



Abbildung 2: Open-Top-Kammer mit gefilterter, schadstofffreier Luft zur Ermittlung der verfahrensabhängigen, anzuuchtbedingten Anreicherung von Schadstoffen „unbelasteter“ Grünkohl-Pflanzen

5 Beschreibung und Beurteilung der Ergebnisse

5.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP)

5.1.1 Beurteilungskriterien

Die Bewertung der Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Summe der PAH-Komponenten) und Benzo(a)pyren (BaP) in den exponierten Grünkohlpflanzen erfolgt anhand von Beurteilungsstufen bzw. Wirkungsniveaus, die in erster Linie auf der Basis vorhandener Ergebnisse aus der routinemäßigen Anwendung des Grünkohlverfahrens abgeleitet wurden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Beurteilungskriterien für Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen

Grünkohl-Verfahren	Kontrollpflanzen (Open-Top-Kammer)	Beurteilungsstufe bzw. Wirkungsniveau				
		1 sehr niedrig	2 niedrig	3 mittel	4 hoch	5 sehr hoch
Schadstoff	µg/kg Trockensubstanz					
PAH-Summe	184	bis 184	184 - 1.000	1.001-2.000	2.001-4.000	über 4.000
Benzo(a)pyren	1,0	bis 1,0	1,0 - 20,0	20,1 - 40,0	40,1 – 80,0	über 80,0

PAH- bzw. BaP-Gehalte in Grünkohlpflanzen, die oberhalb der PAH- und BaP-Gehalte der Grünkohl-Kontrollpflanzen aus der Open-Top-Kammer - die mit gefilterter schadstofffreier Luft betrieben wird - liegen, sind als immissionsbedingt einzustufen. Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Beurteilungskriterien ermöglichen eine qualitative Beurteilung der Belastungssituation.

Weiterhin können zur Beurteilung der PAH- und BaP-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen Vergleichswerte herangezogen werden, die im Rahmen verschiedener Untersuchungen mit dem Grünkohlverfahren in unterschiedlich belasteten Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland erhoben wurden (Tabelle 5). Die Spannweite reicht von Daten, die direkt an Autobahnen ermittelt wurden, über Daten aus städtischen bis hin zu ländlichen Gebieten. 'Unbelastete' Grünkohl-Kontrollpflanzen wiesen im langjährigen Mittel PAH-Gehalte von ca. 170 µg PAH/kg TS bzw. BaP-Gehalte von ca. 2 µg BaP/kg TS auf. Die Normalgehalte von Pflanzen an BaP werden mit 10 µg BaP/kg TS angegeben (Borneff, 1995).

Tabelle 5: PAH in exponierten Grünkohlpflanzen aus verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland (Konzentrationsangaben in µg/kg TS)

Untersuchungsraum (Zahl der Messpunkte/ Analysenwerte)	Untersuchungs- jahr	PAH-Summe Mittelwert (Bereich)	Benzo(a)pyren Mittelwert (Bereich)	Literatur
Österreich: - ländliche Gebiete/ Stadttrand (25) - städtische Gebiete/ Stadtzentrum (15)	1995-2004	848 (403 - 1364) 1786 (1057 - 4269)	3,2 (1,2 - 8,7) 9,5 (2,6 - 28)	TÜV Süddeutschland unveröffentlicht
Süddeutschland: (12 Untersuchungen): - ländliche Gebiete/ Stadttrand (45/72) - städtische Gebiete/ Stadtzentrum (18/30) - industrielle Ballungs- gebiete (7/15)	1989-2004	1036 (388 - 2356) 1828 (840 - 4632) 1776 (784 - 2972)	9 (3,2 - 22) 16 (4,4 - 37) 29 (7,6 - 93)	TÜV Süddeutschland, unveröffentlicht
Einzeluntersuchungen:				
Ruhrgebiet (17)	1989	2740 (1844 - 3904)	19 (7,6 - 55)	TÜV Süddeutschland, unveröffentlicht
Raum Frankfurt (12)	1978/79	2540 (1160 - 5052)	38 (18 - 84)	Steubing et al., 1983
München - Stachus (1)	1993	3500	46	Peichl et al., 1996
Autobahnprofil (3) 5, 30, 150 m	1985	3528 (2932 - 6808)	40 (20 - 70)	Nobel und Michen- felder, 1986
Sachsen-Anhalt (50) (UG 10/9/ 6)	1992-96	1435 (400 - 4076)	14 (4,8 - 35,2)	MUN, 1994
Chemnitz (20)	1994	2012 (1356 - 2680)	41 (23 - 66)	TÜV Süddeutschland, unveröffentlicht
Dresden (20)	1995	1080 (411 - 3152)	11 (4 - 39)	TÜV Süddeutschland, unveröffentlicht
Kontrollpflanzen *	1986-2004	170 (115 - 332)	2 (0,4 - 5,5)	TÜV Süddeutschland, unveröffentlicht

*) Mittelwert von bis zu 4 Parallelproben pro Untersuchungsjahr (Kontrollpflanzen vor der Exposition bzw. aus einer Open-Top-Kammer mit gefilterter, schadstofffreier Luft)



5.1.2 Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen

In Karte 2 werden die Gehalte der in Graz und Leoben exponierten Grünkohlpflanzen an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und an Benzo(a)pyren (BaP) anhand der Beurteilungsstufen aus Tabelle 4 bewertet. Die Einzelwerte der 20 untersuchten PAH-Komponenten sowie die PAH-Summen für die 5 Messpunkte und für die Grünkohl-Kontrollpflanzen aus der Open-Top-Kammer sind Anhang 2, Tab. A2-1 zu entnehmen.

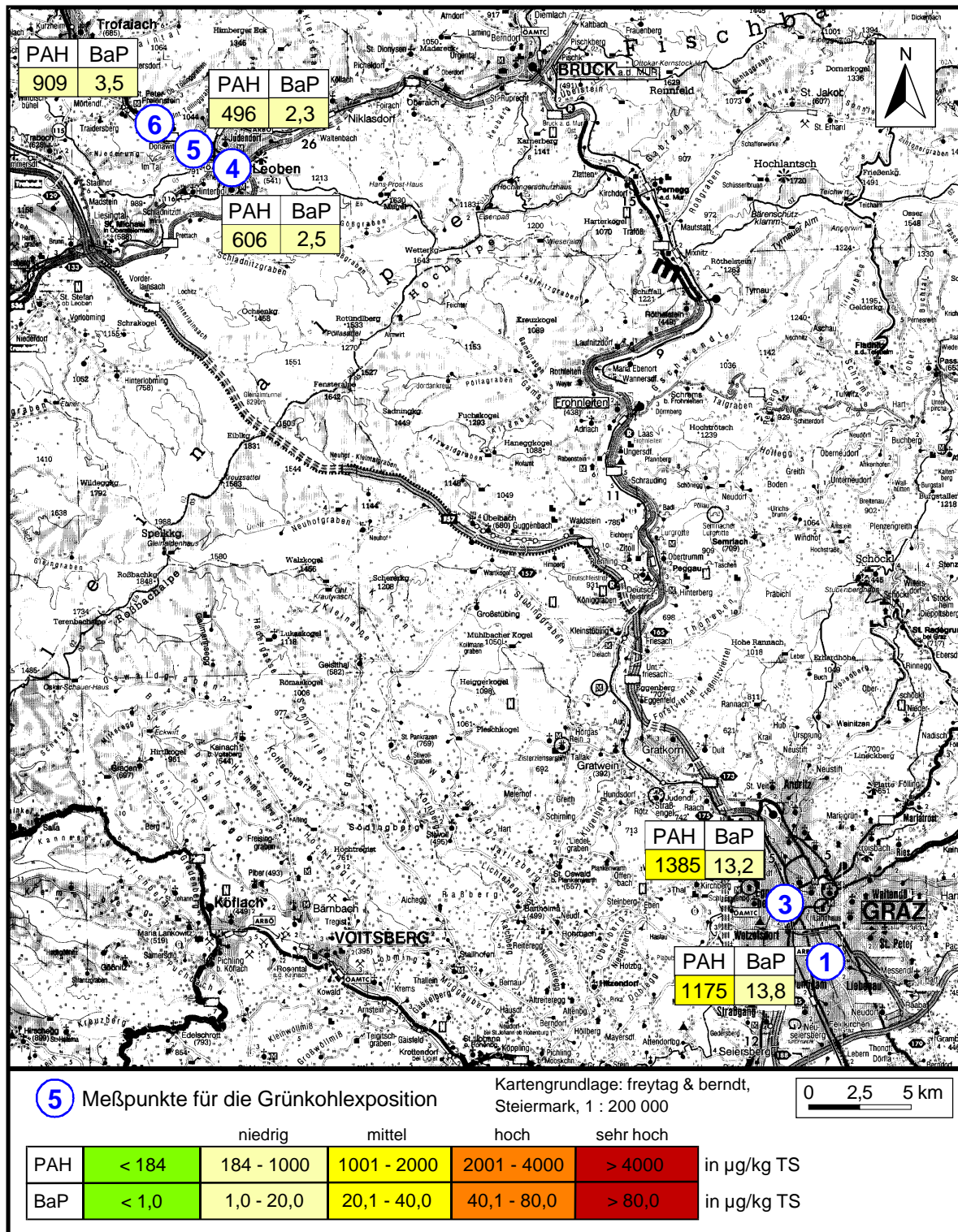
In der Tabelle A2-1 ist auch die PAH-Summenbildung gemäß der VDI-Richtlinie über die standardisierte Exposition von Grünkohl (VDI 3957, Blatt 3, 2000) wiedergegeben. Hierbei werden die 4 leichtflüchtigen Komponenten Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren aus der EPA-Liste nicht in die Summenbildung einbezogen, da deren chemische Bestimmung erfahrungsgemäß mit Unsicherheiten verbunden sein kann.

5.1.2.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Die in den exponierten Grünkohlpflanzen im Untersuchungsjahr 2004 festgestellten Gesamt-PAH-Gehalte liegen in einem Bereich von 496 µg/kg TS bis 1.385 µg/kg TS. An allen Messpunkten wird damit der Kontrollwert unbelasteter Pflanzen von 184 µg/kg TS deutlich überschritten (Tabelle 4), so dass die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gehalte als immissionsbedingt zu bewerten sind.

Die in den exponierten Grünkohlpflanzen an den 3 Messpunkten in Leoben (MP 4 - Kindergarten, MP 5 - Voest Süd und MP 6 - Voest West) ermittelten Gehalte an PAH sind als 'niedrig' einzustufen und liegen in einem Bereich der typischerweise in ländlich geprägten Gebieten bzw. Stadtrand-Gebieten anzutreffen ist. Die PAH-Gehalte an den beiden Messpunkten im Stadtbereich von Graz (MP 1 – Herrgottwiesgasse und MP 3 - Don Bosco) weisen etwas höhere Werte auf einem insgesamt 'mittleren' Niveau auf, die im unteren Bereich der typischen Gehalte für Stadtzentren bzw. stark frequentierte Strassen liegen.

Für das Meßgebiet in Graz und Leoben ergibt sich somit im Jahr 2004 hinsichtlich der **Gesamt-PAH-Anreicherung** in exponierten Grünkohlpflanzen an den Messpunkten in Leoben (MP 4 - Kindergarten, MP 5 - Voest Süd und MP 6 - Voest West) ein „**niedriges**“ **Wirkungsniveau** und an den Messpunkten im Stadtbereich von Graz (MP 1 - Herrgottwiesgasse und MP 3 - Don Bosco) ein „**mittleres**“ **Wirkungsniveau**“.



Karte 2: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2004

5.1.2.2 Zeitliche Entwicklung der PAH-Gehalte seit 1997

Abbildung 3 zeigt die zeitliche Entwicklung der PAH-Gehalte in den exponierten Grünkohlpflanzen der Messpunkte die über die Untersuchungsjahre 1997, 1998, 2000, 2002 und 2004 beprobt wurden.

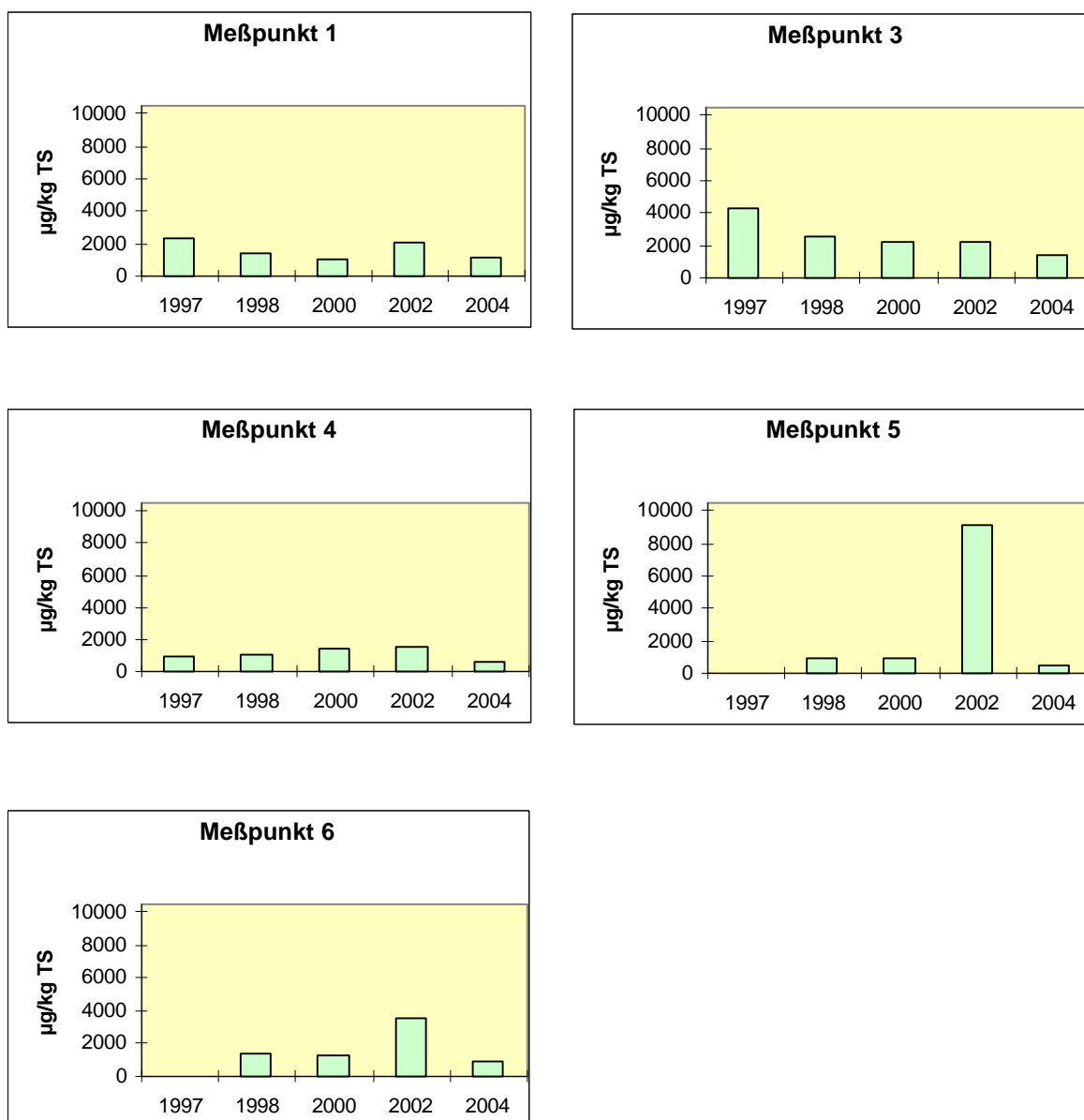


Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf der PAH-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2004



Industrie Service

Über den Zeitraum von 1997 bis 2004 betrachtet, weisen die Messpunkte 1 (Graz / Herrgottwiesgasse) und 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) eine eher gleich bleibende Belastung auf einem „mittleren bis hohen“ bzw. einem „niedrigen bis mittleren“ Niveau auf. Der stark Kfz-belastete Messpunkt 3 (Graz / Don Bosco) weist einen abnehmenden Trend von einem 1997 noch „sehr hohen“ Niveau auf ein jetzt als „mittel“ zu bewertendes Niveau auf. Die Messpunkte 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Vost West) weisen im zeitlichen Verlauf eine Besonderheit auf: Hier wurden im Jahr 2002 Spitzenwerte der PAH-Anreicherung auf einem „hohen bis sehr hohen“ Niveau erreicht, die nach derzeitigem Kenntnisstand als Einzelergebnisse zu interpretieren sind. Mit Ausnahme dieser Einzelwerte aus dem Jahr 2002 ist an den Messpunkten 5 und 6 im zeitlichen Verlauf ein gleichbleibender Trend auf einem „niedrigen bis mittleren Niveau“ festzustellen.

5.1.2.3 Benzo(a)pyren (BaP)

Die im Jahr 2004 in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gehalte an BaP liegen im Bereich von 2,3 bis 13,8 µg/kg TS. Die höchsten BaP-Gehalte wurden an den Messpunkten im Stadtbereich von Graz, deutlich niedrigere Werte an den Messpunkten in Leoben ermittelt. An allen Messpunkten wird der Kontrollwert unbelasteter Pflanzen von 1,0 µg/kg TS deutlich überschritten, so dass die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gehalte als immissionsbedingt zu werten sind. Die festgestellten BaP-Gehalte liegen an den weniger belasteten Messpunkten in einem Bereich der typisch ist für ländliche Gebiete und Stadtrandbereiche, an den höher belasteten Messpunkten in einem Bereich der typisch ist für städtisch geprägte Bereiche.

Für das Meßgebiet in Graz und Leoben ergibt sich im Jahr 2004 hinsichtlich der **Anreicherung von BaP** in exponierten Grünkohlpflanzen an allen betrachteten Messpunkten ein „**niedriges**“ Wirkungsniveau, wobei die im Stadtgebiet von Graz ermittelten Werte deutlich über den im Bereich Leoben ermittelten liegen.



5.1.2.4 Zeitliche Entwicklung der BaP-Gehalte seit 1997

Abbildung 4 zeigt die zeitliche Entwicklung der BaP-Gehalte in den exponierten Grünkohlpflanzen der Messpunkte die über die Untersuchungsjahre 1997, 1998, 2000, 2002 und 2004 beprobt wurden.

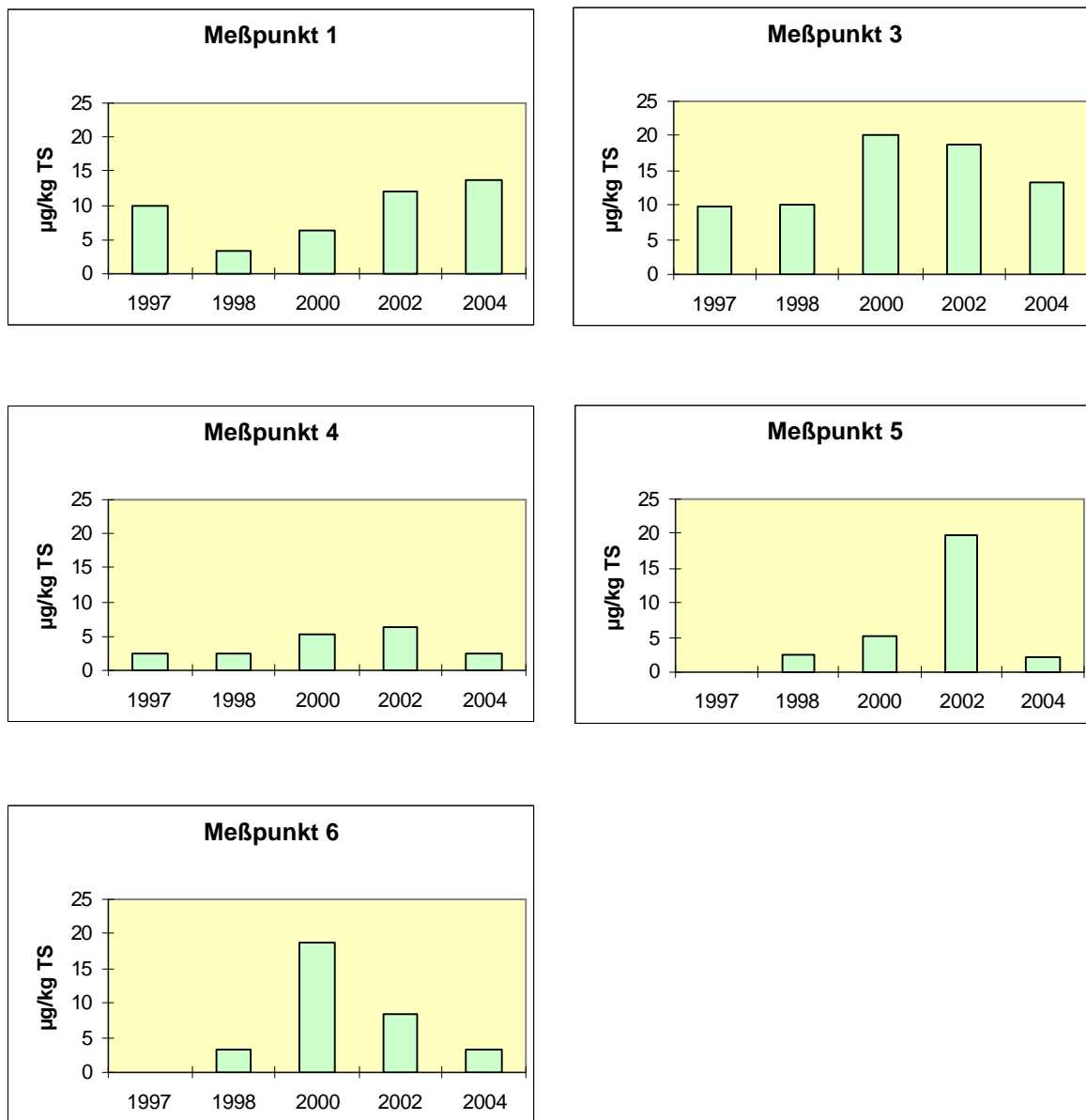


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der BaP-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2004



Die Messpunkte 1 (Graz / Herrgottwiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) weisen über den Zeitraum von 1997 bis 2004 betrachtet einen eher gleich bleibenden Trend auf einem „**niedrigen bis mittleren**“ Niveau auf. Dies gilt - abgesehen von Einzelereignissen in den Jahren 2000 und 2002 - auch für die Messpunkte 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West).

5.1.3 Beitrag verschiedener Quellen zur PAH-Belastung

Eine grobe Abschätzung des Anteiles des Kfz-Verkehrs sowie anderer Quellen an der Gesamt-PAH-Belastung kann aus den Ergebnissen der PAH-Profilanalysen der exponierten Grünkohlpflanzen vorgenommen werden (vgl. Grimmer et al., 1983; Lahmann et al., 1984; Volkswagen AG, 1988, Nobel et al., 1992c). Als relatives Maß für die dominierende Emissionsquelle diente ursprünglich ein Quotient, der die Menge der kraftfahrzeugspezifischen PAH-Komponenten Cyclopenta(cd)pyren, Benzo(ghi)perylen und Coronen (VDI 3875, Blatt 1) zu der Menge der emittentenunspezifischen PAH-Komponenten Benzo(b+j)fluoranthen und Benzo(k)-fluoranthen ins Verhältnis setzt. Letztere sind in der Atmosphäre relativ stabil und gleichmäßig verteilt und weisen nur geringe jahreszeitliche Schwankungen auf. Höhere Verhältniszahlen weisen bezüglich der Belastung der Luft mit PAH auf einen vorherrschenden Kfz-Einfluß hin, niedrigere Verhältniszahlen sprechen für einen geringen Kfz-Einfluß.

Durch die Einführung des Abgaskatalysators sowie neuer Motoren-Generationen haben sich in den letzten Jahren die PAH-Emissionsprofile aus dem Kfz-Verkehr verändert. So wird die kfz-spezifische PAH-Komponente Cyclopenta(cd)pyren nur von Otto-Motoren ohne Katalysatoren in einer mengenmäßig bedeutenden Größenordnung emittiert (Volkswagen AG, 1988). Der Anteil von Kfz ohne Katalysator wird jedoch immer geringer. Benzo(ghi)perylen gilt demgegenüber weiterhin als relevante Komponente im Abgas sowohl von Diesel- als auch Otto-Motoren. Der Quotient wurde deshalb entsprechend dem aktuellen Emissionsverhalten von Kfz-Motoren angepasst:

$$\text{Maß für dominierende Emissionsquelle} = \frac{[\text{B(ghi)PER}]}{[\text{B(b+j)F}] + [\text{B(k)F}]}$$

Kfz-spezifische PAH-Komponenten:

[B(ghi)PER] : Benzo(ghi)perylen-Gehalt der Grünkohlblätter

In der Atmosphäre stabile und gleichmäßig verteilte PAH-Komponente:

[B(b+j)F] : Benzo(b+j)fluoranthen-Gehalt der Grünkohlblätter

[B(k)F] : Benzo(k)fluoranthen-Gehalt der Grünkohlblätter

Wie in Tabelle 6 zusammengestellt, ergeben sich für das Jahr 2004 anhand dieses Quotienten die relativ höchsten Einflüsse des Kfz-Verkehrs an den Messpunkten im Stadtgebiet von Graz (MP 3 – Don Bosco und MP 1 - Herrgottswiesgasse). Die relativ geringsten Einflüsse finden sich im Bereich von Leoben an den Messpunkten Messpunkten 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West).

Tabelle 6: Verhältniszahlen ausgewählter PAH als Maß für den Kfz-Einfluß in Graz im Jahr 2004

2004 Messpunkt	Bezeichnung	Verhältniszahlen als Maß für den Kfz-Einfluß
1	Graz / Herrgottswiesgasse	0,20
3	Graz / Don Bosco	0,43
4	Leoben-Donawitz / Kinder- garten	0,11
5	Leoben-Donawitz / Voest Süd	0,07
6	Leoben-Donawitz / Voest West	0,02
Mittelwert:		0,17

Eine ergänzende Auswertung der PAH-Profilanalysen ist in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt.

Abbildung 5 gibt die prozentualen Anteile der einzelnen PAH-Komponenten an den PAH-Summen für die 6 untersuchten Messpunkte wieder. Den relativ höchsten Anteil an den Gesamtsummen weist jeweils die Komponente Phenanthren auf, gefolgt von Fluoranthren und Pyren.

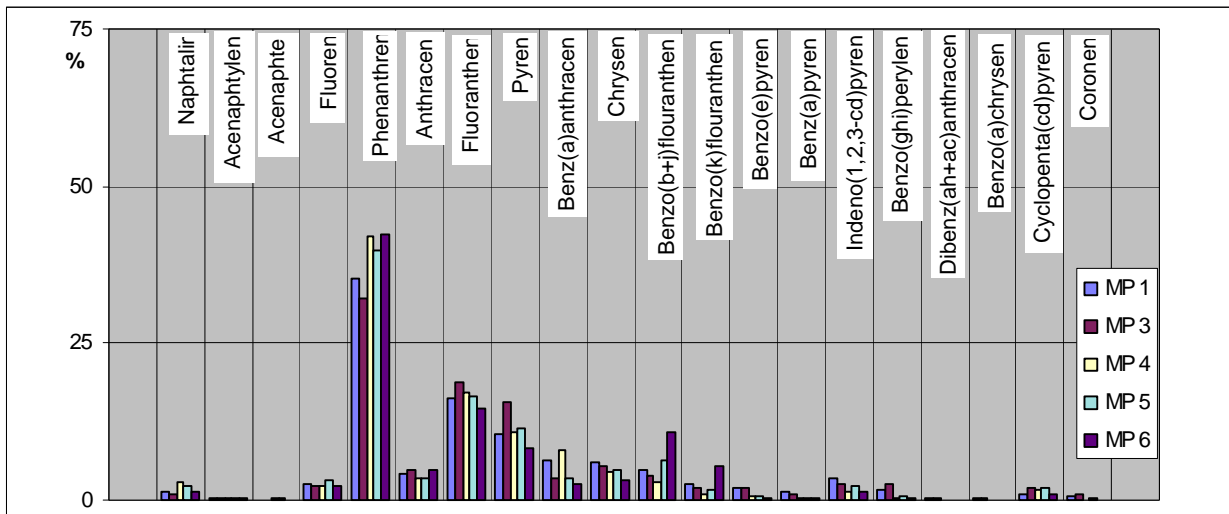


Abbildung 5: Relative Anteile der PAH-Komponenten an den Gesamtgehalten 2004

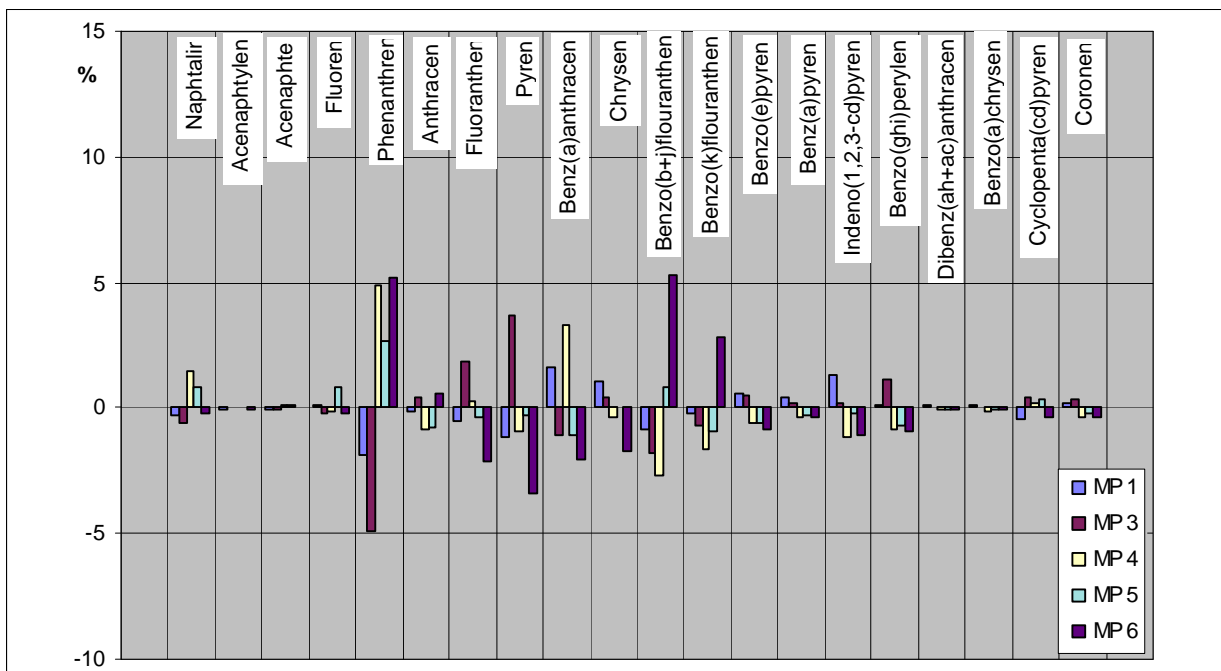


Abbildung 6: Prozentuale Abweichungen der PAH-Komponenten an den einzelnen Messpunkten vom Gesamt-Mittelwert

Abbildung 6 zeigt zur Darstellung messpunktspezifischer Eigenschaften in der Zusammensetzung der PAH-Komponenten die prozentualen Abweichungen vom Mittelwert über alle 5 Messpunkte. Hierbei ist folgendes zu erkennen:

- Messpunkt 1 (Graz / Herrgottswiesgasse) und Messpunkt 3 (Graz / Don Bosco) weisen sehr ähnliche Abweichungen vom Mittelwert auf, z.B. bei Phanthren, Fluoren und Pyren.
- Messpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und Messpunkt 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) zeigen – etwas weniger stark ausgeprägt – ebenfalls ähnliche Abweichungen vom Mittelwert, die sich in ihrer Tendenz deutlich von den in der Stadt Graz gelegenen Messpunkten 1 und 3 unterscheiden.
- Messpunkt 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) weist insgesamt die geringsten Abweichungen vom Mittelwert auf, die in ihrer Tendenz den in der Stadt Graz gelegenen Messpunkten 1 und 3 entsprechen.

Damit kann hinsichtlich der PAH-Quellen zusammenfassend folgendes festgestellt werden:

- Die an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) festgestellten Komponentenspektren deuten auf eine Belastung durch ein urbanes, durch den Kfz-Verkehr geprägtes Umfeld hin.
- Die an den Messpunkten 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) festgestellte Belastung weist - verglichen mit den Vorjahren sowie den Messpunkten im Stadtbereich von Graz – ein deutlich niedrigeres Niveau auf. Das festgestellte Komponentenspektrum deutet hierbei auf einen maßgeblichen Einfluss weiterer Quellen hin.

5.2 Polychlorierte Biphenyle („Klassische“ PCB)

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind eine Gruppe von chlorierten Kohlenwasserstoffen, die wegen ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften jahrzehntelang produziert wurden. Mit der 210. Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie in Österreich vom 23. März 1993 wurden Herstellen, Inverkehrsetzen und Verwendung von PCB verboten. Die Emissionen der PCB haben in den letzten Jahren durch das Verbot der Verwendung dieser Substanzen in offenen Systemen abgenommen. Durch die Verwendung der noch im Gebrauch vorhandenen PCB in geschlossenen Systemen kann davon ausgegangen werden, dass hierdurch keine großen Belastungen der Umwelt mehr stattfinden. Bis heute bestehende Emissionsquellen sind bestimmte industrielle Anlagen, der Kraftfahrzeugverkehr, aber auch Ausgasung aus mit PCB kontaminierten Böden, Sedimenten, Seen und Fließgewässern (LfU, 1995).

PCB sind eine Gruppe von insgesamt 209 Kongeneren mit unterschiedlichen Wirkungsprofilen. Man unterscheidet zwischen den sogenannten „klassischen“, nicht koplanaren PCB und den dioxinähnlichen, koplanaren PCB, für die die WHO 1997 einen Vorschlag zu einer gemeinsamen Risikobewertung mit den Dioxinen/Furanen vorlegte. Letztere werden deshalb im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht zusammen mit den sog. „klassischen PCB“ sondern unter Punkt 6 gemeinsam mit den Dioxinen/Furanen dargestellt.

5.2.1 Beurteilungskriterien

Zur Beurteilung der Gehalte an den sogenannten „klassischen“ PCB in den exponierten Grünkohlpflanzen werden die Gehalte der Grünkohl-Kontrollpflanzen aus Open-Top-Kammern mit gefilterter schadstofffreier Luft herangezogen. Der PCB-Gehalt der Grünkohl-Kontrollpflanzen beträgt 2004 1,5 µg PCB/kg TS. Um die Größenordnung der Anreicherung einordnen zu können, werden zusätzlich PCB-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen von verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland aus Untersuchungen des TÜV Süddeutschland von 1989 bis 2004 herangezogen (Tabelle 7).

Als Anhaltspunkt für die Beurteilung der in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten PCB-Gehalte kann ein Vorschlag für einen Prüfwert von 5 µg/kg Trockensubstanz für Pflanzen von landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Flächen der ehemaligen Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung (LÖLF, 1992), Nordrhein-Westfalen herangezogen. Dieser Orientierungswert entspricht von der Größenordnung den ermittelten Gehalten der Grünkohl-Kontrollpflanzen bzw. den Hintergrundgehalten aus ländlichen, emittentenfernen Gebieten (Tabelle 7). Da die in Graz exponierten Grünkohlpflanzen in ungewaschenem Zustand analysiert wurden, liegt dem Vergleich mit diesem Orientierungswert, der aus Analyseergebnissen gewaschener Pflanzenproben abgeleitet wurde, ein konservative Ansatz zugrunde.



Industrie Service

Tabelle 7: PCB-Gehalte („klassische PCB“) in exponierten Grünkohlpflanzen von Standorten unterschiedlicher Landnutzung bzw. im Einwirkungsbereich von Emittenten aus verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland (1989 - 2004)
Angaben in µg/kg Trockensubstanz (Summe der PCB-Kongenere Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180)

Art der Landnutzung	Verfahren/ Vegetationstyp	Mittelwert	Bereich der Einzelwerte
Ländliche Gebiete/ Stadtrandgebiete	Grünkohlverfahren	11,4	1,9 - 31,9
Städtische und/oder industrielle Ballungsgebiete	Grünkohlverfahren	10,8	1,7 - 35,1
Gebiete im Einflussbereich von Emittenten	Grünkohlverfahren	20,1	3,2 - 32,7
Kontrollkammer/ Open-Top-Kammer *)	Grünkohlverfahren	3,4	1,5 - 10,6

*) Proben aus Kontrollkammern mit gefilterter, schadstofffreier Luft

Der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) hat in der VDI-Richtlinie 2310, Blatt 32 für die Stoffgruppe der PCB (PCB Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180) Maximale Immissions-Dosen (MID-Werte) im Futter für verschiedene Nutztiere herausgegeben (Tabelle 8). Die Einhaltung der MID-Werte im Futter lässt erwarten, dass die in der gleichen VDI-Richtlinie genannten Höchstmengen an PCB in Lebensmitteln vom Tier (Fleisch, Milch, Eier) nicht überschritten werden. Unter den Begriff Futter fallen auch die Futterpflanzen, für die die MID-Werte ebenfalls angewendet werden können. Diese MID-Werte - insbesondere die Richtwerte für Weidevieh (Milchkühe) - werden im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen hilfsweise zur Einstufung der PCB-Gehalte der exponierten Grünkohlpflanzen herangezogen.

Tabelle 8: Maximale Immissions-Dosis (MID) für einzelne polychlorierte Biphenyle (PCB) im Futter (bezogen auf 88 % Trockensubstanz)

Tierart	PCB-Kongenerere im Futter in µg/kg TS					
	28	52	101	138	153	180
Rind: Mastbulle Milchkuh	*) 100	*) 5	*) 40	2 5	2 5	2 10
Schwein	30	15	15	10	10	10
Huhn: Legehennen Mastküken	18 8	100 40	100 40	12 8	12 8	8 8

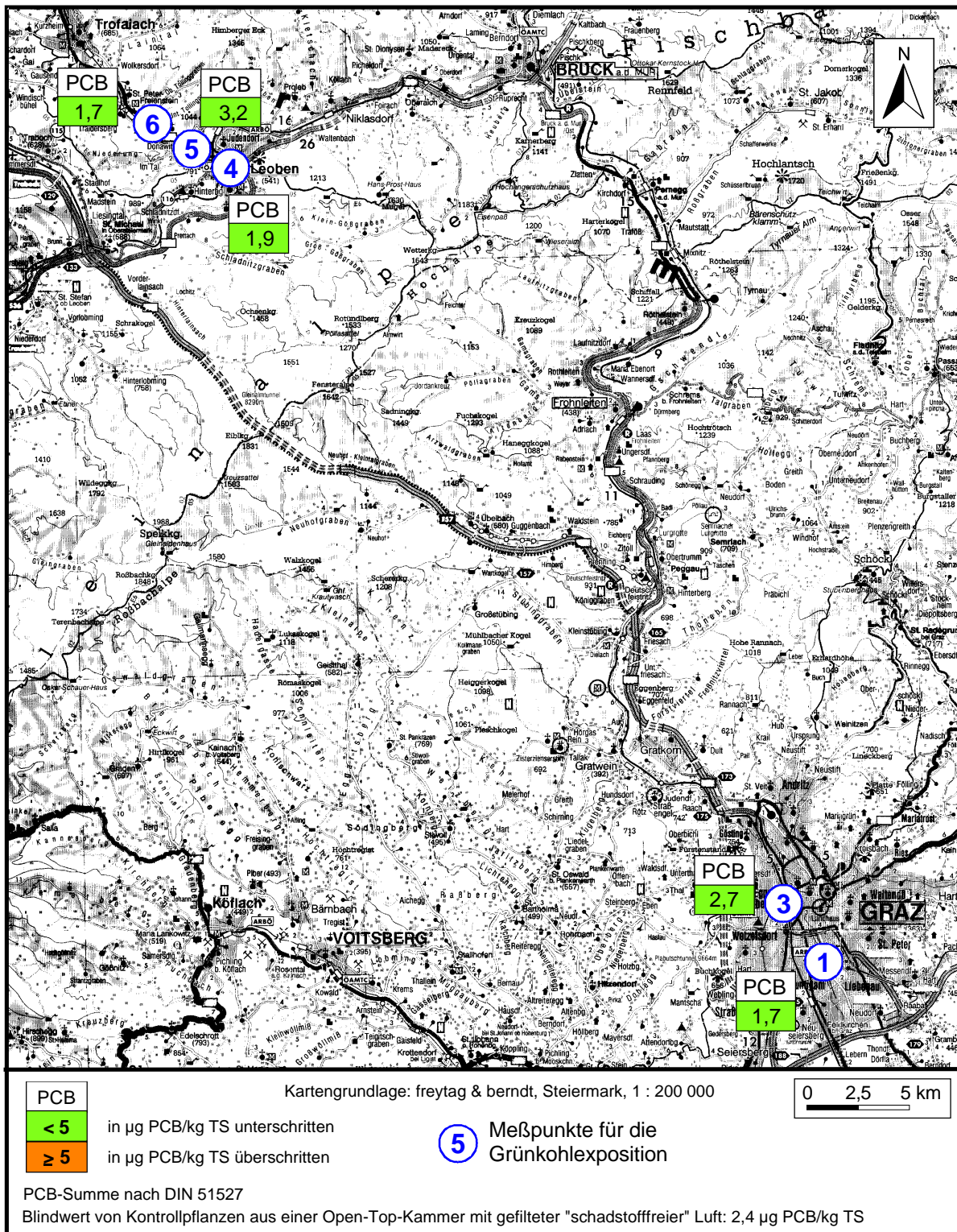
*) Die PCB-Kongenerere 28, 52 und 101 werden beim Mastbullen nicht angereichert
 TS Trockensubstanz

5.2.2 Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen

Karte 3 zeigt die räumliche Verteilung der in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten PCB-Gehalte (PCB-Summe). Die Einzelwerte der 6 untersuchten PCB-Kongenerere für die an den 5 Messpunkten exponierten Grünkohlpflanzen sind Anhang 2, Tab. A2-2 zu entnehmen.

Die PCB-Gehalte der 2004 exponierten Grünkohlpflanzen liegen zwischen 1,7 und 3,2 µg PCB/kg TS.

Die Anreicherung von PCB in den exponierten Grünkohlpflanzen überschreitet an den Messpunkt 3 (Graz / Don Bosco) und 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) deutlich den PCB-Gehalt der Grünkohl-Kontrollpflanzen von 1,5 µg/kg TS und ist damit als immissionsbedingt zu bewerten. An den anderen Messpunkten wird der Kontrollwert nur geringfügig überschritten, so dass hier eine immissionsbedingte Anreicherung nicht sicher nachgewiesen werden kann.



Karte 3: Gehalte an polychlorierten Biphenylen („Klassische PCB“) in exponierten Grünkohl-
 pflanzen im Jahr 2004



Industrie Service

Der Prüfwert der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung (LÖLF, 1992) Nordrhein-Westfalen von 5,0 µg/kg TS wird an allen Messpunkten deutlich unterschritten, so dass eine unerwünschte Anreicherung der „klassischen“ PCB in der Nahrungskette des Menschen (Nahrungs- und Futterpflanzen) nicht zu befürchten ist.

Die Richt- bzw. MID-Werte der VDI-Richtlinie 2310, Blatt 32, für die PCB-Gehalte im Futter von landwirtschaftlichen Nutztieren werden nicht erreicht.

Im Vergleich zu den PCB-Gehalten exponierter Grünkohlpflanzen aus verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland (Tabelle 7) liegen die an den Messpunkten ermittelten PCB-Gehalte der exponierten Grünkohlpflanzen im unteren Bereich der für ländliche Gebiete bzw. Stadtrandgebiete typischen Werte sowie im unteren Bereich unbelasteter Kontrollwerte.

Die exponierten Grünkohlpflanzen der Messpunkte 1 (Graz / Herrgottwiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) zeigen sehr ähnliche PCB-Profile, die auch im Vergleich zu den Ergebnissen der Vorjahre kaum Abweichungen aufweisen. Insbesondere Messpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd), an dem insgesamt die relativ höchsten Werte gemessen wurden, weist ein abweichendes PCB-Profil auf. Weitere Betrachtungen zur Homologenverteilung der PCB finden sich unter Punkt 6 „Dioxine/Furane (PCDD/F) und koplanare PCB“.

5.2.3 Zeitliche Entwicklung der PCB-Gehalte seit 1997

Abbildung 7 zeigt die zeitliche Entwicklung der PCB-Gehalte in den exponierten Grünkohlpflanzen der Messpunkte die über die Untersuchungsjahre 1997, 1998, 2000, 2002 und 2004 beprobt wurden.

Unter Berücksichtigung der Höhe der PCB-Anreicherung sowie der Schwankungsbreite zwischen den einzelnen Jahren ist ein eindeutiger zeitlicher Entwicklungstrend nur schwierig abzuleiten. Allerdings weisen die an allen Messpunkten seit dem Untersuchungsjahr 2000 abnehmenden Werte auf eine in der Tendenz rückläufige Belastungssituation hin.

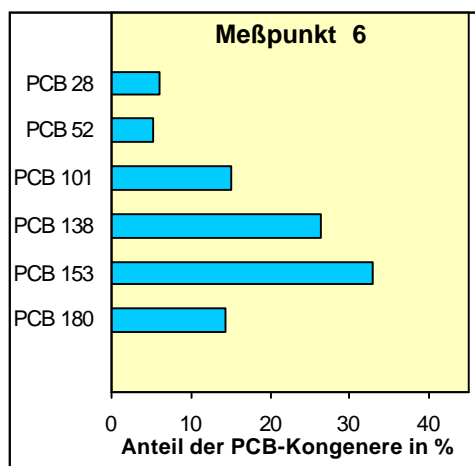
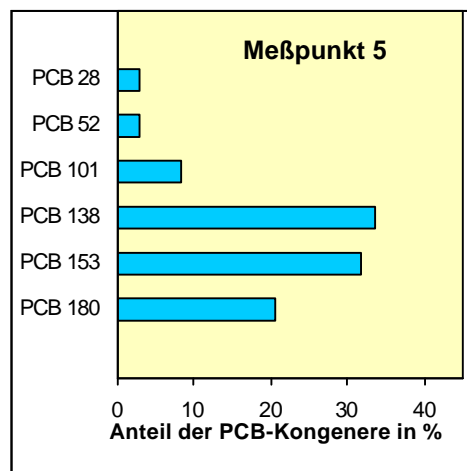
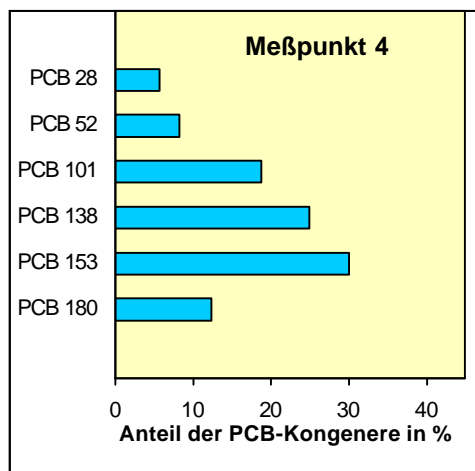
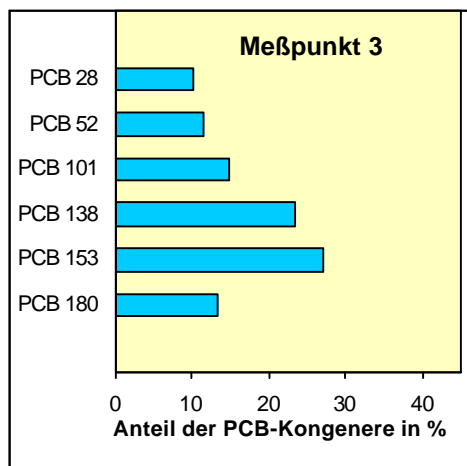
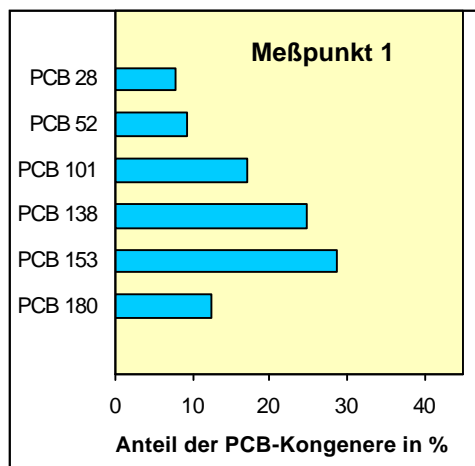


Abbildung 7: PCB-Profile der exponierten Grünkohlpflanzen - Untersuchungsjahr 2004 (Anteil der einzelnen PCB-Kongener an der Summe der 6 PCB-Kongener in Prozent)

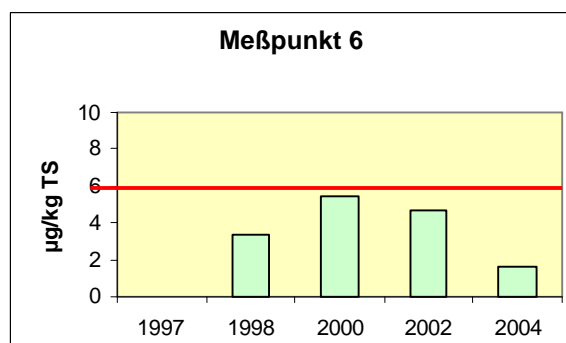
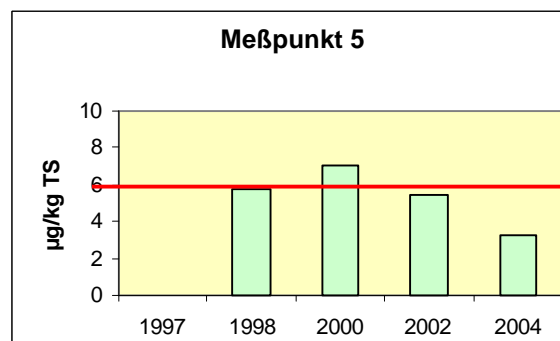
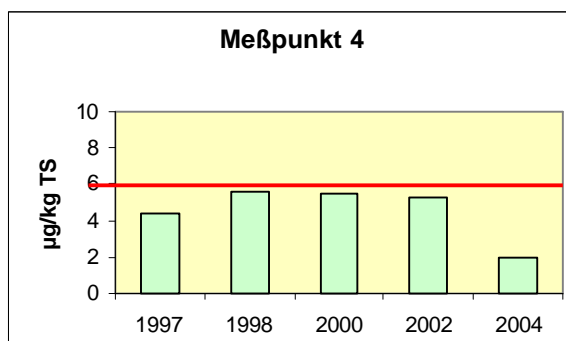
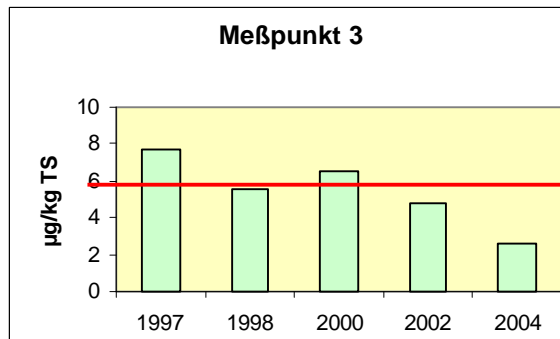
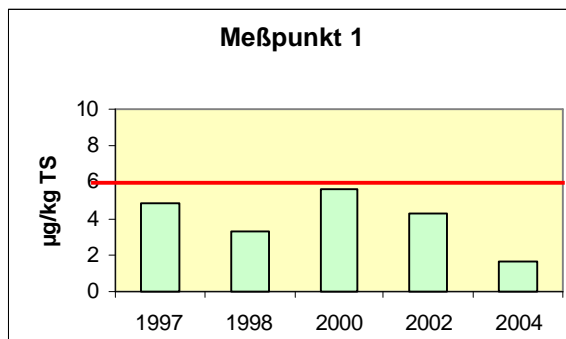


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der PCB-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2004

5.3 Dioxine/Furane (PCDD/PCDF) und koplanare PCB

5.3.1 Beurteilungskriterien

Eine gemeinsame Arbeitsgruppe aus Vertretern der Weltgesundheitsorganisation (WHO) und dem „International Programme for Chemical Safety“ (IPCS) hat 1997 und 1998 Vorschläge zur Neubewertung der Toxizität von Dioxinen und Furanen erarbeitet, die in 3 wesentlichen Punkten von der bisherigen Bewertungsgrundlage abweichen:

- Absenken der duldbaren täglichen Aufnahmemenge (TDI-Wert) von 10 pg I-TE/kgKG*d auf 1 – 4 pg WHO TE/kgKG*d,
- Teilweise geänderte Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (TEF) von Dioxinen und Furanen im Vergleich zu den bisher verwendeten internationalen TEF,
- Einbeziehung von 12 Kongeneren von polychlorierten Biphenylen (PCB) mit dioxinähnlichen Wirkungen (4 non-ortho und 8 mono-ortho PCB).

Als Grundlage für die Beurteilung der Ergebnisse der Gehalte an Dioxinen/Furanen und koplanaren PCB der exponierten Grünkohlpflanzen werden in erster Linie die Gehalte von Grünkohl-Kontrollpflanzen aus Open-Top-Kammern mit gefilterter schadstofffreier Luft herangezogen. Der Dioxin-/Furan-Gehalt der Grünkohl-Kontrollpflanzen im Jahr 2004 beträgt – gemäß der bisherigen Auswertungen auf Basis der internationalen TEF - 0,09 ng ITE/kg TS. Unter Zugrundelegung der WHO-Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren beträgt der Kontrollwert bei alleiniger Betrachtung der Dioxine/Furane 0,09 ng WHO-TE/kg TS und für die Gesamtbetrachtung der Dioxine/Furane und koplanaren PCB 0,14 ng WHO-TE/kg TS.

Um die Größenordnung der Anreicherung einordnen zu können, werden – wie in den vorangegangenen Untersuchungsperioden - vorliegende Daten zu Dioxin-/Furan-Gehalten (I-TE) in exponierten Grünkohlpflanzen sowie in Nahrungspflanzen von verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland aus Untersuchungen des TÜV Süddeutschland von 1989 bis 2004 herangezogen (siehe Tabelle 9). Literaturwerte zu Gehalten von Dioxinen/Furanen und koplanaren PCB auf Basis der WHO-TEF in pflanzlichen Matrices sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Der in den vorangegangenen Untersuchungsjahren zur Beurteilung herangezogene Pflanzen-Richtwert des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen beruhte auf der Annahme einer duldbaren täglichen Aufnahmemenge (TDI-Wert) von 10 pg I-TE/kgKG*d. Da – wie bereits oben dargestellt – der heutige toxikologische Wissensstand von einer duldbaren täglichen Aufnahmemenge von 1 – 4 pg WHO TE/kgKG*d ausgeht, ist eine Beurteilung auf Basis der früheren Empfehlungen für einen Vorsorgewertes von 3 ng ITE/kg TS und einen Interventionswert von 10 ng ITE/kg TS nicht weiter möglich.

Tabelle 9: Dioxin/Furangehalte in exponierten Grünkohlpflanzen sowie in Nahrungspflanzen von Standorten unterschiedlicher Landnutzung bzw. im Einwirkungsbereich von Emittenten aus verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland (1989 bis 2004)

Angaben in ng ITE/kg Trockensubstanz (ITE nach NATO/CCMS)

Art der Landnutzung	Verfahren/ Vegetationstyp	Mittelwert	Bereich der Einzelwerte
Ländliche Gebiete/ Stadtrandgebiete	Grünkohlverfahren	1,1	0,4 - 2,2
	Nahrungspflanzen: ¹⁾		
	- Grünkohl - Salat	0,8 0,4	0,4 - 2,3 0,1 - 0,6
Städtische und/oder industrielle Ballungsgebiete	Grünkohlverfahren	1,9	0,6 - 5,9
	Nahrungspflanzen: ¹⁾		
	- Grünkohl - Salat	0,7 0,9	0,5 - 0,9 0,3 - 1,6
Gebiete im Einflussbereich von Emittenten	Grünkohlverfahren	4,4	0,3 - 11,0
	Nahrungspflanzen: ¹⁾		
	- Grünkohl - Salat	4,5 0,5	1,6 - 10,0 0,38/0,70
Kontrollkammer/ Open-Top-Kammer *)	Grünkohlverfahren	0,36	0,09 - 0,77

- 1) Proben küchenfertig (verzehrfertig) zubereitet und gewaschen
- 2) Proben aus Kontrollkammern mit gefilterter, schadstofffreier Luft

In der VDI-Richtlinie 2310, Blatt 46, Entwurf vom Mai 2004 „Maximale Immissions-Werte für Dioxine zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere“ ist ein Grenzwert für Futtermittel (MID-Wert) festgelegt, der die Dioxin-Konzentration im Milchviehfutter angibt, die nicht überschritten werden soll, damit eine bestimmte Menge im tierischen Fettgewebe bzw. Milchfett eingehalten wird, um so zu gewährleisten, dass eine tägliche Aufnahmemenge von 1 pg WHO-PCDD/F-TEQ/kg Körpermasse für den Konsumenten nicht überschritten wird. Der MID-Wert für Milchkühe beträgt 0,1 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg TS (88 %). Dioxinähnliche PCB bleiben hierbei unberücksichtigt.

Tabelle 10: Gehalte von Dioxinen/Furanen und koplanaren PCB in verschiedenen pflanzlichen Matrices – Vergleich verschiedener Toxizitätsäquivalente sowie der Anteile von PCDD/F und koplanaren PCB am Gesamt-Toxizitätsäquivalent

Angaben in ng ITE/kg Trockensubstanz (ITE nach NATO/CCMS)

Standort/Nutzung	Verfahren/ Vegetationstyp	I-TE (PCDD/F)	TE-WHO (PCDD/F)	TE-WHO (PCB)	TE-WHO (PCDD/F + PCB)
Emittenteneinfluss (Shredder)	Grünkohlverfahren	0,7	0,7	8,7	9,4
Ballungsgebiete (Nordrhein- Westfalen)	Grünkohlverfahren Weideaufwuchs	1,9	2,1	4	6
		1	1	8	9
		1	1	6	7
		1	1	7	8
		0,8	0,9	10	11
Ländliche Bereiche (Bayern)	Grünkohlverfahren	0,23	0,25	0,14	k.A. *)
	Weidelgras	0,14	0,12	0,18	k.A. *)

*) k.A: keine Angabe

Die "Richtlinie 2003/57/EG der Kommission vom 17. Juni 2003 zur Änderung der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung" beinhaltet einen Höchstgehalt bezogen auf Futtermittel mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 12 % für „sämtliche Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs, einschließlich pflanzlicher Öle und Nebenerzeugnisse“ von 0,75 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg.

Die "Empfehlung der Kommission vom 4. März 2002 zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmittel" beinhaltet unter anderem einen sog. Auslösewert für Dioxine in Gemüse von 0,4 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Erzeugnis. Auslösewerte sollten ein Instrument für die zuständigen Behörden und Unternehmen darstellen, mit dem sie diejenigen Fälle ausfindig machen können, in denen es angezeigt ist, eine Kontaminationsquelle zu ermitteln und Maßnahmen zur Eindämmung oder Beseitigung der Kontamination zu ergreifen.

5.3.2 Gehalte an Dioxinen/Furanen (PCDD/PDCF) in exponierten Grünkohlpflanzen

In Karte 4 werden die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gesamt-WHO-Toxizitätsäquivalente für Dioxine/Furane und koplanare PCB wiedergegeben. In der nachfolgenden Tabelle 11 sind, differenziert nach Internationalen bzw. WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren, die in den Grünkohlpflanzen ermittelten Toxizitätsäquivalente für Dioxine/Furane und koplanare PCB dargestellt: Die Einzelwerte der PCDD/F und PCB-Kongenere für die 5 Messpunkte und für die Grünkohl-Kontrollpflanzen aus der Open-Top-Kammer sind in Anhang 2, **Tab. A2-3** dargestellt.

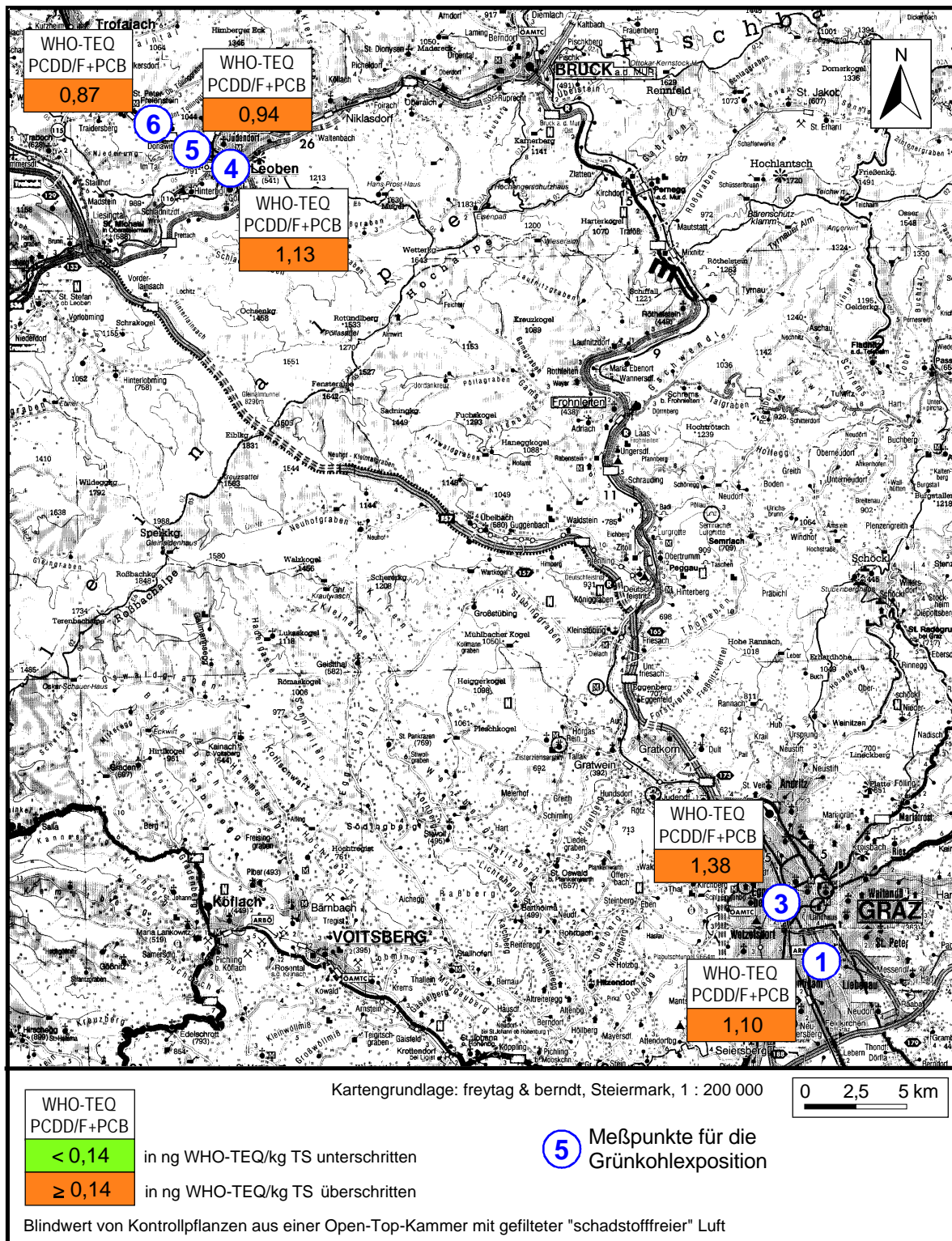
Tabelle 11: Toxizitätsäquivalente in den exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2004

Angaben in ng I-TE/kg TS bzw. WHO-TE/kg TS

Messpunkt	I-TE (PCDD/F)	TE-WHO (PCDD/F)	TE-WHO (PCB)	TE-WHO (PCDD/F + PCB)
1 Graz - Herrgottwiesgasse	0,61	0,74	0,36	1,10
3 Graz – Don Bosco	0,72	0,87	0,50	1,38
4 Leoben-Donawitz - Kindergarten	0,59	0,65	0,48	1,13
5 Leoben-Donawitz – Voest Süd	0,61	0,67	0,27	0,94
6 Leoben-Donawitz – Voest West	0,56	0,62	0,26	0,87
Kontrolle / Open-Top-Kammer	0,09	0,09	0,05	0,14

Die Anreicherung der PCDD/F und koplanaren PCB an allen Messpunkten kann als immissionsbedingt angesehen werden, da die Gehalte an allen Messpunkten deutlich über den entsprechenden Gehalten der Kontrollpflanzen liegen.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Vorjahre, wo deutliche Unterschiede zwischen den Messpunkten festzustellen waren, liegen die Anreicherungen im Jahr 2004 an den 5 Messpunkten alle in einem sehr engen Bereich von 0,87 bis 1,10 ng WHO-TE (PCDD/F + PCB) / kg TS und auf einem insgesamt relativ niedrigen Niveau.



Karte 4: Gehalte an Dioxinen /Furanen und koplanaren PCB in exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2004



Der von der Europäischen Kommission empfohlene Auslösewert für Gemüse beträgt 0,4 ng WHO-TE (PCDD/F) / kg Erzeugnis. Unter der konservativen Annahme eines Anteils des Trockengewichtes am Frischgewicht von max. 20 %, liegen die Anreicherungswerte bezogen auf das Erzeugnis (Frischgewicht) im Bereich von 0,17 bis 0,22 ng WHO-TE (PCDD/F) / kg FG. Sie liegen damit deutlich unter dem empfohlenen Auslösewert für die Ermittlung der Kontaminationsquelle und weitergehende Maßnahmen.

Die mittels der internationalen Toxizitätsäquivalenzfaktoren berechneten Dioxin-/Furan-Gehalte, für die viele Vergleichswerte vorliegen (Tabelle 9) sind typisch für gering belastete ländliche Gebiete bzw. liegen im Bereich der unbelasteten Kontrollpflanzen.

Der Vergleich der mit den WHO-Äquivalenzfaktoren ermittelten Toxizitätsäquivalente mit den in Tabelle 10 zusammengefassten Literaturwerten zeigt:

- Die in Graz und Leoben sowohl für PCDD/F als auch für PCB ermittelten Toxizitätsäquivalente liegen etwas höher als die Vergleichswerte aus ländlichen Bereichen, jedoch deutlich niedriger als die Vergleichswerte aus Ballungsräumen.
- Der relative Anteil der PCB am Gesamttoxizitätsäquivalent ist vergleichbar mit den Werten aus ländlichen Bereichen, er liegt deutlich niedriger als bei den Grünkohl-Proben aus Ballungsräumen.

Die im Jahr 2004 an den 5 Messpunkten festgestellten Homologen-Profile der Dioxine/Furane sind in Abbildung 9, die Homologen-Profile der PCB („klassische“ + koplanare PCB) in Abbildung 10 wiedergegeben.

Wie auch in den Vorjahren sind deutliche Unterschiede der PCDD/F-Profile festzustellen. Die beiden Messpunkte im Stadtgebiet von Graz (MP 1 – Herrgottwiesgasse und MP 3 – Don Bosco) weisen sehr ähnliche PCDD/F-Profile mit einem ubiquitär verbreiteten Muster auf, das typisch für Ballungszentren ist. Die beiden Messpunkte 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) weisen ebenfalls sehr ähnliche Profile auf, wobei die hohen Furan-Anteile, insbesondere TetraCDF, sowie die insgesamt sehr niedrigen Dioxin-Anteile, auf eine spezifische Emissionsquelle hindeuten.

Die bei den PCDD/F festgestellte Gruppierung der Messpunkte findet sich auch bei den PCB-Homologenverteilungen. Große Ähnlichkeiten bestehen bei den Profilen der beiden Messpunkte im Stadtgebiet von Graz sowie der beiden Messpunkte 5 und 6 in Leoben. Der Messpunkt 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) nimmt eine Zwischenstellung ein und deutet damit auf Einflüsse sowohl einer urban geprägten und als auch einer durch eine spezifische Quelle geprägten Belastungssituation hin.

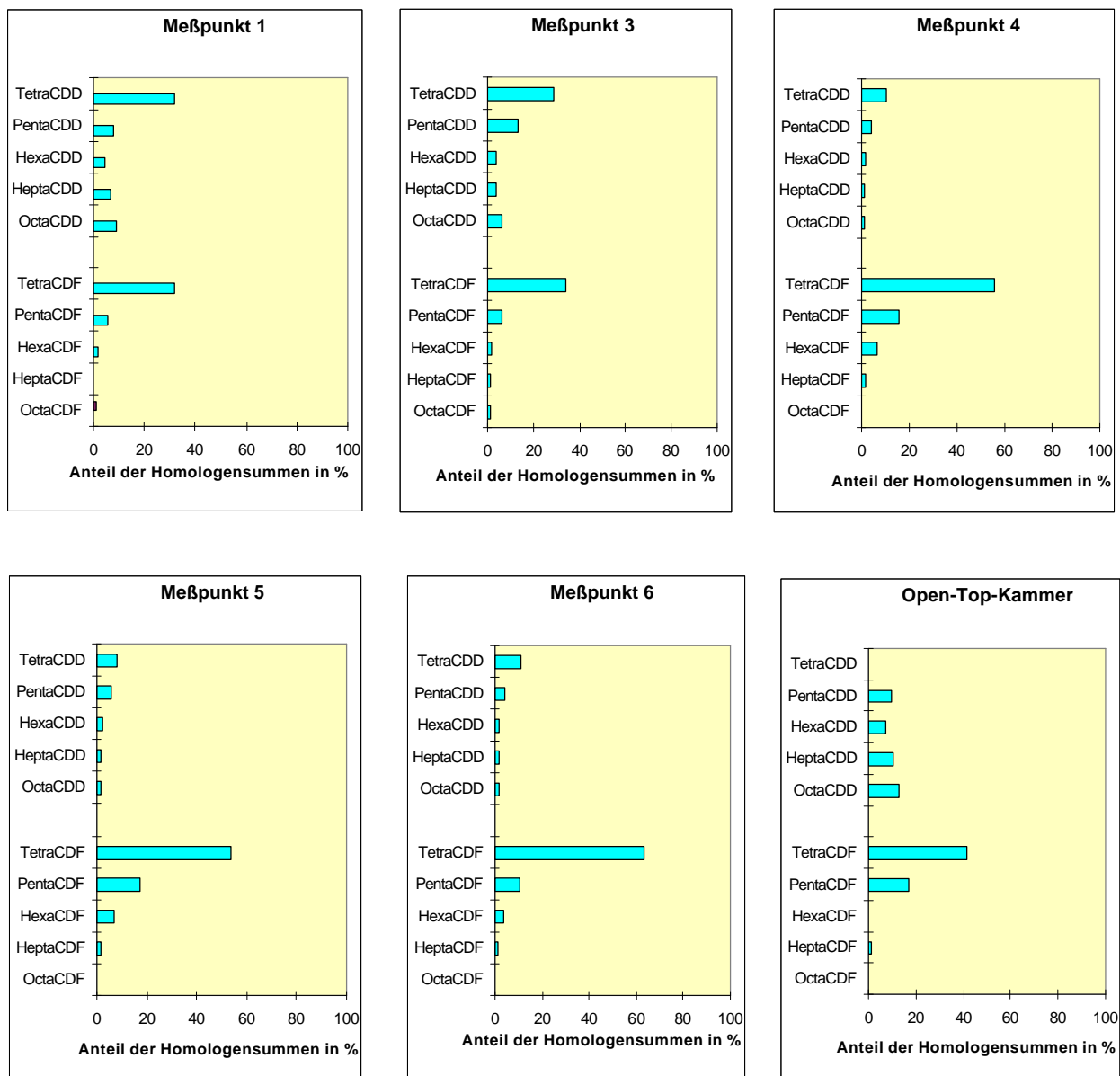


Abbildung 9: Verteilung der Dioxin-/Furan-Homologensummen in den exponierten Grünkohl pflanzen im Untersuchungsjahr 2004

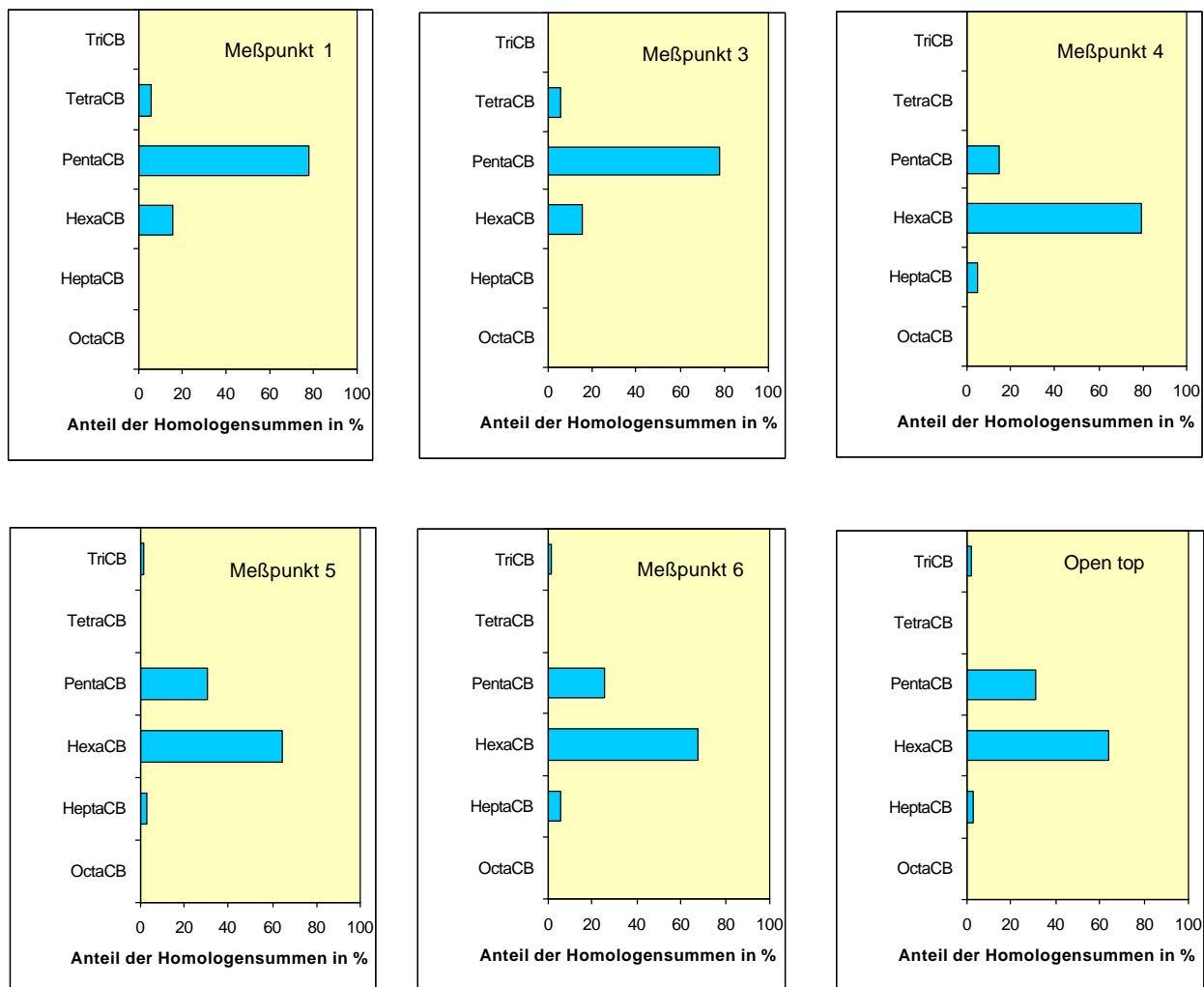


Abbildung 10: Verteilung der Dioxin-/Furan-Homologensummen in den exponierten Grünkohl pflanzen im Untersuchungsjaar 2004

5.3.3 Zeitliche Entwicklung der PCDD/F-Gehalte seit 1997

Abbildung 11 zeigt die zeitliche Entwicklung der PCDD/F-Gehalte (I-TEF) in den exponierten Grünkohlpflanzen der Messpunkte die über die Untersuchungsjahre 1997, 1998, 2000, 2002 und 2004 beprobt wurden.

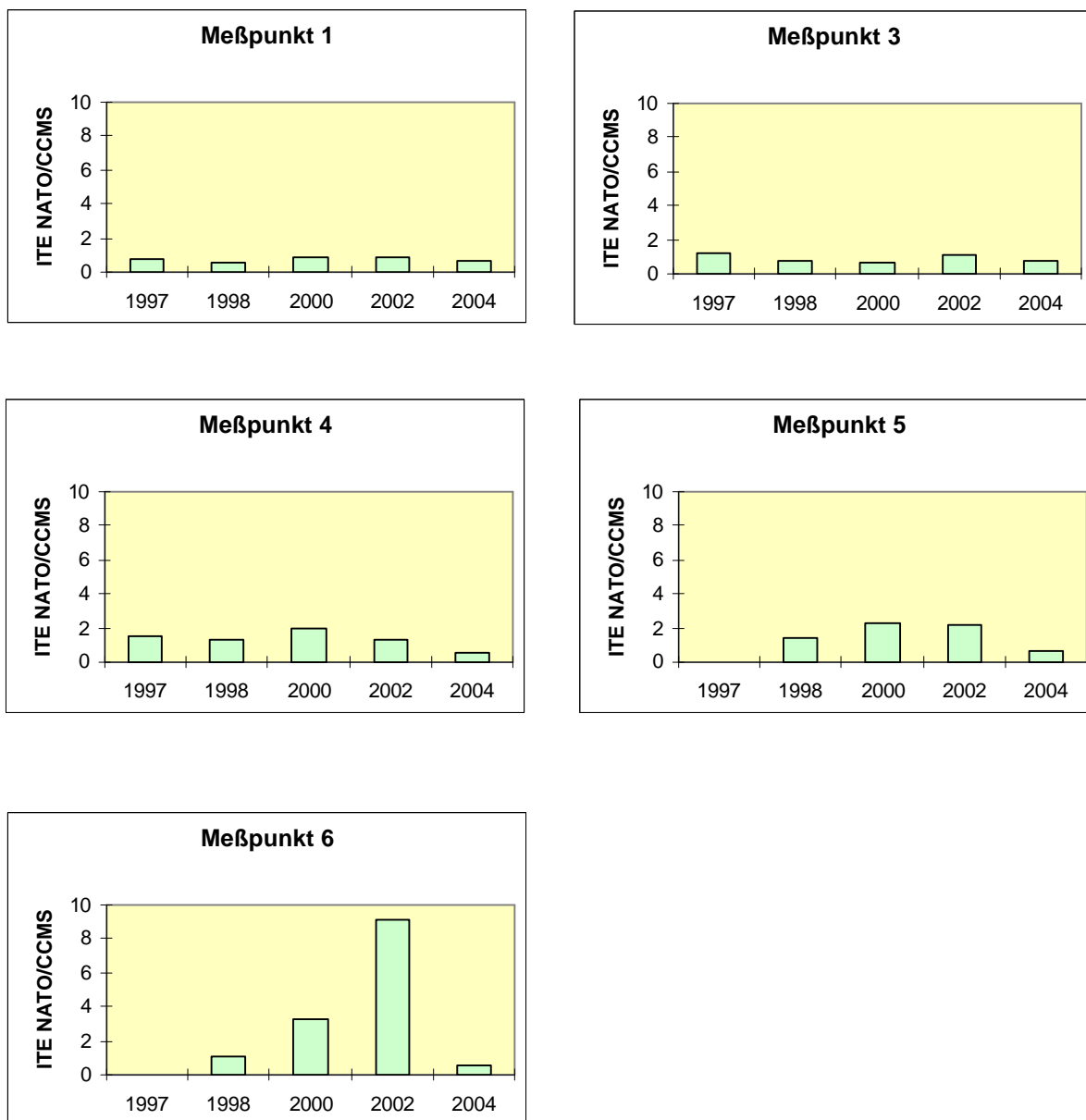


Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf der PCDD/F-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2004



Industrie Service

Die Darstellung der Zeitreihen der PCDD/F-Gehalte in den exponierten Grünkohlpflanzen verwendet aus Gründen der Vergleichbarkeit die mittels der Internationaler Toxizitätsäquivalente ermittelten Werte. Die Zeitreihen zeigen an den beiden Messpunkten im Stadtgebiet von Graz (MP 1 Herrgottwiesgasse und MP 3 Don Bosco) eine zeitlich weitgehend gleich bleibende Situation mit Werten unter 2 ng ITE/kg TS. Insbesondere der Messpunkt 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) weist im zeitlichen Verlauf eine Besonderheit auf: Hier wurde im Jahr 2002 ein Spitzenwert von ca. 9 ng ITE/kg TS erreicht. Mit Ausnahme der an diesem Messpunkt in den Jahren 2000 und 2002 extrem erhöhten Werte, weisen die 3 Messpunkte in Leoben insgesamt ein etwas höheres Belastungsniveau als die Messpunkte in Graz auf. Die im Jahr 2004 ermittelten PCDD/F-Gehalte stellen an allen 3 Messpunkten in Leoben die bisher niedrigsten Werte dar und deuten damit möglicherweise einen abnehmenden Trend an.

6 Literaturverzeichnis

Borneff, J. (1995):

Polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe im Wasser.
Bundesgesundheitsblatt 9/95, S. 353-358.

Crößmann, G. (1990): PAK-Transfer Boden/Pflanze. Vortrag beim LÖLF-Kolloquium „Schadstoffe im System Boden/Pflanze“ am 22.03.1990 in Recklinghausen

Bundesminister für Umwelt, Jugend und Familie in Österreich (1993):

210. Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über das Verbot von halogenierten Biphenylen, Terphenylen, Naphthalinen und Diphenylmethanen. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, Jahrgang 1993, 79. Stück, ausgegeben am 23. März 1993.

Empfehlung der Kommission vom 4. März 2002 zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln (2002/201/EG), Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften L67 vom 9.3.2002.

Fritz, W. (1983): Untersuchungen zum Verhalten von Benzo(a)pyren im Boden und zum Übergang aus dem Boden in Erntegüter. Zbl. Mikrobiol. 138, 605 - 616

Grimmer, G. und D. Düvel (1970):

Kanzerogene Kohlenwasserstoffe in der Umgebung des Menschen. 8. Mitteilung.
Zeitschr. f. Naturforschung 25 b, S. 1171-1175.

Grimmer, G.; J. Jakob; K.-W. Naujack und G. Dettbarn (1983):

Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography / mass spectrometry.
Anal. Chem. 55, S. 892-900.

Hembrock-Heger, A und W. König (1990): Vorkommen und Transfer von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden und Pflanzen. VDI-Berichte nr. 837, 815 - 830

Hettiche, H.O. (1971):

Pflanzenwaxse als Sammler für polyzyklische Aromaten in der Luft von Wohngebieten. Staub - Reinhalt. Luft 31, S. 72-76.



Hiester, E. (2001):

Koplanare PCB in verschiedenen Umweltmedien. In: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Jahresbericht 2001, 96 -108.

Hülster, A. und H. Marschner (1993):

Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils to food and fodder crop plants. Chemosphere 27, S. 439-446.

Israel, G.; R. Freise und H.-W. Bauer (1985):

Verkehrsbeitrag zur Gesamt-Staub und PAH-Immission in Deutschen Großstädten. Staub Reinhalt. Luft 45, S. 353-358.

Kerst, M. und W. Körner (2003):

Dioxiähnliche PCB in der Umwelt. In: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Jahresbericht 2003.

Krause, G.H.M. (1992):

Transfer von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen aus Böden in Pflanzen. Aus der Tätigkeit der LIS 1991, S. 47-55.

Lahmann, E.; B. Seifert; L. Zhao und D. Bake (1984):

Immissionen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Berlin (West). Staub - Reinhalt. Luft 44, S. 149-157.

LfU (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) 1995:

Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB) - Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. Hrsg.: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Griesbachstraße 1, 76185 Karlsruhe.

LÖLF - Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung, Nordrhein-Westfalen (Hrsg.) (1992):

Umsetzung der Erkenntnisse für die Untersuchung und Beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen / Altlasten und flächenhaften Bodenbelastungen (Kap. 6).

In: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten (Band 7). Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden. Recklinghausen, 1992, S. 173-194.

Maier, W. Ziegler, R. (1999): PAK in Böden und Pflanzen – Rolle des Luftpfades ?

VDI-Berichte 1443, 565 – 572.

MUN - Ministerium für Umwelt und Naturschutz des Landes Sachsen-Anhalt
(Hrsg.) (1994):

Luftreinhalteplan Untersuchungsgebiet 10: Weißenfels - Naumburg - Hohenmölsen - Zeitz. Erhebungsjahr 1992/1993. Band 2: Immissions- und Wirkungskataster. Magdeburg, Juli 1994, 288 S..

NATO-CCMS (NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION-COMMITTEE ON THE CHALLENGES OF MODERN SOCIETY) (1988):

International toxicity Equivalent Factors (I-TEF): a method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. NATO-CCMS Report 175.

Nobel, W. und K. Michenfelder (1986):

Wirkungsmessungen mit Bioindikatoren an einem Autobahnprofil der A-8 bei Wendlingen. Sonderdruck des TÜV Stuttgart. Filderstadt.

Nobel, W.; K. Michenfelder und G. Mast (1986):

Routinemäßiger Einsatz von pflanzlichen Bioindikatoren in Städten Südwestdeutschlands - Wirkungsmessungen mit Bioindikatoren als Bestandteil einer kommunalen Luftreinhaltestrategie zur Dokumentation der Belastungssituation im Rahmen der Bauleitplanung. In: VDI-Berichte 605, S. 243-265. Düsseldorf: VDI-Verlag.

Nobel, W. und W. Maier-Reiter (1992a):

Routine-Einsatz von Bioindikatoren zur Umgebungsüberwachung von Emittenten. In: Kohler, A. und U. Arndt (Hrsg.), Bioindikatoren für Umweltbelastungen: Neue Aspekte und Entwicklungen/Hohenheimer Umwelttagung 24, S. 159-172. Weikersheim: Margraf.

Nobel, W.; W. Maier-Reiter; B. Sommer und M. Finkbeiner (1992b):

Biomonitoring organischer Luftschadstoffe, insbesondere Dioxine/Furane. In: VDI-Berichte 901, S. 813-826. Düsseldorf: VDI-Verlag.

Nobel, W.; W. Maier-Reiter; B. Sommer; M. Finkbeiner und U. Arndt (1992c):

Biological monitoring of organic air pollutants. In: McKenzie, D.H.; D.E. Hyatt and V.J. McDonald (eds.), Ecological Indicators, Vol.2, S. 1553-1556. Barking/Essex (England): Elsevier.



Industrie Service

Nobel, W.; W. Maier-Reiter; M. Finkbeiner; W. Frank; B. Sommer und R.

Kostka-Rick (1993): Levels of polychlorinated dioxins and furans in ambient air, plants and soil as influenced by emission sources and differences in land use.

In: Dioxin '93: Emission Control, Transport and Fate, Environmental Levels and Ecotoxicology. Organohalogen Compounds, Volume 12, S. 171-174. Federal Environmental Agency, Vienna, Austria.

Peichl, L.; C. Dietl und M. Wäber (1996):

Aktives Biomonitoring von Immissionswirkungen im Untersuchungsgebiet München.

Pilotprojekt Wirkungsmessung. Schriftenreihe des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz - im Druck. ISSN 0723-0028.

Prinz, B.; G.H.M. Krause und L. Radermacher (1990):

Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane - Untersuchungen zur Belastung von Gartenböden und Nahrungspflanzen. Staub - Reinhalt. Luft 50, S. 377-381.

Prinz, B.; G.H.M. Krause und L. Radermacher (1991):

Criteria for the evaluation of dioxins in the environment.

Chemosphere, Vol. 23, No. 11-12, S. 1743-1761.

Steubing, L.; U. Kirschbaum; F. Poos und R. Cornelius (1983):

Monitoring mittels Bioindikatoren in Belastungsgebieten.

Forschungsbericht 80-101 04034 für das UBA Berlin.

Frankfurt: Umlandverband Frankfurt, 180 S..

Tiefenbacher, K., P. Tuschl und H. Woidich (1983):

An experiment on the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by higher plants using chromatographic methods and isotope techniques.

Bodenkultur 34 (2), S. 147-160.

UM (Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg) 1992:

Verkehrsbedingte Immissionen in Baden-Württemberg - Schwermetalle und organische Fremdstoffe in straßennahen Böden und Aufwuchs. Luft, Boden, Abfall Heft 19.

Verordnung (EG) Nr. 2375/2001 des Rates vom 29. November 2001 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 466/2001 der Kommission zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 321 vom 06.12.2001

VDI-Richtlinie 2310, Blatt 32:

Maximale Immissions-Werte - Maximale Immissions-Werte für PCB zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. Düsseldorf, November 1995.

VDI-Richtlinie 2310, Blatt 40 (Entwurf):

Maximale Immissions-Werte - Maximale Immissions-Werte für Dioxine zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. Düsseldorf, Mai 2004.

VDI-Richtlinie 3957, Blatt 2:

Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) – Verfahren der standardisierten Graskultur.
Düsseldorf, Januar 1993

VDI-Richtlinie 3873, Blatt 1 (Entwurf):

Messen von Immissionen - Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) an stationären industriellen Anlagen - Verdünnungsmethode (RWTÜV-Verfahren) - Gaschromatographische Bestimmung.
Düsseldorf, November 1992.

VDI-Richtlinie 3875, Blatt 1 (Entwurf):

Messen von Immissionen - Messen von Innenraumluftverunreinigungen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) - Gaschromatographische Analyse. Düsseldorf, August 1991.

VDI-Richtlinie 3957, Blatt 3:

Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) - Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl.
Düsseldorf, Dezember 2000.

Volkswagen AG (1988):

Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten.
Volkswagen AG, Forschung und Entwicklung, 128 S.
Wolfsburg, August 1988.

WHO (1998):

Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for human and wildlife.
Environmental health perspectives, Volume 106, Number 12, December 1998.



Anhang 1

Stationsbeschreibungen



Anhang 1, Seite 1

Stationsbeschreibung	
Meßnetz: Graz / Leoben	Jahr: 2002
Meßpunkt Nr.: 1	Stationsname: Graz / Herrgottwiesgasse
Adresse, Standort: Herrgottwiesgasse 194/196, Graz	
Kontaktperson:	
Beschreibung: Rasenfläche	
Istkoordinaten: Österreichisches Bundesmeldenetz	1 : 50.000
Rechts-/Hochwert: 681 650 / 211 770	
Verfahren: <input type="checkbox"/> Graskultur <input type="checkbox"/> Photooxidantien <input type="checkbox"/> Flechtenexposition <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PAH, PCB) <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PCDD/PCDF) <input type="checkbox"/> Boden	
Landschaftsform: <input checked="" type="checkbox"/> Ebene <input type="checkbox"/> Becken <input type="checkbox"/> Tal <input type="checkbox"/> Hang <input type="checkbox"/> Hügel <input type="checkbox"/> Berg	
Umgebende Nutzung: <input type="checkbox"/> Landwirtschaft <input type="checkbox"/> Kleingärten <input type="checkbox"/> Forstwirtschaft <input type="checkbox"/> Sonderkulturen	
Siedlungsstruktur: <input type="checkbox"/> außerhalb Siedlung <input type="checkbox"/> Siedlungsrand <input type="checkbox"/> ländlicher Raum <input type="checkbox"/> Dorf <input checked="" type="checkbox"/> Kleinstadt/Stadt <input type="checkbox"/> Großstadt/Ballungsraum <input type="checkbox"/> Industrie/Gewerbe	
Emissionsquellen: <input checked="" type="checkbox"/> Hausbrand <input checked="" type="checkbox"/> Verkehr <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> emittentenfern	
Bemerkungen: Starker Verkehr, gilt als belastet	





Anhang 1, Seite 2

Stationsbeschreibung	
Meßnetz: Graz / Leoben	Jahr: 2002
Meßpunkt Nr.: 3	Stationsname: Graz / Don Bosco
Adresse, Standort: Straßenkreuzung Kärntnerstr. / Peter-Rossegger-Str. / Harter Str.	
Kontaktperson:	
Beschreibung: Auf der Verkehrsinsel im Knotenpunkt der 3 Straßen	
Istkoordinaten: Österreichisches Bundesmeldenetz	1 : 50.000
Rechts-/Hochwert: 680 450 / 213 380	
Verfahren: <input type="checkbox"/> Graskultur <input type="checkbox"/> Photooxidantien <input type="checkbox"/> Flechtenexposition <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PAH, PCB) <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PCDD/PCDF) <input type="checkbox"/> Boden	
Landschaftsform: <input checked="" type="checkbox"/> Ebene <input type="checkbox"/> Becken <input type="checkbox"/> Tal <input type="checkbox"/> Hang <input type="checkbox"/> Hügel <input type="checkbox"/> Berg	
Umgebende Nutzung: <input type="checkbox"/> Landwirtschaft <input type="checkbox"/> Kleingärten <input type="checkbox"/> Forstwirtschaft <input type="checkbox"/> Sonderkulturen	
Siedlungsstruktur: <input type="checkbox"/> außerhalb Siedlung <input type="checkbox"/> Siedlungsrand <input type="checkbox"/> ländlicher Raum <input type="checkbox"/> Dorf <input type="checkbox"/> Kleinstadt/Stadt <input checked="" type="checkbox"/> Großstadt/Ballungsraum <input type="checkbox"/> Industrie/Gewerbe	
Emissionsquellen: <input checked="" type="checkbox"/> Hausbrand <input checked="" type="checkbox"/> Verkehr <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> emittentenfern	
Bemerkungen: Starker Verkehr, gilt als belastet	



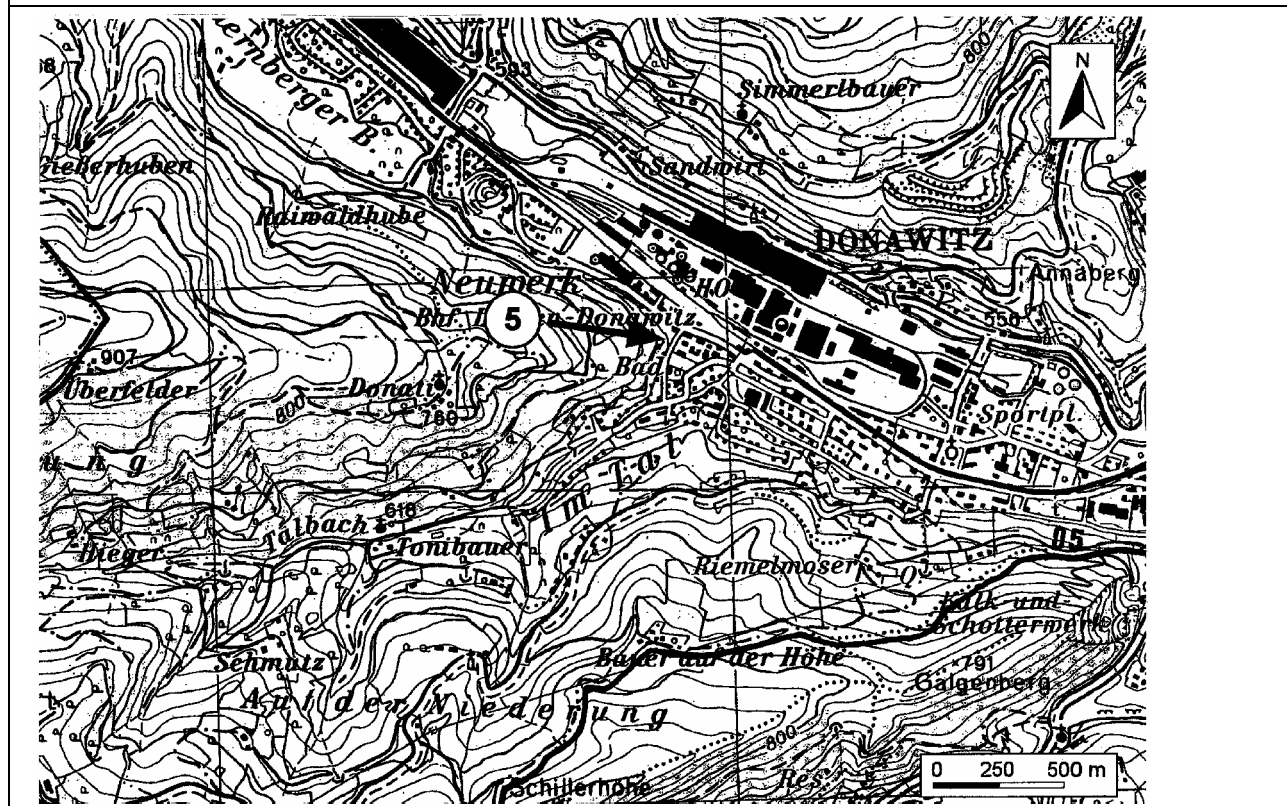
Anhang 1, Seite 3

Stationsbeschreibung	
Meßnetz: Graz / Leoben	Jahr: 2002
Meßpunkt Nr.: 4	Stationsname: Leoben-Donawitz / Kindergarten
Adresse, Standort: Pestalozzistraße 75 a	
Kontaktperson:	
Beschreibung: Am Kindergarten des Stadtteils Donawitz	
Istkoordinaten: Österreichisches Bundesmeldenetz	1 : 50.000
Rechts-/Hochwert: 654 913 / 249 266	Trofaiach
Verfahren: <input type="checkbox"/> Graskultur <input type="checkbox"/> Photooxidantien <input type="checkbox"/> Flechtenexposition <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PAH, PCB) <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PCDD/PCDF) <input type="checkbox"/> Boden	
Landschaftsform: <input checked="" type="checkbox"/> Ebene <input type="checkbox"/> Becken <input type="checkbox"/> Tal <input type="checkbox"/> Hang <input type="checkbox"/> Hügel <input type="checkbox"/> Berg	
Umgebende Nutzung: <input type="checkbox"/> Landwirtschaft <input type="checkbox"/> Kleingärten <input type="checkbox"/> Forstwirtschaft <input type="checkbox"/> Grünflächen	
Siedlungsstruktur: <input type="checkbox"/> außerhalb Siedlung <input checked="" type="checkbox"/> Siedlungsrand <input type="checkbox"/> ländlicher Raum <input type="checkbox"/> Dorf <input type="checkbox"/> Kleinstadt/Stadt <input type="checkbox"/> Großstadt/Ballungsraum <input checked="" type="checkbox"/> Industrie- rie/Gewerbe	
Emissionsquellen: <input checked="" type="checkbox"/> Hausbrand <input type="checkbox"/> Verkehr <input checked="" type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> emittentenfern	
Bemerkungen:	



Anhang 1, Seite 4

Stationsbeschreibung		
Meßnetz:	Graz / Leoben	Jahr: 2002
Meßpunkt Nr.: 5	Stationsname: Leoben-Donawitz / Voest Süd	
Adresse, Standort: Kerpeleystr. 205		
Kontaktperson:		
Beschreibung: Am Rand der Hausgärten		
Istkoordinaten:	Österreichisches Bundesmeldenetz	1 : 50.000
Rechts-/Hochwert:	653 734 / 249 839	Trofaiach
Verfahren:	<input type="checkbox"/> Graskultur <input type="checkbox"/> Photooxidantien <input type="checkbox"/> Flechtenexposition <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PAH, PCB) <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PCDD/PCDF) <input type="checkbox"/> Boden	
Landschaftsform:	<input checked="" type="checkbox"/> Ebene <input type="checkbox"/> Becken <input type="checkbox"/> Tal <input type="checkbox"/> Hang <input type="checkbox"/> Hügel <input type="checkbox"/> Berg	
Umgebende Nutzung:	<input type="checkbox"/> Landwirtschaft <input checked="" type="checkbox"/> Kleingärten <input type="checkbox"/> Forstwirtschaft <input type="checkbox"/> Grünflächen	
Siedlungsstruktur:	<input type="checkbox"/> außerhalb Siedlung <input checked="" type="checkbox"/> Siedlungsrand <input type="checkbox"/> ländlicher Raum <input type="checkbox"/> Dorf <input type="checkbox"/> Kleinstadt/Stadt <input type="checkbox"/> Großstadt/Ballungsraum <input checked="" type="checkbox"/> Indust-	
	rie/Gewerbe	
Emissionsquellen:	<input checked="" type="checkbox"/> Hausbrand <input type="checkbox"/> Verkehr <input checked="" type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> emittentenfern	
Bemerkungen:	ca. 300 m südöstlich der Sinteranlage der Fa. Voest Alpin	





Anhang 1, Seite 5

Stationsbeschreibung	
Meßnetz: Graz / Leoben	Jahr: 20002
Meßpunkt Nr.: 6	Stationsname: Leoben-Donawitz / Voest West
Adresse, Standort: Kerpelystr.	
Kontaktperson:	
Beschreibung: Grünfläche zwischen Siedlung und Erdwall	
Istkoordinaten: Österreichisches Bundesmeldenetz	1 : 50.000
Rechts-/Hochwert: 653 325 / 250 150	Trofaiach
Verfahren: <input type="checkbox"/> Graskultur <input type="checkbox"/> Photooxidantien <input type="checkbox"/> Flechtenexposition <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PAH, PCB) <input checked="" type="checkbox"/> Grünkohl (PCDD/PCDF) <input type="checkbox"/> Boden	
Landschaftsform: <input checked="" type="checkbox"/> Ebene <input type="checkbox"/> Becken <input type="checkbox"/> Tal <input type="checkbox"/> Hang <input type="checkbox"/> Hügel <input type="checkbox"/> Berg	
Umgebende Nutzung: <input type="checkbox"/> Landwirtschaft <input type="checkbox"/> Kleingärten <input type="checkbox"/> Forstwirtschaft <input type="checkbox"/> Sonderkulturen	
Siedlungsstruktur: <input type="checkbox"/> außerhalb Siedlung <input checked="" type="checkbox"/> Siedlungsrand <input type="checkbox"/> ländlicher Raum <input type="checkbox"/> Dorf <input type="checkbox"/> Kleinstadt/Stadt <input type="checkbox"/> Großstadt/Ballungsraum <input type="checkbox"/> Indust-	
rie/Gewerbe	
Emissionsquellen: <input checked="" type="checkbox"/> Hausbrand <input type="checkbox"/> Verkehr <input checked="" type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> emittententfern	
Bemerkungen: ca. 300 m westlich der Sinteranlage der Fa. Voest Alpin	

Anhang 2

Tabellen:

- Tab. A2- 1: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in exponierten Grünkohlpflanzen
- Tab. A2- 2: Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen
- Tab. A2-3: Gehalte an koplanaren polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen
- Tab. A2-4: Gehalte an Dioxinen und Furanen (PCDD/F) in exponierten Grünkohl-Pflanzen

Tab. A2- 1: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in exponierten Grünkohlpflanzen

2004 PAH-Komponenten	Meßwerte in µg/kg TS					
	Messpunkt					
	1	3	4	5	6	Kontrolle
Naphthalin	14,8	12,8	17,9	11,5	12,0	8,9
Acenaphthylen	2,6	4,1	1,8	1,7	2,2	4,7
Acenaphthen	0,9	0,8	1,1	0,9	1,0	1,0
Fluoren	29,0	29,7	13,6	15,6	19,5	8,8
Phenanthren	413	445	254	197	384	45,5
Anthracen	47,8	64,2	20,3	17,1	43,5	2,8
Fluoranthen	192	259	104	81,7	134	19,1
Pyren	124	214	65,6	56,9	76,2	14,5
Benz(a)anthracen	74,1	50,3	48,4	18,0	23,9	11,7
Chrysen	70,4	73,5	27,4	24,4	29,0	14,0
Benzo(b+j)fluoranthen	56,0	52,8	18,0	32,3	99,2	25,4
Benzo(k)fluoranthen	28,2	27,4	6,2	8,6	49,6	6,0
Benzo(e)pyren	22,8	26,2	4,5	3,7	4,3	1,4
Benzo(a)pyren	13,8	13,2	2,5	2,3	3,3	1,0
Indeno(1,2,3-cd)pyren	42,2	35,0	6,8	10,3	10,8	3,2
Benzo(ghi)perylene	16,9	34,2	2,6	2,9	3,2	2,1
Dibenz(ah+ac)anthracen	3,2	2,8	0,7	0,6	1,1	0,8
Benzo(a)chrysen	3,1	2,6	0,5	0,5	1,4	3,6
Cyclopenta(cd)pyren	10,9	25,6	9,7	8,8	9,4	9,2
Coronen	8,8	12,0	0,8	1,5	1,2	n.n.
PAH-Summe	1175	1385	606	496	909	184
PAH-Summe nach EPA	1929	1319	591	482	893	170
PAH-Summe nach VDI	1082	1271	557	452	858	142

*) Kontrollpflanzen aus einer Open-Top-Kammer mit gefilterter, schadstofffreier Luft
 TS Trockensubstanz



Tab. A2-2: Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen

2004 PCB-Kongenere	Meßwerte in µg/kg TS					
	Messpunkt					
	1	3	4	5	6	Kontrolle
PCB 28	0,13	0,27	0,11	0,09	0,10	0,05
PCB 52	0,16	0,30	0,16	0,09	0,09	0,05
PCB 101	0,29	0,39	0,36	0,27	0,25	0,18
PCB 138	0,42	0,62	0,48	1,09	0,44	0,38
PCB 153	0,49	0,72	0,58	1,03	0,55	0,60
PCB 180	0,21	0,35	0,24	0,67	0,24	0,26
PCB-Summe (nach DIN 51527)	1,70	2,65	1,93	3,24	1,67	1,52

TS Trockensubstanz



Tab. A2-3: Gehalte an koplanaren polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen

2004 PCB-Kongenere	Meßwerte in ng/kg TS					
	Messpunkt					
	1	3	4	5	6	Kontrolle
PCB 81 *	4	4	3	2	3	n.n.
PCB 77 *	20	39	25	10	13	9
PCB 126 *	3	4	4	2	2	n.n.
PCB 169 *	n.n.	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB 123	22	36	28	29	17	30
PCB 118	201	311	301	179	129	110
PCB 114	16	16	10	3	3	8
PCB 105	78	111	96	47	31	49
PCB 167	22	34	23	43	22	38
PCB 156	31	45	46	67	38	41
PCB 157	11	7	11	12	7	14
PCB 189	n.n.	5	5	6	4	6
TE nach WHO 97 (PCB)	0,36	0,50	0,48	0,27	0,24	0,05

TE nach WHO 97 (PCB + PCDD/F)	1,10	1,38	1,13	0,94	0,87	0,14
--------------------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

TS Trockensubstanz



Tab. A2-4: Gehalte an Dioxinen und Furanen (PCDD/F) in exponierten Grünkohl-Pflanzen

2004 Einzelkongenere und Homologensummen	Meßwerte in ng/kg TS					
	MP 1	MP 3	MP 4	MP 5	MP 6	Kontrolle
Summe TetraCDD	31,5	38,8	8,3	5,3	8,8	n.n.
Summe PentaCDD	7,9	17,4	3,6	3,8	3,6	0,9
Summe HexaCDD	4,5	5,0	1,6	1,7	1,7	0,7
Summe HeptaCDD	6,7	5,2	1,1	1,1	1,5	1,0
OctaCDD	9,1	8,3	1,2	1,3	1,6	1,2
2,3,7,8-TetraCDD	0,12	0,15	0,06	0,06	0,12	n.n.
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,26	0,32	0,11	0,13	0,12	n.n.
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,19	0,16	0,06	0,07	0,07	n.n.
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,37	0,27	0,07	0,11	0,08	n.n.
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,22	0,16	0,06	0,09	0,07	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	3,3	2,6	0,6	0,5	0,7	0,4
Summe TetraCDF	31,5	45,9	45,5	35,9	50,1	3,9
Summe PentaCDF	5,5	8,6	12,6	11,8	8,2	1,6
Summe HexaCDF	1,9	2,4	5,6	4,7	2,7	n.n.
Summe HeptaCDF	0,8	1,3	1,5	1,3	0,9	0,1
OctaCDF	0,4	1,3	0,2	0,2	0,2	n.n.
2,3,7,8-TetraCDF	0,48	0,62	0,69	0,60	1,01	0,19
1,2,3,7,8 (+1,2,3,4,8)-PentaCDF	0,32	0,43	0,68	0,70	0,41	0,14
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,25	0,31	0,45	0,47	0,32	0,11
1,2,3,4,7,8 (+1,2,3,4,7,9)-HexaCDF	0,15	0,18	0,32	0,33	0,17	n.n.
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,17	0,23	0,46	0,41	0,27	n.n.
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,16	0,26	0,34	0,37	0,22	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,52	0,78	1,22	0,97	0,59	0,10
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,10	0,13	0,08	0,08	0,04	n.n.
Summe PCDD	59,7	74,7	15,8	13,2	17,2	3,8
Summe PCDF	40,1	59,5	65,4	53,9	62,1	5,6
ITEQ nach NATO/CCMS	0,61	0,72	0,59	0,61	0,56	0,09
TEQ nach WHO 97	0,74	0,87	0,65	0,67	0,62	0,09

n.n. nicht nachweisbar
 TS Trockensubstanz



Industrie Service

Anhang 3

Analysenverfahren



Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohl-Verfahren:

Bestimmung der Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), polychlorierten Biphenylen (,klassische' und koplanare PCB) sowie Dioxinen und Furanen (PCDD/F) in exponierten Grünkohlpflanzen

Die Probenaufbereitung sowie die Analytik der PAH, PCB und Dioxine/Furane einschließlich der Gefriertrocknung erfolgte durch die TÜV Industrie Service GmbH.

Aufbereitung der Grünkohlpflanzen

Für die chemische Analyse der exponierten Grünkohlpflanzen wurden gemäß VDI-Richtlinie 3957, Blatt 3, das bei der Exposition markierte Ringblatt sowie die beiden nächstälteren und die fünf nächstjüngeren Blätter verwendet. Es wurden nur grünen Blätter verwendet, gelbe vertrocknete Blätter wurden verworfen. An jedem Blatt wurde die Mittelrippe entfernt, die Proben wurden **ungewaschen** weiterverarbeitet. Alle Proben wurden gefriergetrocknet und homogenisiert. In jeder Pflanzenprobe wurde der **Trockenrückstand** in Anlehnung an die DIN 38414-S 2 bestimmt. Als Bezugsgröße der ermittelten Gehalte wurde die Trockenmasse der Blattsubstanz herangezogen.

PAH-Analytik

Es wurde eine PAH-Profilanalyse durchgeführt, bei der insgesamt 20 verschiedene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH-Komponenten) erfaßt wurden. 16 PAH-Komponenten entsprechen den Komponenten der EPA-Liste (Liste der "priority pollutants" der amerikanischen Umweltbehörde), 4 weitere PAH-Komponenten wurden entsprechend dem Vorschlag der VDI-Richtlinie 3875, Blatt 1 (1991) zusätzlich in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Es handelt sich dabei um die kraftfahrzeugspezifischen PAH-Komponenten Cyclopenta(cd)pyren (nur Otto-Motorenabgas) und Coronen (überwiegend Otto-Motorenabgas) sowie Benzo(a)chrysen als Indikator für die Verfeuerung von Braunkohle (Grimmer et al., 1983) und Benzo(e)pyren.

PAH-Komponenten:

Naphthalin,	Benzo(b+j)fluoranthren,
Acenaphthylen,	Benzo(k)fluoranthren,
Acenaphthen,	Benzo(e)pyren
Fluoren,	Benzo(a)pyren,
Phenanthren,	Indeno(1,2,3-cd)-pyren,
Anthracen,	Benzo(ghi)perylen,
Fluoranthren,	Dibenz(ac+ah)anthracen,
Pyren,	Benzo(a)chrysen,
Benz(a)anthracen,	Coronen,
Chrysen,	Cyclopenta(cd)pyren.



Die PAH-Analysen wurden in Anlehnung an die VDI Richtlinie VDI 3873 Blatt 1 durchgeführt und umfassen folgende Verfahrensschritte:

Probenvorbereitung und Extraktion:

Die gefriergetrockneten Grünkohlproben wurden mit einer Ultrazentrifugalmühle (Retsch) zerkleinert. Die staubfein gemahlene Probe wird im Soxhlet-Extraktor mit Hexan/Aceton 1:1 erschöpfend (ca. 200 Zyklen) extrahiert. Anschließend werden zum kalten Extrakt die deuterierten PAH-Quantifizierungsstandards zugegeben und die Probe auf ca. 5 ml eingeeengt.

Aufarbeitung:

Der erhaltene Extrakt wurde mittels DMF-Wasserverteilung und durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt.

HRGC/LRMS-Analyse:

Analysensysteme:

Gaschromatograph HP 5890 Serie II gekoppelt mit niedrigauflösendem Massenspektrometer HP MSD 5972. Injektion splitlos, 270°C, Trägergas Helium.

Trennsäulen:

J&W DB-5.MS, 60 m • 0,25 mm, Filmdicke 0,2 µm. Massenspektrometer im 'selected ion monitoring'-Modus.

Die Quantifizierung erfolgte für die PAH-Komponenten der EPA-Liste über interne Standards (deuteriert), die jeweils vor der Extraktion zugesetzt wurden, durch Höhen und/oder Flächenvergleich. Die Quantifizierung der zusätzlichen PAH-Komponenten erfolgte über externe Standards. Die Standardabweichungen der Analyse für den GC/MS-Schritt liegen unter 10 %.

PCB-Analytik (,klassische PCB')

Es wurden die nachfolgend genannten PCB-Einzelkomponenten analysiert:

2,4,4'-Trichlorbiphenyl	PCB	28
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB	52
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB	101
2,2',3,4,5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB	138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB	153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB	180

Die PCB-Analysen wurden in Anlehnung an die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom April 1992 durchgeführt und umfassen folgende Verfahrensschritte:

Probenvorbereitung und Extraktion:

Die gefriergetrockneten Grünkohlproben wurden mit einer Ultrazentrifugalmühle (Retsch) zerkleinert. Der homogenisierten Probe wurden die PCB-Quantifizierungsstandards (¹³C₁₂-markiert) zugegeben.



Die Probe wurde anschließend im Soxhlet-Extraktor mit Hexan/Aceton 1 : 1 erschöpfend (ca. 200 Zyklen) extrahiert. Der jeweils erhaltene Extrakt wurde am Rotationsverdampfer unter Vakuumkontrolle auf ca. 5 ml eingengt.

Aufarbeitung:

Der erhaltene Extrakt wurde säulenchromatographisch über eine Kieselgelsäule aufgereinigt; es wurde mit Hexan/Dichlormethan fraktioniert.

HRGC/MS-Analyse:

Analysensysteme:

Gaschromatograph HP 5890 Serie II gekoppelt mit niederauflösendem Massenspektrometer HP MSD 5972. Injektion splitlos, 270°C, Trägergas Helium.

Trennsäulen:

J&W DB-XLB, 60 m • 0,25 mm, Filmdicke 0,2 µm. Massenspektrometer im 'selected ion monitoring'-Modus.

Die Quantifizierung erfolgt über die jeweils vor der Extraktion zugesetzten ¹³C₁₂-markierten Standardverbindungen durch Höhen und/oder Flächenvergleich. Die Standardabweichungen der Analyse für den GC/MS-Schritt liegen unter 10 %.

Analytik der Dioxine/Furane und koplanaren PCB

Es wurden die in der 17. BImSchV genannten Dioxin-/Furan-Komponenten sowie 4 non-ortho und 8 mono-ortho-substituierte PCB bestimmt. Die Analysen wurden in Anlehnung an die DIN EN 1948 durchgeführt und umfassen folgende Verfahrensschritte:

Probenvorbereitung und Extraktion:

Die gefriergetrockneten Grünkohlproben wurden mit einer Ultrazentrifugalmühle (Retsch) zerkleinert. Der homogenisierten Probe werden die nachfolgend aufgeführten ¹³C₁₂-markierten Standards (Quantifizierungsstandards) zugegeben:

PCDD:

2,3,7,8-TetraCDD
1,2,3,7,8-PentaCDD
1,2,3,4,7,8-HexaCDD
1,2,3,6,7,8-HexaCDD

1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD
OctaCDD

PCDF:

2,3,7,8-TetraCDF
2,3,4,7,8-PentaCDF
1,2,3,4,7,8-HexaCDF
1,2,3,6,7,8-HexaCDF
2,3,4,6,7,8-HexaCDF
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF
OctaCDF

PCB:

3,3',4,4'-TetraCB
3,4,4',5'-TetraCB
3,3',4,4',5,-PentaCB
3,3',4,4',5,5'-HexaCB
2,3,3',4,4'-PentaCB
2,3,4,4',5-PentaCB
2,3',4,4',5-PentaCB
2',3,4,4',5-PentaCB
2,3,3',4,4',5'-HexaCB
2,3,3',4,4',5-HexaCB
2,3',4,4',5,5'-HexaCB
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB



Die Probe wird anschließend im Soxhlet-Extraktor mit Toluol erschöpfend (ca. 16 h) extrahiert.

Die Aufarbeitung erfolgt über 2 Säulen nach einem Vorreinigungsschritt:

- Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure
- große Mehrschichtenkieselgelsäule
- Aluminiumoxidsäule (25 g)
 - Vorfraktion: Hexan/Dichlormethan 98/2 - > PCB
 - Hauptfraktion: Hexan/Dichlormethan 98/2 - > PCDD/F
- Aluminiumoxidsäule (2,5 g) mit Pentan-Vorfraktion.

Die Eluate werden am Rotationsverdampfer auf ca. 3 ml eingeeengt und in Probengläschen überführt. Am Stickstoffstrom wird auf ca. 50 µl eingeeengt, der Spritzenstandard zugesetzt und auf ca. 10 - 20 µl abgeblasen.

Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Die quantitative Bestimmung erfolgt nach der Isotopenverdünnungsmethode mittels hochauflösender Gaschromatographie direkt gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie. Das Massenspektrometer arbeitet im "selected ion monitoring"-Modus, es werden pro Homologengruppe mindestens 2 Massen aus dem Molekülionencluster bestimmt.

Analysensystem PCDD/F: **VG Autospec Ultima**
Gaschromatograph: FISIONS Instruments GC 8000 series,
Trennsäule DB Dioxin (60 m), Fa. J & W
Temp.programm (Beispiel): 110°C, 2 min isotherm,
mit 10°C/min auf 200°C, mit 0,7°C/min auf 270°C,
40 min isotherm ,
Injektion splitlos bei 270°C

Massenspektrometer: VG Autospec Ultima, Auflösung: 10 000
Autosampler: FISIONS Instruments A 200S

Analysensystem PCB: **MSD 1**
Gaschromatograph: HP 5890 Serie II, Trennsäule DB XLB (60 m), Fa. J&W
Temp.programm (Beispiel): 130°C, 2 min isotherm, mit
20°C/min auf 200°C, mit 3°C/min auf 30°C, 20 min
isotherm, Injektion splitlos bei 250°C

Massenspektrometer: HP MSD 5972
Autosampler: HP 7673

Nach jeder Probe wird ein Blank-Lauf durchgeführt (Toluol) um eventuelle Querkontaminationen erkennen zu können



Industrie Service

Nachweisgrenzen

Als absolute Nachweisgrenze können mit HRMS 100 fg je TeCDD/F-Kongener erreicht werden.
Erreichbare Nachweisgrenzen für Pflanzenproben (Einwaage 50 g)

PCDD/F:		0,02	pg/g	für die TetraCDD/F
	bis	0,1	pg/g	für die OctaCDD/F
	ca.	0,05	pg/g	I-TEQ
		0,06	pg/g	TE nach WHO (incl PCB)
PCB:		0,5	pg/g	PCB 77, 81, 126 und 169