3	2	1	1	1	1	3	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	2	4	1	3

Tab. A5b: Krampnitz-Phytoscreening: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

PN - Bezeichnung	Baumgattung	Bemerkung	Rechtswert utm	Hochwert	Baum-Umfang [cm]	PN - Himmelsrichtung	PN - Datum	Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	Tribrommethan	Chlormethan	Trichlormethan	Tetrachlormethan	1,1-Dichlorethan	1,1,1-Trichlorethan	1,1,2-Trichlorethan	1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,2-Dichlorpropan	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	Tetrachlorethen	cis-1,3-Dichlorpropen	trans-1,3-Dichlorpropen	Chlorbenzol	1,2-Dichlorbenzol	1,3-Dichlorbenzol	1,4-Dichlorbenzol	Benzol	Methylbenzol	Ethylbenzol	Ethenylbenzol
41	Robinie		367311	5813949	154	SW	9.8	1	1	1	3	4	2	1	1	1	1	3	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	5	1	3
42	Birke		367400	5813924	174	S	9.8	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	2	6	1	1
43	Ahorn		367446	5813892	165	S	8.8	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
44	Buche		367550	5813869	261	NO	8.8	1	1	1	1	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1
45	Pappel		367016	5813963	220	O	9.8	1	1	1	3	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	6	3	3
46	Buche		367093	5813965	109	NNO	9.8	1	1	1	3	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6	1	2
47	Linde		367171	5813893	225	NNO	7.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1
48	Birke		367286	5813892	114	SSO	9.8	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
49	Weide		366967	5813850	145	SO	6.8	1	1	1	4	3	3	1	2	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
50	Weide		367060	5813838	175	S	6.8	1	1	1	3	3	2	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	6	1	1
51	Linde		367148	5813827	104	SO	6.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	3	7	1	1	1	1	1	1	2	4	1	1
52	Birke		367262	5813817	105	SW	6.8	1	1	1	3	3	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	2
53	Linde		367354	5813812	212	N	6.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	2	4	2	1
54	Linde		367429	5813808	213	O	6.8	2	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1
55	Birke		366936	5813746	130	S	7.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1
56	Linde		367033	5813775	350	N	7.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	2	3	2	1
57	Birke		367180	5813697	163	S	7.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	2	4	1	1
58	Birke		367252	5813714	61	SO	7.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1
59	Birke		367352	5813710	195	O	6.8	1	1	1	3	3	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	5	1	2
60		kein Baum						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
61		kein Baum						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
62	Birke		367050	5813565	76	S	7.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1
63	Birke		367156	5813571	92	N	7.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1
64	Birke		367206	5813629	150	S	7.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	7	1	1
65		außerhalb der Liegenschaft; privat						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
66	?		367086	5813496	56	SW	7.8	1	1	1	3	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	2	2
67	Birke		367230	5813526	119	S	7.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1
68		außerhalb der Liegenschaft; privat						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
69	Birke		366588	5814809	55	NNO	22.8	1	1	1	3	3	3	1	3	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	5	1	3
70		kein DP-Punkt; entspricht aber 160						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
71	Ahorn		366813	5814737	58	S	21.8	1	1	1	1	5	3	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	3	7	1	1
72	Prunus		366885	5814719	82	S	22.8	1	1	1	3	5	3	1	3	1	1	2	1	5	8	7	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	3
73	Weide		366951	5814689	107	NO	21.8	1	1	1	3	4	3	1	1	3	1	1	1	1	3	6	4	1	1	1	1	1	1	3	4	1	2
74	Pappel		367042	5814650	108	NO	21.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	4	6	3	4
75	?		367143	5814579	74	SW	13.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	7	6	3	6
76	Pappel		366578	5814711	79	W	22.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	3	3	7	5	1	1	1	1	1	1	4	5	3	3
77	Pappel		366666	5814692	78	NO	22.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2	1	1	1	1	1	1	4	5	1	2
78	Robinie		366754	5814641	154	NO	21.8	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2	1	1	1	1	1	1	5	4	1	3
79	Birke		366859	5814627	162	NW	21.8	1	1	3	3	5	3	1	1	3	1	1	1	5	8	9	7	1	1	1	1	1	1	4	5	1	1
80	Birke		366936	5814600	58	NW	21.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	3	6	1	2

Tab. A5c: Krampnitz-Phytoscreening: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

PN - Bezeichnung	Baumgattung	Bemerkung	Rechtswert utm	Hochwert	Baum-Umfang [cm]	PN - Himmelsrichtung	PN - Datum	Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	Tribrommethan	Chlormethan	Trichlormethan	Tetrachlormethan	1,1-Dichlorethan	1,1,1-Trichlorethan	1,1,2-Trichlorethan	1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,2-Dichlorpropan	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	Tetrachlorethen	cis-1,3-Dichlorpropen	trans-1,3-Dichlorpropen	Chlorbenzol	1,2-Dichlorbenzol	1,3-Dichlorbenzol	1,4-Dichlorbenzol	Benzol	Methylbenzol	Ethylbenzol	Ethenylbenzol
81	Weide		367026	5814558	54	W	21.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	4	5	3	3
82	Birke		367125	5814518	58	NW	21.8	1	1	1	3	3	3	1	3	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	5	1	3
83	Weide		366530	5814645	92	WNW	21.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	5	1	1
84	Birke		366641	5814617	88	N	22.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	5	1	1	1	1	1	1	3	5	1	3
85	Pappel		366723	5814551	112	NNW	21.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	4	5	1	1	1	1	1	1	4	5	1	3
86	Birke		366793	5814528	111	NNW	21.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	7	1	3
87	Robinie		366875	5814481	51	NO	10.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	3	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	7	6	3	5
88	Eiche		366999	5814442	68	SO	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	7	3	7
89	Birke		367082	5814415	171	NNO	10.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	7	3	3
90	Pappel		366474	5814510	57	W	22.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	4	4	1	1	1	1	1	1	5	5	3	3
91	Pappel		366589	5814467	100	NW	22.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	7	5	3	3
92	Weide		366666	5814410	47	S	22.8	2	1	3	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	1	1	3	1	1	1	5	8	3	3
93	Robinie		366778	5814415	113	S	20.8	1	1	1	3	3	3	1	3	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	6	4	3	7
94	Birke		366851	5814388	123	O	20.8	1	1	1	3	3	3	1	3	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	6	1	2
95	Pappel		366895	5814362	60	SW	20.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	1	3	5	1	3
96	Birke		367044	5814329	53	S	20.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	3	5	1	1
97	Birke		366425	5814422	123	NNO	22.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	7	1	3
98	Weide		366552	5814380	83	SW	22.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	5	3	1	1	1	1	1	1	4	5	3	3
99	Pappel		366657	5814338	240	O	20.8	3	1	1	3	6	3	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	3	5	3	3
100	Birke		366726	5814307	88	O	20.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	4	6	1	1
101	Pappel		366818	5814281	126	S	20.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	5	3	5
102	Birke		366897	5814254	111	N	20.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	5	1	1
103	Robinie		367003	5814218	188	S	20.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	5	5	1	3
104	Pappel		366415	5814290	202	W	17.8	1	1	1	3	3	3	1	3	1	1	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	3	5	1	4
105	Pappel		366500	5814257	160	NO	17.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	4	7	4	3
106	?		366602	5814212	132	O	17.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	3	5	1	1
107	Eiche		366689	5814173	121	O	17.8	2	1	1	3	5	3	1	1	1	1	1	1	1	3	5	6	4	1	1	1	1	1	3	5	1	1
108	Linde		366771	5814171	220	N	17.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	5	7	3	1	1	1	1	1	1	3	4	3	3
109	?		366849	5814109	158	O	20.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	3	1
110	Ahorn		366972	5814073	120	W	20.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	3	6	1	1
111	Birke		366362	5814212	145	W	17.8	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	7	1	1
112	Pappel		366479	5814178	92	SO	17.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	3	1	1	1	9	7	3	1
113	?		366618	5814127	72	S	17.8	3	1	1	3	6	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	6	5	1	3
114	zusammengelegt mit 113 w g Versiegelung							ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
115	Ahorn		366713	5814058	170	N	14.8	1	1	1	4	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	4	7	1	3
116	Ahorn		366827	5814060	113	S	14.8	3	1	1	5	5	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	7	2	3
117	Ahorn		366930	5814012	103	N	14.8	1	1	1	6	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	3	7	1	2
118	Eiche		366445	5814093	60	W	17.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1
119	Robinie		366541	5814025	80	SO	17.8	1	1	1	3	3	3	1	1	3	1	3	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	4	3	7
120	Birke		366603	5813952	113	S	17.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	3	6	1	1

Tab. A5d: Krampnitz-Phytoscreening: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

PN - Bezeichnung	Baumgattung	Bemerkung	Rechtswert utm	Hochwert	Baum-Umfang [cm]	PN - Himmelsrichtung	PN - Datum	Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	Tribrommethan	Chlormethan	Trichlormethan	Tetrachlormethan	1,1-Dichlorethan	1,1,1-Trichlorethan	1,1,2-Trichlorethan	1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,2-Dichlorpropan	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	Tetrachlorethen	cis-1,3-Dichlorpropen	trans-1,3-Dichlorpropen	Chlorbenzol	1,2-Dichlorbenzol	1,3-Dichlorbenzol	1,4-Dichlorbenzol	Benzol	Methylbenzol	Ethylbenzol	Ethenylbenzol
121	Birke		366681	5813886	84	N	17.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	6	1	4
122	Pappel		366788	5813862	228	W	6.8	1	1	1	3	3	2	1	1	1	1	2	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	4	7	3	3
123	Pappel		366887	5813850	195	NWW	6.8	1	1	1	5	3	3	1	1	1	1	3	1	1	3	2	3	1	1	1	1	1	1	2	5	1	2
124	Birke		366829	5813928	139	O	14.8	1	1	1	4	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1	1	3	7	2	4
125	Birke		366756	5813958	120	W	14.8	3	1	1	4	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	4	7	3	3
126	Ahorn		366654	5813978	326	SW	14.8	1	1	1	5	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	4	7	3	2
127	Weide		367039	5814688	139	SO	23.8	3	1	1	3	3	3	1	2	1	1	1	1	1	3	1	3	1	1	1	1	1	1	4	5	1	1
128	Weide		366991	5814731	212	SW	23.8	1	1	1	3	3	3	1	2	1	1	2	1	2	7	6	3	1	1	1	1	1	1	6	7	3	3
129	Esche		366884	5814752	67	S	27.8	1	1	1	2	4	3	3	3	1	1	1	1	7	1	6	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	2
130		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
131	Pappel		366722	5814826	86	SW	24.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	7	4	1	1	1	1	1	1	4	4	1	3
132	Weide		367137	5814691	50	W	23.8	1	1	2	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	5	7	1	3
133	Weide		367091	5814723	185	W	23.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	5	4	3	1	1	1	1	1	1	4	5	3	2
134	?		367044	5814761	81	W	23.8	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	4	6	3	3
135	Weide		366931	5814810	48	S	27.8	1	1	1	3	3	3	3	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	7	6	4
136		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
137		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
138		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
139	Weide		367244	5814636	81	S	27.8	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	4	8	5	9
140	?		367172	5814743	33	SW	23.8	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	2	1	1	4	3	3	1	1	1	1	1	1	4	7	3	3
141	Weide		367116	5814772	153	SO	23.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	2	1	1	4	6	3	1	1	1	1	1	1	5	9	3	5
142		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
143		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
144		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
145		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
146		nicht vergeben						ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
147	Weide		367331	5814615	280	O	27.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	7	1	3
148	Eiche		367307	5814718	64	N	27.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	4	1	3	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
149	Eiche		367389	5814738	105	O	27.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	1
150	Pappel		367313	5814787	107	N	27.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	4
151	Weide		367130	5814823	125	S	23.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	4	5	3	1	1	1	1	1	1	5	6	3	3
152	Pappel		367190	5814830	153	O	23.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	3	1	1	2	5	3	1	1	1	1	1	1	2	5	3	3
153	?		367074	5814849			5.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	5	1	1
154	Weide		367157	5814875	269		5.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
155	?		367118	5814893	80		5.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	3	7	1	3
156	Robinie		367115	5814958	102		5.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	3
157	Robinie		367148	5814980	98		5.9	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6	1	1	1	1	1	1	4	6	2	8
158	Weide		367065	5814929	170		5.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	4	6	1	1
159	?		367022	5814897	32		5.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	7	1	7
160	Prunus		366684	5814800	50		5.9	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1

Tab. A5e: Krampnitz-Phytoscreening: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

PN - Bezeichnung	Baumgattung	Bemerkung	Rechtswert utm	Hochwert	Baum-Umfang [cm]	PN - Himmelsrichtung	PN - Datum	Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	Tribrommethan	Chlormethan	Trichlormethan	Tetrachlormethan	1,1-Dichlorethan	1,1,1-Trichlorethan	1,1,2-Trichlorethan	1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,2-Dichlorpropan	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	Tetrachlorethen	cis-1,3-Dichlorpropen	trans-1,3-Dichlorpropen	Chlorbenzol	1,2-Dichlorbenzol	1,3-Dichlorbenzol	1,4-Dichlorbenzol	Benzol	Methylbenzol	Ethylbenzol	Ethenylbenzol
161	Pappel		366621	5814845	50	SW	6.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	3
162	Pappel		366637	5814909	62	W	6.9	1	1	2	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	2	4	4	1	1	1	1	1	1	4	4	1	3
163	Weide		367691	5814348	126	N	6.9	3	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	4	6	6	1	1	1	1	1	1	5	7	1	2
164	Birke		367533	5814342	61	N	6.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	5	1	1
165	Weide		367743	5814301	44	SW	6.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	6	5	3	5
166	Ahorn		367768	5814230	52	SO	6.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	7	3	1	1	1	1	1	3	7	1	2
167	Weide		367808	5814176	404	NO	6.9	1	1	1	3	7	3	1	1	1	1	1	1	3	5	7	7	1	1	5	1	3	1	5	5	1	1
168	Prunus		367628	5814404	70	NO	6.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	3	4	1	2
169	Weide		367519	5814466	198	W	6.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	3	7	5	3	1	1	1	1	1	3	4	1	1
170	Birke		367370	5814529	94	NO	6.9	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	5	1	1
171	Ahorn		367230	5814261	148	SW	7.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	4	1	1
172	Platane		367223	5814260	190	S	7.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	6	1	1
173	Robinie		367219	5814272	143		7.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	6	1	1	1	1	1	3	5	1	3
174	Birke		367221	5814256	74	O	7.9	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	2
175	Birke		367304	5813952	130	S	7.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	2	7	1	1
176	Birke		367336	5813944	132	S	7.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	5	1	1
177	Birke		367288	5813937	110		7.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	4	5	1	1
178	Esche		366674	5813870	39	N	7.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	6
179	nicht vergeben							ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
180	Robinie		366584	5813982	106	NO	10.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1	1	1	1	4	4	1	3
181	Birke		366558	5814037	94	SO	10.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	3	4	1	2
182	Robinie		366500	5814069	72	N	10.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	4	1	4
183	Robinie		366436	5814108	144	N	10.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	5	3	3
184	Birke		366334	5814195	131	NW	10.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	3	5	1	1
185	Birke		366350	5814249	141	NO	10.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1	3	5	1	1
186	Weide		366368	5814312	52	O	10.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	5	4	1	3
187	Robinie		366378	5814364	87	SO	10.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	4	5	3	8
188	Weide		366381	5814402	100	NW	10.9	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	3	5	1	3
189	Weide		367112	5814996	44	NO	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	6	3	7
190	Prunus		367070	5814977	94	N	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
191	Birke		366974	5814915	107	O	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	5	1	1
192	?		367043	5814935	38	NW	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	6	2	3
193	Pappel		366523	5814538	92	W	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	3	4	1	3
194	Birke		366502	5814463	85	SW	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	3	5	1	2
195	Prunus		366567	5814440	54	NW	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
196	Pappel		366638	5814277	236	NW	11.9	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	4	6	3	1	1	1	1	1	3	4	1	3
197	Birke		366497	5814340	57	W	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	3	5	1	2
198	Linde		366666	5814191	247	SW	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1
199	Linde		366784	5814219	125	W	11.9	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	2	5	3	1	1	1	1	1	2	4	1	1
200	Apfel		366756	5814258	59	SO	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	3	4	1	1

Tab. A5f: Krampnitz-Phytoscreening: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

PN - Bezeichnung	Baumgattung	Bemerkung	Rechtswert utm	Hochwert	Baum-Umfang [cm]	PN - Himmelsrichtung	PN - Datum	Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	Tribrommethan	Chlormethan	Trichlormethan	Tetrachlormethan	1,1-Dichlorethan	1,1,1-Trichlorethan	1,1,2-Trichlorethan	1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,2-Dichlorpropan	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	Tetrachlorethen	cis-1,3-Dichlorpropen	trans-1,3-Dichlorpropen	Chlorbenzol	1,2-Dichlorbenzol	1,3-Dichlorbenzol	1,4-Dichlorbenzol	Benzol	Methylbenzol	Ethylbenzol	Ethenylbenzol
201	Ahorn		366596	5814212	140	S	11.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	4	1	1
202	Weide		366513	5813861	118	NO	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	6	1	1
203	nicht vergeben							ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
204	nicht vergeben							ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
205	?		366421	5813969	32	N	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	7	3	4
206	Eiche		366366	5814049	0	W	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
207	Weide		366309	5814107	74	W	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	6	3
208	Weide		366383	5814443	44	N	17.9	1	1	1	1	5	3	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
209	Weide		366410	5814491	45	SW	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
210	Weide		366441	5814531	48	NW	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	3
211	Weide		366483	5814606	62	W	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	4	4	1	1
212	Weide		366509	5814717	143	SO	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
213	Pappel		366412	5814495	37	NW	17.9	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	5	7	3	6
214	Pappel		366437	5814546	26	O	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	4	5	1	3
215	Weide		366500	5814662	65	O	17.9	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
216	Weide		366521	5814691	26	N	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
217	Weide		366507	5814714	32	N	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	3
218	Robinie		366534	5814775	35	S	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	4
219	Robinie		366532	5814769	88	N	20.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	1	5
220	Robinie		366575	5814829	63	SO	20.9	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	3
221	Robinie		366549	5814821	55	W	20.9	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	4	5	1	4
222	Pappel		366567	5814904	160	S	20.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	2
223	Robinie		366598	5814907	37	N	20.9	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	5	1	8
1310	Esche		366762	5814811	62	S	24.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	2
V1	Eiche		366219	5814008	72	SO	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	5	1	1
V2	Weide		366264	5813972	132	W	17.9	3	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	6	1	3
V3	Weide		366356	5813822		SW	17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	6	5
V3'	Birke		366349	5813876			17.9	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	6	3	7
V4'	Pappel		366392	5813773	50	N	17.9	1	1	3	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	5
Z1	?		366724	5814894	56		28.8	1	1	1	1	3	3	1	2	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	3	1	1
Z10	Esche		366752	5814941	86	SW	29.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	1	2
Z2	Weide		366796	5814863	33	W	28.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	3	7	1	1
Z3	Weide		366823	5814807	52	S	28.8	1	1	1	1	4	3	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	3
Z4	Weide		366858	5814829	152	W	28.8	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	3	7	1	3	1	1	1	1	1	1	3	4	1	1
Z5	Weide		366892	5814840	230	N	28.8	1	1	1	2	3	3	3	1	1	1	1	1	4	8	1	1	1	1	1	1	1	1	4	5	1	1
Z6	Birke		366906	5814895	107	SO	29.8	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	5	1	1
Z7	Weide		366935	5814871	45	N	29.8	1	1	1	2	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	8	1	4
Z8	Weide		367027	5814837	63	W	29.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	3	4	3	1	1	1	1	1	1	4	4	1	1
Z9	Weide		366990	5814839	42	O	29.8	1	1	1	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	7	1	3

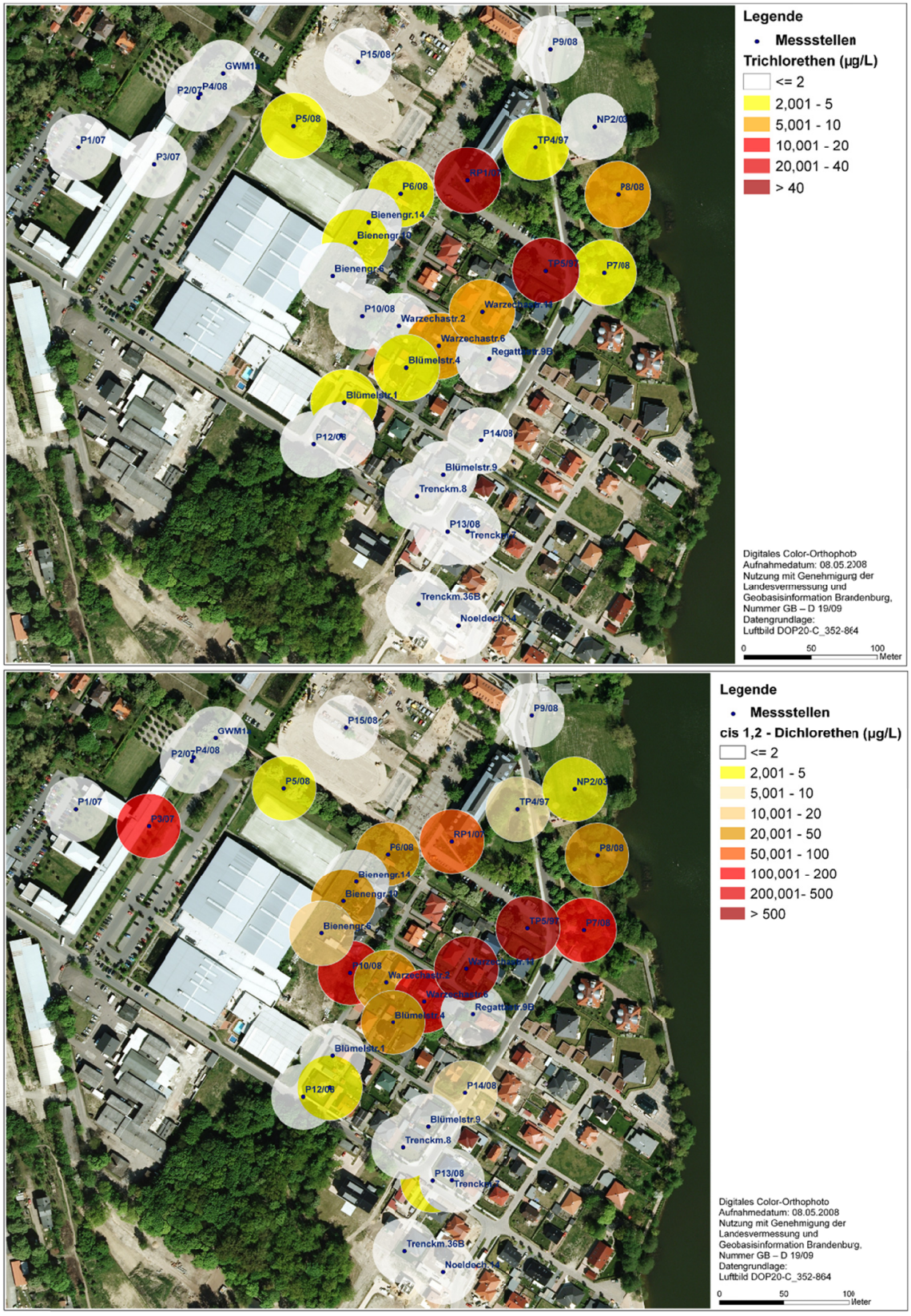

Abb. A13: Neuruppin: Untersuchungsgebiet mit Grundwassermessstellen und privaten Brunnen sowie darin ermittelten abgestuften Grundwasserkonzentration für TCE (oben) und cDCE (unten); Quelle UFZ

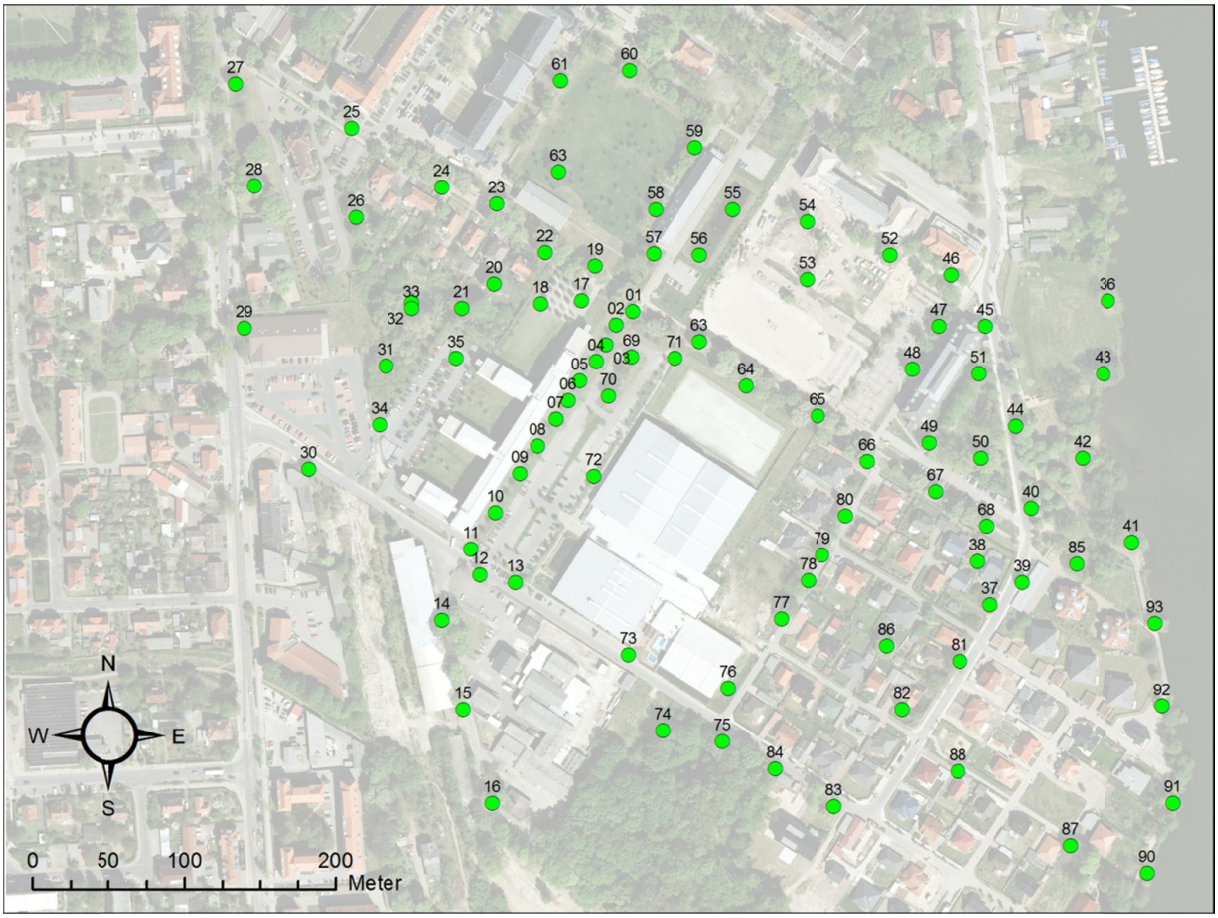

Abb. A14: Neuruppin: Lage und Bezeichnung der beprobten Bäume; Quelle Luftbild: UFZ

Tab. A6: Neuruppin: Vergleich der bei beiden Probnahmekampagnen beprobten Bäume anhand der semiquantitativen Bewertungen für tDCE, cDCE, TCE und 1,2DCA

BEZ	BAUMART	DATUM erste PN	tDCE	tDCE PN 07.09.	cDCE	cDCE PN 07.09.	TCE	TCE PN 07.09.	1,2DCA	1,2DCA PN 07.09.
01	Kastanie	18.08.	1	1	1	1	6	6	1	1
50	Eiche	20.08.	1	1	7	7	6	6	8	8
63	Kastanie	20.08.	1	1	1	1	1	1	1	1
64	Kastanie	20.08.	1	1	1	1	1	1	1	1
65	Kastanie	20.08.	1	1	1	1	1	1	1	1
66	Kastanie	20.08.	1	1	1	1	1	1	1	1
67	Kastanie	20.08.	1	1	1	1	3	1	1	1
68	Kastanie	20.08.	5	5	8	8	6	6	7	9
70	Birke	21.08.	1	1	1	1	1	1	1	1
80	Ahorn	21.08.	1	1	1	1	1	1	1	1

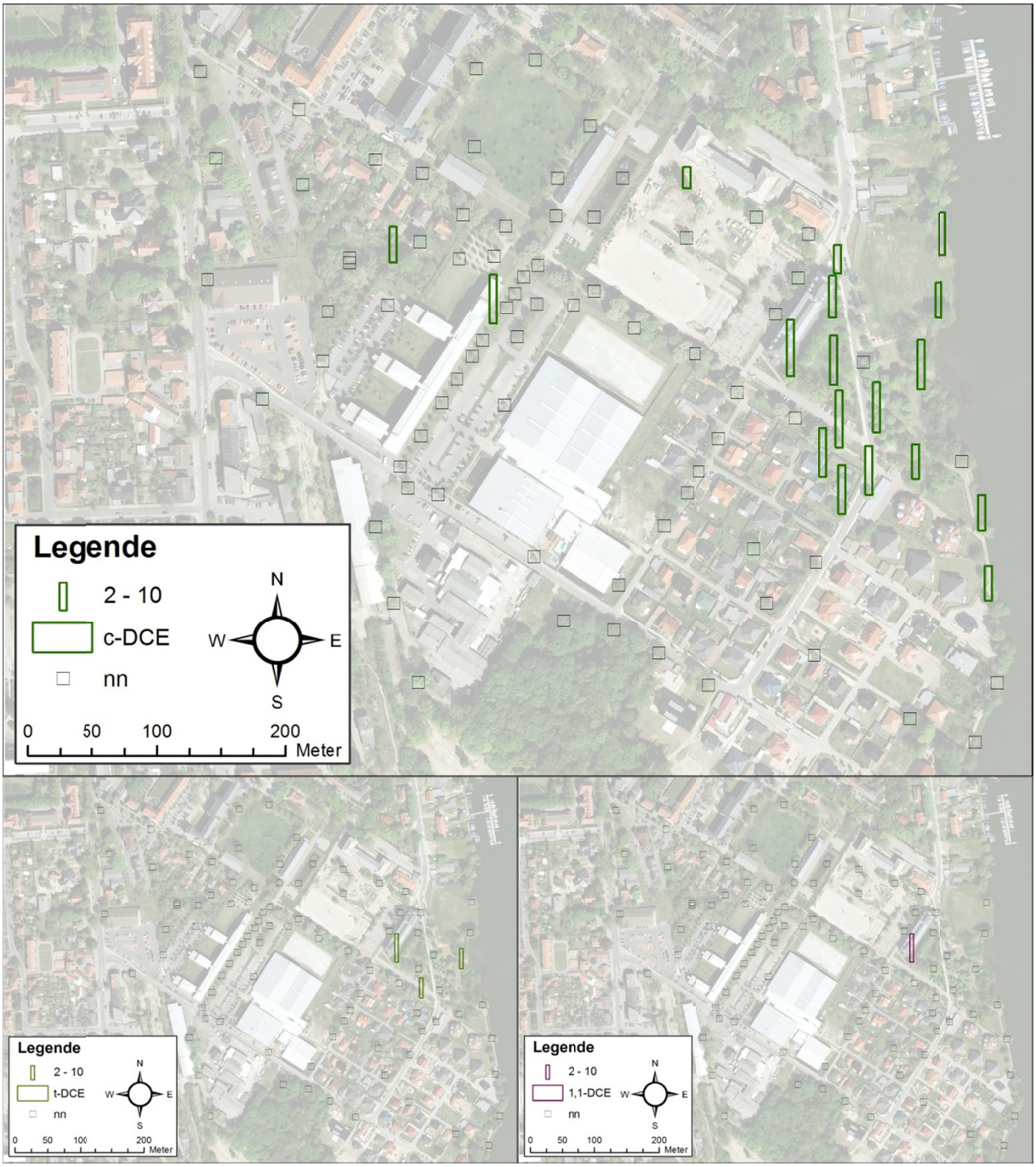

Abb. A15: Neuruppin: Standortverteilung ermittelter Belastungen für cDCE (oben), tDCE (u. links) und 1,1DCE (u. rechts) aus den Baumproben; Balkenhöhe entspricht semi-quantitativer Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

Tab. A7: Neuruppin: Min. und max. gemessene Konzentrationen für cDCE, TCE und 1,2DCA

Konzentration bezogen auf in	cDCE		TCE		1,2DCA	
	enthaltenes Wasser ng/L	Trocken-masse ng/kg	enthaltenes Wasser ng/L	Trocken-masse ng/kg	enthaltenes Wasser ng/L	Trocken-masse ng/kg
Minimum	7,15	4,86	1,25	1,59	9,01	4,32
Maximum	2826	2050	14464	13718	8357	4804

Tab. A8a: Neuruppin: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

Bezeichnung	Probenahmdatum	Baumgattung	Probenahmrichtung	Baumumfang	POINT_X_utm	POINT_X_bra	POINT_Y	Chlorethen	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	1,2-Dichlorethan
01	18.08.	Rosskastanie	S	270	352413	3352413	5865330	1	1	1	1	6	1
02	18.08.	Linde	O	54	352402	3352402	5865321	1	1	1	1	1	1
03	18.08.	Linde	O	50	352395	3352395	5865308	1	1	1	1	1	1
04	18.08.	Robinie	W	70	352389	3352389	5865297	1	1	1	1	5	1
05	18.08.	Linde	O	44	352378	3352378	5865284	1	1	1	7	8	1
06	18.08.	Linde	O	46	352370	3352370	5865271	1	1	1	1	7	1
07	18.08.	Linde	O	49	352362	3352362	5865259	1	1	1	1	7	1
08	18.08.	Linde	O	45	352350	3352350	5865241	1	1	1	1	8	4
09	18.08.	Linde	O	44	352338	3352338	5865223	1	1	1	1	1	1
10	18.08.	Linde	O	47	352322	3352322	5865197	1	1	1	1	7	4
11	18.08.	Linde	O	39	352306	3352306	5865173	1	1	1	1	1	1
12	18.08.	Ahorn	S	214	352312	3352312	5865156	1	1	1	1	1	1
13	18.08.	Ahorn	S	98	352335	3352335	5865151	1	1	1	1	1	1
14	18.08.	Ahorn	W	235	352287	3352287	5865126	1	1	1	1	1	1
15	18.08.	Ahorn	W	174	352301	3352301	5865067	1	1	1	1	1	1
16	18.08.	Ahorn	O	279	352320	3352320	5865005	1	1	1	1	1	1
17	19.08.	Linde	O	42	352379	3352379	5865337	1	1	1	1	7	1
18	19.08.	Linde	SW	47	352352	3352352	5865335	1	1	1	1	4	1
19	19.08.	Rosskastanie	S	215	352388	3352388	5865360	1	1	1	1	1	1
20	19.08.	Ahorn	N	243	352321	3352321	5865348	1	1	1	1	1	1
21	19.08.	Weide	So	135	352300	3352300	5865332	1	1	1	5	7	8
22	19.08.	Rosskastanie	S	230	352355	3352355	5865369	1	1	1	1	1	1
23	19.08.	Rosskastanie	W	255	352323	3352323	5865401	1	1	1	1	1	1

Tab. A8b: Neuruppin: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

Bezeichnung	Probenahmdatum	Baumgattung	Probenahmrichtung	Baumumfang	POINT_X_utm	POINT_X_bra	POINT_Y	Chlorethen	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	1,2-Dichlorethan
24	19.08.	Rosskastanie	N	170	352287	3352287	5865412	1	1	1	1	1	1
25	19.08.	Rosskastanie	N	156	352227	3352227	5865451	1	1	1	1	1	1
26	19.08.	Buche	N	120	352230	3352230	5865392	1	1	1	1	1	1
27	19.08.	Linde	W	154	352150	3352150	5865480	1	1	1	1	1	1
28	19.08.	Ahorn	W	175	352163	3352163	5865413	1	1	1	1	1	1
29	19.08.	Robinie	O	220	352156	3352156	5865319	1	1	1	1	1	1
30	19.08.	Weide	S	82	352199	3352199	5865226	1	1	1	1	1	1
31	19.08.	Robinie	O	86	352250	3352250	5865294	1	1	1	1	1	1
32	19.08.	Weide	S	103	352267	3352267	5865336	1	1	1	1	1	1
33	19.08.	Schilf		0	352267	3352267	5865332	1	1	1	1	1	1
34	19.08.	Ahorn	No	43	352246	3352246	5865255	1	1	1	1	1	1
35	19.08.	Ahorn	No	50	352296	3352296	5865299	1	1	1	1	1	1
36	20.08.	Weide	S	420	352727	3352727	5865337	1	1	1	6	3	7
37	20.08.	Walnuss	O	160	352649	3352649	5865136	1	1	1	7	6	1
38	20.08.	Pflaume	W	101	352641	3352641	5865165	1	1	1	7	7	5
39	20.08.	Rosskastanie	W	147	352670	3352670	5865151	1	1	1	7	4	4
40	20.08.	Rosskastanie	W	102	352676	3352676	5865200	1	1	1	7	5	1
41	20.08.	Ahorn	W	56	352743	3352743	5865177	1	1	1	1	1	1
42	20.08.	Ahorn	O	57	352710	3352710	5865233	1	1	5	7	7	4
43	20.08.	Birke	NO	140	352724	3352724	5865289	1	1	1	5	5	4
44	20.08.	Rosskastanie	W	78	352666	3352666	5865254	1	1	1	1	1	1
45	20.08.	Linde	Sw	103	352646	3352646	5865320	1	1	1	4	7	1
46	20.08.	Birke	W	160	352623	3352623	5865354	1	1	1	1	1	1

Tab. A8c: Neuruppin: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

Bezeichnung	Probenahmdatum	Baumgattung	Probenahmrichtung	Baumumfang	POINT_X_utm	POINT_X_bra	POINT_Y	Chlorethen	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	1,2-Dichlorethan
47	20.08.	Linde	W	159	352615	3352615	5865320	1	1	1	1	3	1
48	20.08.	Linde	W	0	352598	3352598	5865292	1	1	1	1	1	1
49	20.08.	Eiche	W	230	352609	3352609	5865243	1	5	7	8	9	7
50	20.08.	Eiche	W	228	352643	3352643	5865233	1	1	1	7	6	8
51	20.08.	Buche	W	66	352642	3352642	5865289	1	1	1	6	7	1
52	20.08.	Linde	N	216	352583	3352583	5865367	1	1	1	1	1	1
53	20.08.	Ahorn	N	170	352528	3352528	5865351	1	1	1	1	1	1
54	20.08.	Pappel	N	164	352528	3352528	5865389	1	1	1	3	7	1
55	20.08.	Weide	NW	60	352479	3352479	5865397	1	1	1	1	1	1
56	20.08.	Schilf		0	352457	3352457	5865367	1	1	1	1	1	1
57	20.08.	Birke	Nw	125	352427	3352427	5865368	1	1	1	1	1	1
58	20.08.	Linde	N	173	352428	3352428	5865397	1	1	1	1	1	1
59	20.08.	Linde	S	115	352454	3352454	5865438	1	1	1	1	1	1
60	20.08.	Linde	S	166	352411	3352411	5865489	1	1	1	1	1	1
61	20.08.	Linde	Os	168	352365	3352365	5865482	1	1	1	1	1	1
63	20.08	Pappel?	N	136	352364	3352364	5865422	1	1	1	1	1	1
63	20.08.	Rosskastanie	N	300	352457	3352457	5865310	1	1	1	1	1	1
64	20.08.	Rosskastanie	N	195	352488	3352488	5865281	1	1	1	1	1	1
65	20.08.	Rosskastanie	N	231	352535	3352535	5865261	1	1	1	1	1	1
66	20.08.	Rosskastanie	N	268	352568	3352568	5865231	1	1	1	1	1	1
67	20.08.	Rosskastanie	Nw	285	352613	3352613	5865211	1	1	1	1	3	1
68	20.08.	Rosskastanie	N	291	352647	3352647	5865188	1	1	5	8	6	7
69	21.08.	Birke	W	194	352412	3352412	5865300	1	1	1	1	7	7

Tab. A8d: Neuruppin: Datum der Probenahme und Gattung, Richtung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

Bezeichnung	Probenahmdatum	Baumgattung	Probenahmrichtung	Baumumfang	POINT_X_utm	POINT_X_bra	POINT_Y	Chlorethen	1,1-Dichlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-Dichlorethen	Trichlorethen	1,2-Dichlorethan
70	21.08.	Birke	W	125	352397	3352397	5865274	1	1	1	1	1	1
71	21.08.	Robinie	W	62	352441	3352441	5865299	1	1	1	1	1	1
72	21.08.	Ahorn	NW	42	352387	3352387	5865221	1	1	1	1	1	1
73	21.08.	Linde	N	44	352410	3352410	5865103	1	1	1	1	1	1
74	21.08.	Birke	N	205	352433	3352433	5865053	1	1	1	1	1	1
75	21.08.	Eiche	N	91	352472	3352472	5865046	1	1	1	1	1	1
76	21.08.	Ahorn	W	91	352476	3352476	5865081	1	1	1	1	1	1
77	21.08.	Ahorn	S	143	352511	3352511	5865127	1	1	1	1	1	1
78	21.08.	Ahorn	W	104	352529	3352529	5865152	1	1	1	1	1	1
79	21.08.	Ahorn	Os	131	352538	3352538	5865169	1	1	1	1	1	1
80	21.08.	Ahorn	W	127	352554	3352554	5865195	1	1	1	1	1	1
81	21.08.	Birke	N	138	352629	3352629	5865099	1	1	1	1	1	1
82	21.08.	Birke	W	150	352591	3352591	5865067	1	1	1	1	1	1
83	21.08.	Rosskastanie	N	165	352546	3352546	5865003	1	1	1	1	1	1
84	21.08.	Ahorn	O	150	352507	3352507	5865028	1	1	1	1	1	1
85	21.08.	Ahorn	On	110	352706	3352706	5865163	1	1	1	5	1	1
86	21.08.	Ahorn	N	185	352581	3352581	5865109	1	1	1	1	1	1
87	21.08.	Ahorn	W	116	352702	3352702	5864977	1	1	1	1	1	1
88	21.01.	Walnuss	S	117	352628	3352628	5865026	1	1	1	1	1	1
89	21.08.	Erle	W	215	352737	3352737	5864913	1	1	1	1	1	1
90	21.08.	Erle	W	73	352753	3352753	5864959	1	1	1	1	1	1
91	21.08.	Birke	W	161	352770	3352770	5865005	1	1	1	1	1	1
92	21.08.	Weide	W	366	352763	3352763	5865069	1	1	1	5	6	7
93	21.08.	Weide	W	179	352758	3352758	5865124	1	1	1	5	1	6

Tab. A9: Hamburg: Datum der Probenahme und Gattung, Umfang, Hoch- und Rechtswert zu den beprobten Bäumen, sowie Schadstoffbelastungen aus Baumkernen anhand der semiquantitativen Bewertung: 1 – nicht enthalten; 2 – unsicher bis 10 – sehr viel enthalten

Bezeichnung	Gattung	Stamm-umfang [cm]	Rechtswert [utm]	Hochwert	Probenahme-tag	Probe	PCE
1	Eiche	83	3565518	5922824	21.07.10	Bohrkern	1
2	Eiche	71	3565558	5922827	21.07.10	Bohrkern	1
3	Eiche	80	3565589	5922832	21.07.10	Bohrkern	1
4	Eiche	k.A.	3565499	5922869	21.07.10	Bohrkern	4
5	Eiche	57	3565506	5922952	21.07.10	Bohrkern	1
6	Esche	173	3565527	5923144	21.07.10	Bohrkern	1
7	Ahorn	81	3565503	5923053	21.07.10	Bohrkern	1
8	Ahorn	93	3565503	5923042	21.07.10	Bohrkern	1
9	Ahorn	64	3565490	5922978	21.07.10	Bohrkern	1
10	Ahorn	135	3565484	5922932	21.07.10	Bohrkern	1
11	Ahorn	92	3565505	5922906	21.07.10	Bohrkern	7
12	Platane	192	3565476	5922856	21.07.10	Bohrkern	7
13	Eiche	193	3565493	5922817	21.07.10	Bohrkern	4
14	Ahorn	123	3565467	5922800	21.07.10	Bohrkern	7
15	Erle	134	3565421	5922980	21.07.10	Bohrkern	1
16	Buche	188	3565447	5922953	21.07.10	Bohrkern	1
17	Buche	310	3565434	5922923	21.07.10	Bohrkern	1
18	Eiche	182	3565397	5922874	21.07.10	Bohrkern	1
19	Buche	225	3565401	5922911	21.07.10	Bohrkern	1
20	Buche	262	3565400	5922943	21.07.10	Bohrkern	1
21	Apfel	142	3565375	5922959	21.07.10	Bohrkern	1
22	Pflaume	143	3565370	5922904	21.07.10	Bohrkern	1
23	Apfel	80	3565383	5922834	21.07.10	Bohrkern	1
24	Eiche	133	3565432	5922852	21.07.10	Bohrkern	1
25	Erle	170	3565405	5922815	21.07.10	Bohrkern	1
26	Fichte	80	3565404	5922774	21.07.10	Bohrkern	1
27	Apfel	126	3565400	5922775	21.07.10	Bohrkern	1
28	Eiche	182	3565377	5922767	21.07.10	Bohrkern	1
29	Weide	170	3565373	5922779	21.07.10	Bohrkern	1
30	Schilf	-	3565298	5922604	21.07.10	Stängel	1
31	Ahorn	109	3565451	5922743	22.07.10	Bohrkern	6
32	Ahorn	104	3565430	5922695	22.07.10	Bohrkern	3
33	Eiche	53	3565444	5922653	22.07.10	Bohrkern	1
34	Eiche	188	3565426	5922615	22.07.10	Bohrkern	1
35	Ahorn	110	3565413	5922650	22.07.10	Bohrkern	4
36	Eiche	139	3565399	5922599	22.07.10	Bohrkern	3
37	Buche	150	3565176	5922569	22.07.10	Bohrkern	1
38	Pappel	132	3565248	5922622	22.07.10	Bohrkern	1
39	Eiche	270	3565284	5922652	22.07.10	Bohrkern	1
40	Hartriegel	-	3565274	5922532	22.07.10	Spross	1
41	Schilf	-	3565272	5922559	22.07.10	Stängel	1
42	Weide	-	3565278	5922563	22.07.10	Zweig	1
43	Weide	-	3565294	5922618	22.07.10	Zweig	1
44	Weide	-	3565311	5922645	22.07.10	Zweig	1
45	Hasel	-	3565321	5922685	22.07.10	Spross	1
46	Hasel	-	3565298	5922754	22.07.10	Spross	1
47	Hasel	-	3565346	5922964	22.07.10	Spross	1
48	Hasel	-	3565364	5923014	22.07.10	Spross	1

Tab. A10: Hamburg: Minima, Maxima, Mittelwerte (MW) und Variationskoeffizienten (VK) der Trockenmasse zu den unterschiedlichen Probenarten und zu deren Wassergehalte

	Trockenmasse				Wassergehalt bezogen auf die Trockenmasse			
	min [g]	**max [g]**	**MW [g]**	**VK [%]**	**min [%]**	**max [%]**	**MW [%]**	**VK [%]**
Gesamt	0,31	2,29	0,70	54	32	261	95	56
Bohrkerne	**0,31**	**0,62**	**0,53**	**13**	**32**	**195**	**73**	**36**
Zweige/Sprosse	0,61	1,79	1,22	20	142	261	194	20
Schilf	1,46	2,29	1,84	22	115	133	123	6

Anhang 2

auf beiligender DVD

mit

- Berechnungstabellen -

- Berichten -

- Bildern -

- Chromatogrammen -

- Graphiken -

- Tabellen -