

Bericht

über Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren in Graz und Leoben im Jahr 2002

Auftraggeber: Amt der Steiermärkischen Landesregierung
Fachabteilung 1a
Landhausgasse 7
A-8011 Graz

Bestellzeichen, Datum: FA17C 72.002-2/02-54 vom 03.06.2002

Berichtumfang: 49 Seiten
3 Anlagen mit 6, 4 und 7 Seiten

Projektteam: Dipl.-Biologe W. Maier
Dipl.-Geographin K. Winterholler

Projektnummer: 150180

Aufgabenstellung: Grünkohl-Biomonitoring für PAH, PCB und
PCDD/F in Graz und Leoben im Jahr 2002.

Bau und Betrieb

Region Baden-Württemberg
Umwelt Service
Abteilung Umweltgutachten

Gottlieb-Daimler-Str. 7
D-70794 Filderstadt
Telefon (07 11) 70 05-420
Telefax (07 11) 70 05-492
www.tuev-sued.de
E-mail Walter.Maier
@tuev-sued.de

Filderstadt, 04.04.2003
BB-US2-FIL/ Bericht_Graz02.doc

Das Dokument besteht
aus:
49 Seiten

TÜV Süddeutschland
Bau und Betrieb GmbH
Aufsichtsratsvorsitzender:
Dr. Peter Hupfer
Geschäftsführer:
Roland Ayx
Dr. Udo Heisel
Sitz: München
Amtsgericht München
HRB 96 869

Die auszugsweise
Wiedergabe des
Dokumentes und die
Verwendung zu
Werbezwecken bedürfen
der schriftlichen
Genehmigung der
TÜV Süddeutschland
Bau und Betrieb GmbH.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	5
2	Einführung und Aufgabenstellung	10
3	Untersuchungsprogramm	11
3.1	Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren	11
3.2	Auswahl und Lage der Messpunkte	11
4	Das Grünkohlverfahren	14
5	Beschreibung und Beurteilung der Ergebnisse	16
5.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP).....	16
5.1.1	Beurteilungskriterien	16
5.1.2	Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen	19
5.2	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	29
5.2.1	Beurteilungskriterien	29
5.2.2	Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen	31
5.3	Dioxine/Furane (PCDD/PCDF).....	37
5.3.1	Beurteilungskriterien	37
5.3.2	Gehalte an Dioxinen/Furanen (PCDD/PDCF) in exponierten Grünkohlpflanzen	39
6	Ausblicke und Empfehlungen.....	44
7	Literaturverzeichnis	45
Anhang 1.....		A1-1
Anhang 2.....		A2-1
Anhang 3.....		A3-1

Tabellen:

Tabelle 1: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen	6
Tabelle 2: Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Dioxinen/Furanen (PCDD/F) in exponierten Grünkohlpflanzen	8
Tabelle 3: Bezeichnung, Untersuchungsparameter und Lage der Messpunkte in Graz und Leoben 2002	13
Tabelle 4: Beurteilungskriterien für Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen	17
Tabelle 5: PAH in exponierten Grünkohlpflanzen aus verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland (Konzentrationsangaben in µg/kg TS)	18
Tabelle 6: PCB-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen von Standorten unterschiedlicher Landnutzung bzw. im Einwirkungsbereich von Emittenten aus verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland (1989 - 2001)	30
Tabelle 7: Maximale Immissions-Dosis (MID) für einzelne polychlorierte Biphenyle (PCB) im Futter (bezogen auf 88 % Trockensubstanz)	31
Tabelle 8: 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 2001)	38

Abbildung:

Abbildung 1: Grünkohlverfahren - Expositionseinrichtung mit Grünkohl (<i>Brassica oleracea</i> 'Hammer') zur Ermittlung der Anreicherung von PAH, PCDD/F und PCB am Mess punkt 6 in Leoben	15
Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der PAH-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2002	22
Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf der BaP-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2002	24
Abbildung 4: Relative Anteile der PAH-Komponenten an den Gesamtgehalten 2002	28
Abbildung 5: Prozentuale Abweichungen der PAH-Komponenten an den einzelnen Messpunkten vom Gesamt-Mittelwert	28
Abbildung 6: PCB-Profile der exponierten Grünkohlpflanzen - Untersuchungsjahr 2002 (Anteil der einzelnen PCB-Kongenere an der Summe der 6 PCB-Kongenere in Prozent)	34
Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf der PCB-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2002	35
Abbildung 8: Verteilung der Dioxin-/Furan-Homologensummen in den exponierten Grünkohl pflanzen im Untersuchungsjahr 2002	41
Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der PCDD/F-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2002	42

Karten:

Karte 1: Lage der Messpunkte für das Grünkohlverfahren	12
Karte 2: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2002	20
Karte 3: Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2002	32
Karte 4: Gehalte an Dioxinen und Furanen (PCDD/F) in exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2002	40

1 Zusammenfassung

Die TÜV Süddeutschland Bau und Betrieb GmbH wurde mit Schreiben vom 03.06.2002 vom Amt der Steiermärkischen Landesregierung beauftragt, im Jahr 2002 in Graz und Leoben Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren zur Ermittlung der Belastung der Luft mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), polychlorierten Biphenylen (PCB) und Dioxinen/Furanen (PCDD/F) durchzuführen.

Die Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren wurden 2002 an 5 Messpunkten durchgeführt.

Mit dem Grünkohlverfahren - ein Verfahren des aktiven Biomonitorings - wird die Anreicherung von fettlöslichen organischen Luftschadstoffen erfasst. Die organischen Schadstoffe reichern sich in der ausgeprägten Wachsschicht der Grünkohlblätter an, wo sie mit chemisch-analytischen Methoden quantitativ nachgewiesen werden können.

Der Untersuchungsraum und die einzelnen Messpunkte für die Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren sowie der Umfang dieser Untersuchungen wurden in Abstimmung mit dem Auftraggeber festgelegt.

Zwei der 5 Messpunkte liegen in Graz, drei in Leoben. Messpunkt 1 liegt im Süden von Graz und Messpunkt 3 im südöstlichen Kerngebiet der Landeshauptstadt. Die Messpunkte 4, 5 und 6 liegen in Leoben im Ortsteil Donawitz. Die Messpunkte 1, 3 und 4 wurden bereits im Jahr 1997 mit dem Grünkohlverfahren beprobt. Die Untersuchungen 1998, 2000 und 2002 umfassten alle 5 Messpunkte.

Messpunkt 1	Graz / Herrgottswiesgasse
Meßpunkt 3	Graz / Don Bosco (Kreuzung Kärntner Straße / Peter-Rossegger-Straße / Harter Straße)
Meßpunkt 4	Leoben-Donawitz / Kindergarten
Meßpunkt 5	Leoben-Donawitz / Voest Süd
Meßpunkt 6	Leoben-Donawitz / Voest West

An den 5 Messpunkten wurde die Belastung der exponierten Grünkohlpflanzen mit PAH, PCDD/F und PCB untersucht. Mit der Exposition der Grünkohlpflanzen in Graz und Leoben wurde am 16.10.2002 begonnen. Nach 8 Wochen (56 Tagen) wurde die Exposition am 11.12.2002 beendet und die exponierten Grünkohlpflanzen geerntet und im akkreditierten Labor für Umweltanalytik des TÜV Süddeutschland, Donzdorf analysiert.

Die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) sowie an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Dioxinen/Furanen (PCDD/PCDF) werden in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefasst und bewertet.

Gehalte an PAH und BaP in exponierten Grünkohlpflanzen:

Die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Anreicherungen an Gesamt-PAH sowie der kanzerogenen Leitkomponente Benzo(a)pyren (BaP) ist an den 5 Messpunkten auf den Einfluss von Immissionen zurückzuführen (Tab. 1).

Tabelle 1: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen

2002 Grünkohl-Verfahren	Kontrollpflanzen (Open-Top-Kammer) ¹⁾	Mittelwert von 5 Messpunkten in Graz und Leoben	Schwankungsbereich aller 5 Messpunkte	Immissionseinfluss an Messpunkt Nr.	Wirkungsniveau
Schadstoff	µg/kg Trockensubstanz				
PAH-Summe	233	3.680	1.487 – 9.171	an allen Messpunkten	mittel bis sehr hoch
BaP	3,8	13,01	6,2 – 19,9	An allen Messpunkten	niedrig

1) Langjähriges Mittel der Gehalte der Kontrollpflanzen aus der Open-Top-Kammer mit gefilterter, schadstofffreier Luft

Für das Messgebiet in Graz und Leoben ergibt sich im Jahr 2002 hinsichtlich der **Gesamt-PAH-Anreicherung** in exponierten Grünkohlpflanzen am Messpunkt 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) ein „**mittleres**“ **Wirkungsniveau** im Bereich der für Stadtrandgebiete typischen Anreicherungen. An den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) ist ein „**hohes**“ **Wirkungsniveau** festzustellen. Die Anreicherungs-raten entsprechen der typischen Situation in Stadtzentren bzw. an stark befahrenen Straßen. Am Messpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) ergibt sich ein „**sehr hohes**“ **Wirkungsniveau**. Die hier ermittelte PAH-Anreicherung entspricht der Situation an extrem stark belasteten Stand-orten, wie z.B. im Nahfeld von Autobahnen.

Hinsichtlich **Anreicherung von Benzo(a)pyren (BaP)** ergibt sich für das Messgebiet in Graz und Leoben in exponierten Grünkohlpflanzen an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) ein „**niedriges**“ **Wir-kungsniveau**. An den Messpunkten 3 (Graz / Don Bosco) und 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) wird ein „**niedriges bis mittleres**“ **Wirkungsniveau** erreicht. Die BaP-Gehalte sind typisch für ländliche Gebiete und Stadtrandgebiete bzw. städtische Gebiete.

Eine Analyse der Zusammensetzung der PAH-Komponenten ergibt, dass

- an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) eine Belastung durch ein urbanes, vom Kfz-Verkehr geprägtes Um-feld vorliegt,
- an den Messpunkten 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) weitere Quellen für die festgestellte PAH-Belastung in Betracht zu ziehen sind.

Hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung ist ein gleichbleibender Trend an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) für PAH und an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse) und 4 (Leoben-Donawitz / Kinder-garten) für BaP festzustellen. Auffallend ist der ansteigende PAH- und BaP-Trend an den Mess-punkten 5 (Leoben-Donawitz/ Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West). Ob die in 2002 ermittelten Höchstwerte als Einzelereignis zu werten sind, kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden. Im Sinne der Vorsorge erscheint eine zeitnahe Überprüfung der Situation angezeigt.

Gehalte an PCB in exponierten Grünkohlpflanzen:

Die Anreicherung von PCB in den exponierten Grünkohlpflanzen ist an allen Messpunkten sowohl in Graz als auch in Leoben als immissionsbedingt einzustufen.

Der Prüfwert der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung (LÖLF, 1992) Nordrhein-Westfalen wird an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) unterschritten, an den Messpunkten 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) und 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) knapp überschritten. Als Maßnahme bei Überschreitung des Prüfwertes wird von der LÖLF empfohlen, die Immissionssituation zu überprüfen um eine Anreicherung von PCB in der Nahrungskette des Menschen (Nahrungs- und Futterpflanzen) zu vermeiden.

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

Die exponierten Grünkohlpflanzen weisen an allen 5 Messpunkten sehr ähnliche PCB-Profile auf. Ein eindeutiger zeitlicher Entwicklungstrend ist nicht abzuleiten. Vielmehr belegen die Daten eine anhaltend messbare Belastungssituation auf einem bisher gleichbleibenden Niveau.

Tabelle 2: Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) und Dioxinen/Furanen (PCDD/F) in exponierten Grünkohlpflanzen

2002 Grünkohl-Verfahren	Kontrollpflanzen (Open-Top-Kammer) *	Mittelwert von 5 Messpunkten	Schwankungsbereich aller 5 Messpunkte	Immissionseinfluss
Schadstoff	µg/kg Trockensubstanz			
PCB	3,6	4,9	4,3 – 5, 4	alle Messpunkte
	ng/kg Trockensubstanz			
Dioxine/Furane	0,38	2,92	0,85 – 9,09	alle Messpunkte

* langjähriges Mittel der Gehalte der Kontrollpflanzen aus der Open-Top-Kammer mit gefilterter, schadstofffreier Luft

Gehalte an Dioxinen/Furanen in exponierten Grünkohlpflanzen:

Die Anreicherung von PCDD/F kann an allen Messpunkten als immissionsbedingt angesehen werden und ist – wie auch bereits in den Vorjahren festgestellt - in Leoben wesentlich höher als in Graz. Die höchste Anreicherung fand sich mit 9,09 ng ITE/kg TS am Messpunkt 6 (Leoben-Donawitz / Voest West), deutlich höher als die mit 3,31 ng ITE/kg TS bisher höchste Anreicherung im Jahr 2000 an diesem Messpunkt.

Bis auf die an den Messpunkten 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gehalte an Dioxinen/Furanen (Tab. 2) liegen die Gehalte der übrigen 3 Messpunkte unterhalb des Vorsorgewertes des LUA Nordrhein-Westfalen. Diese Gehalte bewegen sich in einem Bereich, der typisch ist für die Gehalte exponierter Grünkohlpflanzen aus ländlichen Gebieten bzw. Stadtrandgebieten, während sich der Gehalt des Messpunktes 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) in einem für die Gehalte exponierter Grünkohlpflanzen aus städtischen bzw. industriellen Ballungsgebieten typischen Bereich bewegt. Messpunkt 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) weist mit 9,09 ng ITE/kg TS eine außergewöhnlich hohe Belastung auf und liegt nur knapp unterhalb des Interventionswertes von 10 ng ITE/kg TS.

Die in Graz und Leoben ermittelten Homologen-Profile unterscheiden sich deutlich. Während in Graz ein ubiquitär verbreitetes Muster auftritt, weisen die Homologen-Profile in Leoben auf eine spezifische Emissionsquelle hin.

Hinsichtlich des zeitlichen Entwicklungstrends ist in Graz eine eher gleichbleibende Tendenz festzustellen, während die Anreicherungen in Leoben, insbesondere am Messpunkt 6 (Leoben-Donawitz / Voest West), seit dem Jahr 2000 drastisch zunehmen und aktuell mit 9,09 ng ITE/kg die insgesamt höchste Anreicherung, knapp unterhalb des Interventionswertes, erreichen. Ob die in 2002 ermittelten Höchstwerte als Einzelereignis zu werten sind, kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden. Im Sinne der Vorsorge erscheint eine zeitnahe Überprüfung der Situation angezeigt.

2 Einführung und Aufgabenstellung

Die TÜV Süddeutschland Bau und Betrieb GmbH wurde mit Schreiben vom 03.06.2002 vom Amt der Steiermärkischen Landesregierung beauftragt, im Jahr 2002 in Graz und Leoben Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren zur Ermittlung der Belastung der Luft mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), polychlorierten Biphenylen (PCB) und Dioxinen/Furanen (PCDD/F) durchzuführen.

Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren zur Ermittlung der Belastung mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), polychlorierten Biphenylen (PCB) und Dioxinen/Furanen (PCDD/PCDF) wurden erstmalig im Jahr 1997 an 4 Messpunkten in Graz und Leoben durchgeführt. Der Untersuchungsumfang in den Jahren 1998, 2000 und 2002 umfasste insgesamt 5 Messpunkte, davon 2 im Stadtgebiet von Graz und 3 in Leoben.

In der praktischen Luftreinhaltung liefern Immissions-Wirkungserhebungen mit pflanzlichen Bioindikatoren wichtige ergänzende Informationen zu vorhandenen Emissions- und Immissionsdaten.

Hierbei wird mittels pflanzlicher Bioindikatoren, also lebender Organismen, die Wirkung oder Anreicherung von Luftschadstoffen dokumentiert. **Bioindikatoren** sind Organismen, die auf Schadstoffbelastungen reagieren. Die Schadstoffwirkungen äußern sich dabei prinzipiell als

Reaktion = erkennbare Schädigung, die entsprechend der Empfindlichkeit des Indikators, der Schadstoffkonzentration und Einwirkungsdauer abgestuft ist und

Akkumulation = analysierbare Anreicherung von mittelbar schädlichen Stoffen im Gewebe, die der Pflanze zwar nicht schaden, aber für Tiere oder Menschen, denen die Pflanze zur Nahrung dient, giftig wirken können.

Aus der Umwelt gelangen die Schadstoffe über die Pfade Atemluft, Nahrung und Trinkwasser zum Menschen. In der Nahrungskette des Menschen sind Pflanzen ein zentrales Glied, da sie als Nahrungspflanzen vom Menschen direkt verzehrt werden und als Futterpflanzen Eingang in tierische Nahrungsmittel finden. Neben dem direkten Schadstoffeintrag aus der Luft in oberirdische Pflanzenorgane können im Boden angereicherte Schadstoffe über die Wurzeln in Nahrungs- und Futterpflanzen aufgenommen werden und auf diesem Pfad die Nahrungskette und damit letztlich die Gesundheit des Menschen belasten.

Mit dem **Grünkohlverfahren** - einem Verfahren des aktiven Biomonitorings - wird vor allem die Anreicherung von fettlöslichen, organischen Luftschadstoffen erfaßt. Die organischen Schadstoffe reichern sich in der ausgeprägten Wachsschicht der Grünkohlblätter an, wo sie mit chemisch-analytischen Methoden quantitativ nachgewiesen werden können.

3 Untersuchungsprogramm

3.1 Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren

Grünkohl wurde 1971 erstmalig von Hettche (1971) im Ruhrgebiet und später von Steubing et al. (1983) im Großraum Frankfurt zur Ermittlung der Belastung der Luft mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) eingesetzt. Seit 1983 wird das Grünkohlverfahren vom TÜV Süddeutschland in der Luftreinhaltepraxis routinemäßig zur Dokumentation der Vorbelastung der Luft in der Umgebung von Anlagenstandorten sowie in industriellen Ballungsräumen angewendet (Nobel et al., 1992a und 1992b).

Die organischen Schadstoffe reichern sich in der ausgeprägten Wachsschicht der Grünkohlblätter an, wo sie mit chemisch-analytischen Methoden quantitativ nachgewiesen werden können. Dabei gilt für die Stoffgruppe der PAH, PCB und PCDD/F, dass das Bodensubstrat und der Aufnahmeweg über die Wurzeln für die Gehalte der oberirdischen Pflanzenteile von untergeordneter Bedeutung sind (Grimmer und Düvel, 1970; Tiefenbacher et al., 1983; Fritz, 1983; Crößmann, 1990; Hembrock-Heger und König, 1990; Krause, 1992; Hülster und Marschner, 1993). Mit der Exposition von Grünkohl wird somit die immissionsbedingte Anreicherung dieser organischen Stoffe über den Luftpfad ermittelt (Prinz et al., 1990; Nobel et al., 1993).

3.2 Auswahl und Lage der Messpunkte

Im Jahr 1997 wurde mit den Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohlverfahren an 4 Messpunkten begonnen. Die Untersuchungen wurde im Jahr 1998 an insgesamt 5 Messpunkten fortgesetzt, davon 2 im Stadtgebiet von Graz und 3 in Leoben. Im Jahr 2002 wurden die Immissions-Wirkungserhebungen an den gleichen Messpunkten wie in den Jahren 1998 und 2000 durchgeführt. Die Lage der Messpunkte wurde in Abstimmung mit dem Auftraggeber festgelegt. Die Lage der Messpunkte und die jeweilige Bezeichnung sind Tab. 3 und Karte 1 zu entnehmen. Die genaue Lage sowie eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Messpunkte, mit Bemerkungen über potentielle Emittenten in der Umgebung des Messpunktes, ist den Stationsbeschreibungen in Anhang 1 zu entnehmen.



Karte 1: Lage der Messpunkte für das Grünkohlverfahren

Tabelle 3: Bezeichnung, Untersuchungsparameter und Lage der Messpunkte in Graz und Leoben 2002

Meßpunkt	Bezeichnung	BMN - Koordinaten		Grünkohlverfahren	
		Rechtswert	Hochwert	PAH / PCB	PCDD/F
1	Graz / Herrgottswiesgasse	681 660	211 980	X	X
3	Graz / Don Bosco	680 450	213 380	X	X
4	Leoben-Donawitz / Kindergarten	654 913	249 266	X	X
5	Leoben-Donawitz / Voest Süd	653 734	249 839	X	X
6	Leoben-Donawitz / Voest West	653 325	250 150	X	X

BMN = Österreichisches Bundesmeldenetz

An den 5 Messpunkten wird die Belastung der exponierten Grünkohlpflanzen mit PAH, PCDD/F und PCB untersucht.

4 Das Grünkohlverfahren

Das Grünkohlverfahren wurde vom TÜV Süddeutschland im Routineeinsatz weiterentwickelt und optimiert. Eine entsprechende VDI-Richtlinie wurde im Dezember 2000 herausgegeben. Die Anzucht und Exposition der Grünkohlpflanzen erfolgt entsprechend der nachfolgend beschriebenen Methode:

Die Anzucht der Grünkohlpflanzen (*Brassica oleracea* 'Hammer / Grüsa') wurde im Gewächshaus des TÜV Süddeutschland in Nürtingen entsprechend den Vorgaben der VDI-Richtlinie 3957, Blatt 3, durchgeführt. Die Aussaat erfolgte in Pikierschalen mit Einheitserde ED 73, die mit Flusssand im Verhältnis 1:8 gemischt wurde. Zwei Wochen nach der Aussaat wurden die Pflanzen pikiert und nach weiteren zwei Wochen mit dem oben genannten Pflanzensubstrat in PE-Töpfe (d= 10-12cm, 1 Pflanze je Topf) umgesetzt, in die 2 Saugdochte aus Glasfaser zur späteren Wasserversorgung eingezogen sind. Nach ca. 8 Wochen im Gewächshaus - um die Pflanzen weitgehend vor Immissionen zu schützen - wurden die Pflanzen eine Woche vor der Exposition in d= 25 cm große Pflanztöpfe umgetopft und ins Freiland zur Akklimatisation gebracht. Um die Pflanzen bei ungünstigen Windverhältnissen am Standort vor dem Abknicken zu schützen, wurden sie kurz vor der Exposition jeweils an 2 in die Topferde gesteckte Bambusstäbe festgebunden. Die Anzuchtdauer bis zur Exposition betrug insgesamt ca. 10 Wochen.

Die Exposition der Grünkohlpflanzen erfolgte mittels einer speziellen Expositionsvorrichtung, die aus verzinktem Standrohr, Metallhalterung und Wasservorrats- bzw. Expositionsbehälter besteht (Abb. 1). Der zylinderförmige Behälter dient dabei zur Aufnahme der Grünkohltöpfe, wobei die Topfoberkante aus dem Rand des Expositionsbehälters aufsitzt und die Saugdochte des Topfes ins Innere ragen. Die Expositionshöhe betrug ca. 1,5 m zwischen der Geländeoberfläche und der Gefäßoberkante. Pro Messpunkt wurden 5 Grünkohltöpfe exponiert.

Als Kontrollwerte, die die verfahrensabhängigen, anzuchtbedingten Schadstoff-Anreicherungen in Grünkohlpflanzen charakterisieren, werden Analysenwerte von Grünkohl-Pflanzen herangezogen, die zeitgleich zu den im Untersuchungsraum exponierten Grünkohlpflanzen in einer Open-Top-Kammer (Testkammer) in gefilterter, schadstofffreier Luft gehalten wurden.



Abbildung 1: Grünkohlverfahren - Expositionseinrichtung mit Grünkohl (*Brassica oleracea* 'Hammer') zur Ermittlung der Anreicherung von PAH, PCDD/F und PCB am Messpunkt 6 in Leoben

Für die Beurteilung der Gehalte an PAH, Dioxinen/Furanen und PCB in den exponierten Grünkohlpflanzen wird hierbei der langjährige Mittelwert der Gehalte der Grünkohl-Kontrollpflanzen herangezogen.

Da Grünkohlpflanzen eine relativ hohe Frostresistenz aufweisen, können sie am Jahresende ausgebracht werden. Damit lässt sich ein Teil der Belastung der exponierten Grünkohlpflanzen mit PAH, PCB und PCDD/PCDF durch die im Herbst einsetzende Heizperiode miterfassen.

Mit der Exposition der Grünkohlpflanzen an den 5 Messpunkten in Graz und Leoben wurde am 16.10.2002 begonnen. Nach etwa der Hälfte der Expositionszeit wurden alle Grünkohlpflanzen nochmals gedüngt und der Wasservorrat nachgefüllt. Nach 8 Wochen (56 Tagen) wurde die Exposition am 11.12.2002 beendet und die exponierten Grünkohlpflanzen geerntet.

Bei einem 8-wöchigen Messintervall von Mitte Oktober bis Mitte Dezember erhält man pro Messpunkt einen Analysenwert, der die gesamte Belastungssituation der Luft während der Expositionszeit integriert.

Die Vorgehensweise bei der Aufbereitung und Analyse der Grünkohlpflanzen ist in **Anhang 3** beschrieben.

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 (Tab. 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	233	bis 233	233 - 1.000	1.001-2.000	2.001-4.000	über 4.000
Benzo(a)pyren	3,8	bis 3,8	3,8 - 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 Tab. 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 (Tab. 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)	1995-2001	870 (403 - 1364) 1853 (1057 - 4269)	3,3 (1,2 - 8,7) 9 (2,6 - 28)	TÜV Süddeutschland unveröffentlicht
Süddeutschland: (12 Untersuchungen): - ländliche Gebiete/ Stadttrand (45/72) - städtische Gebiete/ Stadtzentrum (18/30) - industrielle Ballungs- gebiete (7/15)	1989-2001	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 *	1986-2001	172 (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

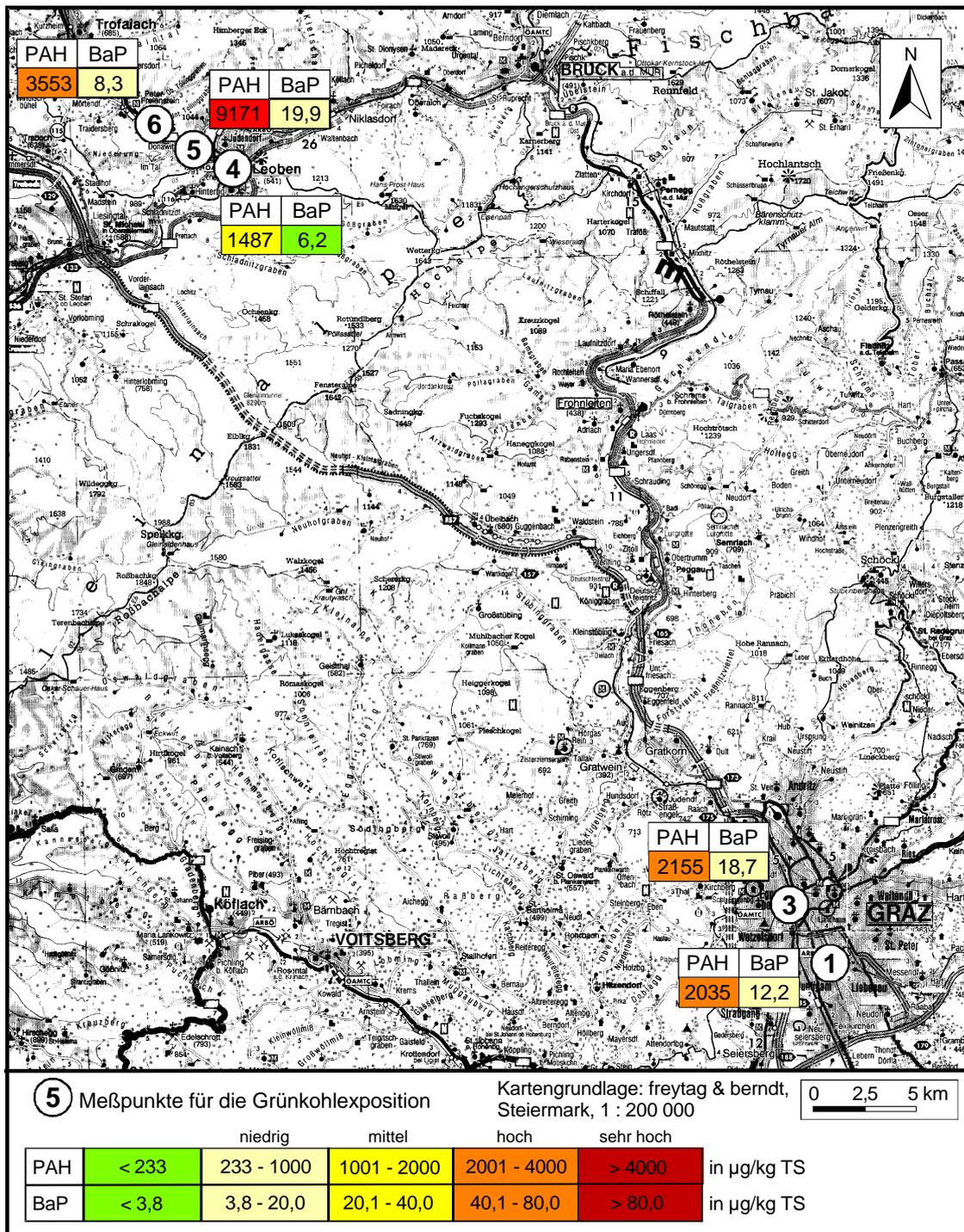
In Karte 2 werden die Gehalte der in Graz und Leoben exponierten Grünkohlpflanzen an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und an Benzo(a)pyren (BaP) anhand der Beurteilungsstufen aus Tab. 4 bewertet. Die Einzelwerte der 20 untersuchten PAH-Komponenten sowie die PAH-Summen für die 5 Messpunkte 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.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Die in den exponierten Grünkohlpflanzen im Untersuchungsjahr 2002 festgestellten Gesamt-PAH-Gehalte liegen in einem Bereich von 1.487 µg/kg TS bis 9.171 µg/kg TS. An allen Messpunkten wird damit der Kontrollwert unbelasteter Pflanzen von 233 µg/kg TS deutlich überschritten (Tab. 4), so dass die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gehalte als immissionsbedingt zu bewerten sind.

Die in den exponierten Grünkohlpflanzen am Messpunkt 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) ermittelten Gehalte an PAH sind als 'mittel' und typisch für ländliche Gebiete bzw. Stadtrandgebiete einzustufen. Die PAH-Gehalte an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) liegen in einem 'hohen' Bereich und sind entsprechend der Tab. 5 als typisch für Stadtzentren bzw. stark frequentierte Strassen anzusehen. Der PAH-Gehalt am Meßpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) ist als 'sehr hoch' zu bewerten (9.171 µg/kg). Entsprechend Tab. 5 liegt diese Konzentration in einem Bereich, wie sie an extrem stark belasteten Messpunkten, wie z.B. im Nahfeld von Autobahnen oder infolge außergewöhnlicher Ereignisse, auftreten kann.



Karte 2: Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Benzo(a)pyren (BaP) in exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2002

Für das Meßgebiet in Graz und Leoben ergibt sich somit im Jahr 2002 hinsichtlich der **Gesamt-PAH-Anreicherung** in exponierten Grünkohlpflanzen am Meßpunkt 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) ein „**mittleres**“ **Wirkungsniveau**, an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) ein „**hohes**“ **Wirkungsniveau**“ und am Meßpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) ein „**sehr hohes**“ **Wirkungsniveau**.

Zeitliche Entwicklung der PAH-Gehalte seit 1997

Abbildung 2 zeigt die zeitliche Entwicklung der PAH-Gehalte in den exponierten Grünkohlpflanzen der Messpunkte die über die Untersuchungsjahre 1997, 1998, 2000 und 2002 beprobt wurden.

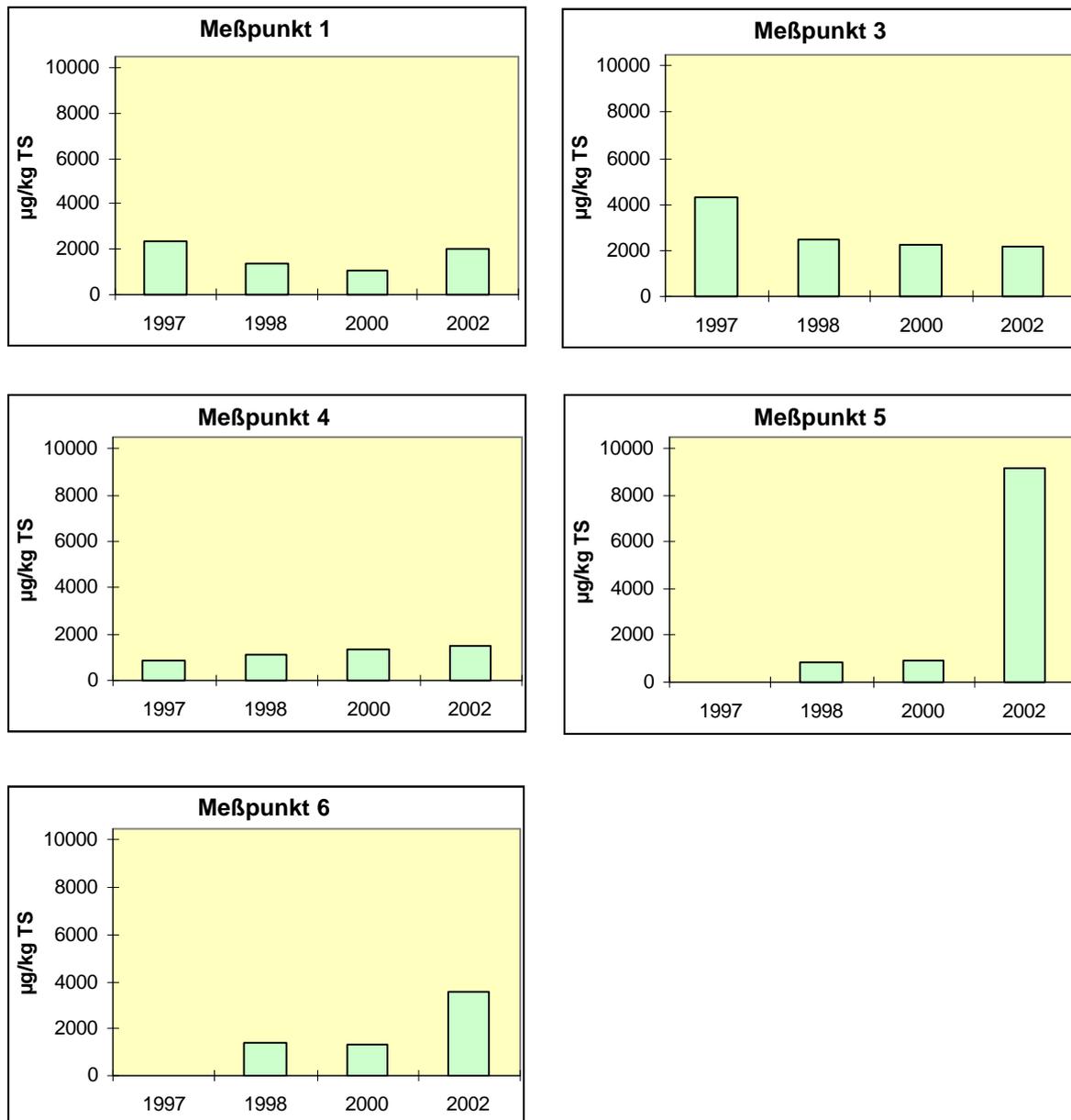


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der PAH-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2002

Über den Zeitraum von 1997 bis 2002 betrachtet, weisen die Messpunkte 1 (Graz / Herrgottswiesgasse) 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 „hoch“ zu bewertendes Niveau auf. Die Messpunkte 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Vost West) weisen im zeitlichen Verlauf eine Besonderheit auf: Nach „niedrigen“ Belastungsniveaus 1998 und 2000 erreicht der Messpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) 2002 ein „sehr hohes“ Belastungsniveau und der Messpunkt 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) nach „mittleren“ Belastungsniveaus 1998 und 2000 ein „hohes“ Belastungsniveau in 2002. Ob die im Jahr 2002 ermittelten Höchstwerte als Einzelereignis zu werten sind oder einen zunehmenden Trend andeuten, kann auf der Basis der bisher vorhandenen Daten nicht abgeleitet werden.

Benzo(a)pyren (BaP)

Die im Jahr 2002 in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gehalte an BaP liegen im Bereich von 6,2 bis 19,9 µg/kg TS. Der höchste BaP-Gehalt wurde am Meßpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) ermittelt, der niedrigste am Meßpunkt 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten). An allen Messpunkten wird der Kontrollwert unbelasteter Pflanzen von 3,8 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 städtische und industrielle Ballungsgebiete.

Für das Meßgebiet in Graz und Leoben ergibt sich somit im Jahr 2002 hinsichtlich der **Anreicherung von BaP** in exponierten Grünkohlpflanzen an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) ein „**niedriges**“ Wirkungsniveau. An den Messpunkten 3 (Graz / Don Bosco) und 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) wird der Übergangsbereich von einem „**niedrigen zu einem mittleren**“ Niveau erreicht.

Zeitliche Entwicklung der BaP-Gehalte seit 1997

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

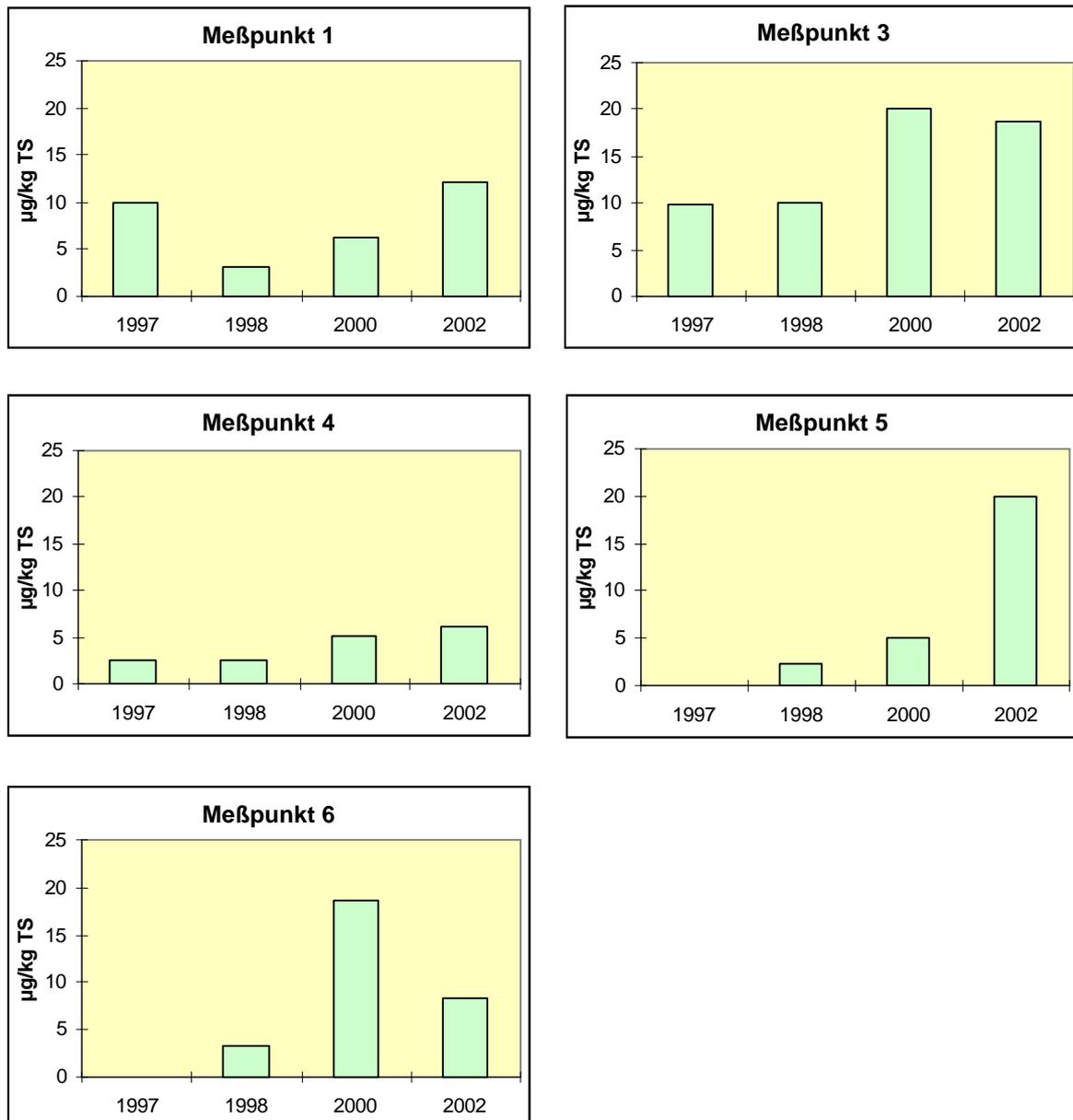


Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf der BaP-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2002

Die Messpunkte 1 (Graz / Herrgottswiesgasse) und 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) weisen über den Zeitraum von 1997 bis 2002 betrachtet einen eher gleich bleibenden Trend auf einem „**niedrigen**“ Niveau auf. An den Messpunkten 3 (Graz / Don Bosco), 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) ist ein deutlicher Anstieg der Belastung im Jahr 2000 bzw. 2002 auf ein „**niedriges bis mittleres**“ Niveau zu beobachten.

Beitrag verschiedener Quellen zur PAH-Belastung

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde bisher eine grobe Abschätzung des Anteil des Kfz-Verkehrs sowie anderer Quellen an der Gesamt-PAH-Belastung aus den Ergebnissen der PAH-Profilanalysen der exponierten Grünkohlpflanzen vorgenommen (vgl. Grimmer et al., 1983; Lahmann et al., 1984; Volkswagen AG, 1988, Nobel et al., 1992c). Als relatives Maß für die dominierende Emissionsquelle diente 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.

In den letzten Jahren veränderten sich durch die Einführung des Abgaskatalysators sowie neuer Motoren-Generationen die PAH-Emissionsprofile aus dem Kfz-Verkehr. 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

Während diese Auswertung im Jahr 2000 – mit maximalem Kfz-Einfluss am Messpunkt 3 (Graz / Don Bosco) und minimalem Einfluss an den Messpunkten 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) – noch plausible und nachvollziehbare Ergebnisse erbrachte, sind die für das Jahr 2002 ermittelten Quotienten unplausibel (maximaler Kfz-Einfluss wäre am Messpunkt 5 – Leoben-Donawitz / Voest Süd).

Eine ergänzende Auswertung der PAH-Profilanalysen ist in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt. Abbildung 4 gibt die prozentualen Anteile der einzelnen PAH-Komponenten an den PAH-Summen für die 5 untersuchten Messpunkte wieder. Den relativ höchsten Anteil an den Gesamtsummen weist jeweils die Komponente Phenanthren auf, gefolgt von Fluoranthren und Pyren.

Abbildung 5 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 Phenanthren, 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.
- An den Messpunkten 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) sind darüber hinaus weitere PAH-Quellen in Betracht zu ziehen. Die auffallend hohe PAH-Anreicherung am Messpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) deutet möglicherweise auf ein einmaliges kurzfristiges hin. Im Sinne der Vorsorge erscheint eine zeitnahe Überprüfung der Belastungssituation angezeigt.

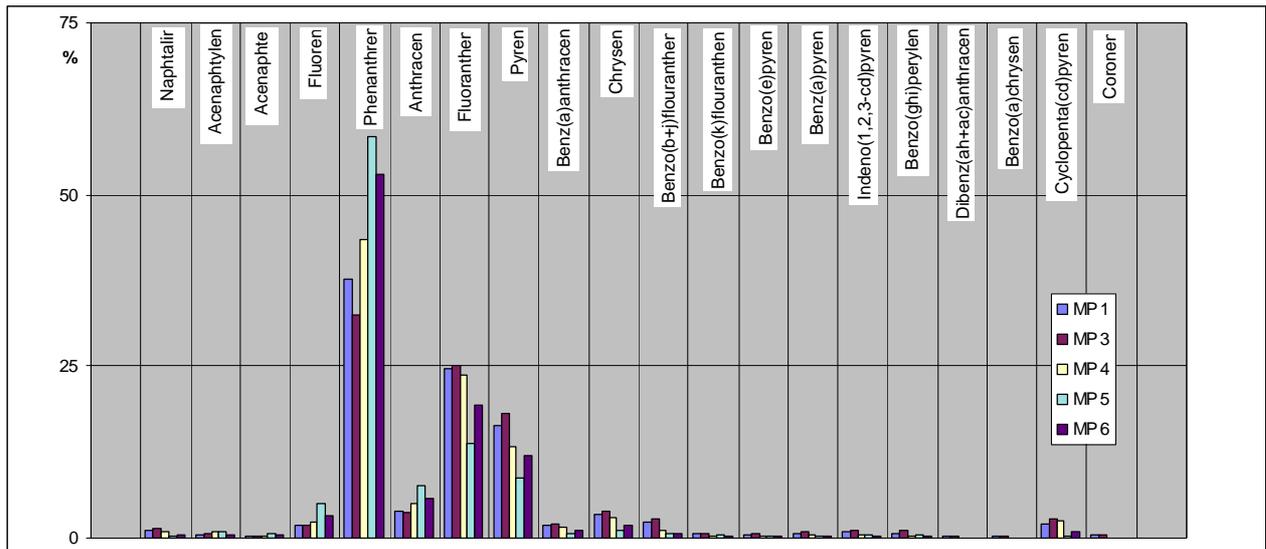


Abbildung 4: Relative Anteile der PAH-Komponenten an den Gesamtgehalten 2002

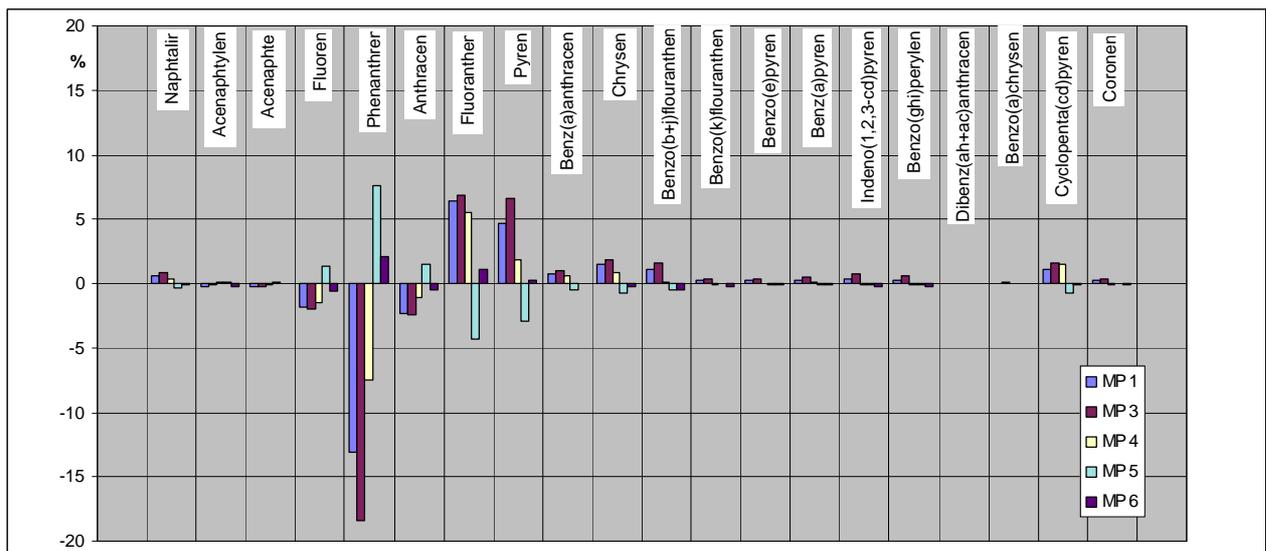


Abbildung 5: Prozentuale Abweichungen der PAH-Komponenten an den einzelnen Messpunkten vom Gesamt-Mittelwert

5.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

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).

5.2.1 Beurteilungskriterien

Zur Beurteilung der PCB-Gehalte der exponierten Grünkohlpflanzen werden die Gehalte der Grünkohl-Kontrollpflanzen aus Open-Top-Kammern mit gefilterter schadstofffreier Luft herangezogen. Der PCB-Gehalt der Grünkohl-Kontrollpflanzen beträgt im langjährigen Mittel 3,6 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 2001 herangezogen (Tab. 6).

Darüber hinaus werden die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten PCB-Gehalte anhand des vorläufigen Prüfwertes (5 µg/kg Trockensubstanz) der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung (LÖLF, 1992), Nordrhein-Westfalen für Pflanzen von landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Flächen beurteilt. Dieser Orientierungswert entspricht von der Größenordnung den ermittelten Gehalten der Grünkohl-Kontrollpflanzen bzw. den Hintergrundgehalten aus ländlichen, emittentfernen Gebieten (Tab. 6). Da die in Graz exponierten Grünkohlpflanzen in ungewaschenem Zustand analysiert wurden, stellt ein Vergleich mit diesem Orientierungswert, der aus Analyseergebnissen gewaschener Pflanzenproben abgeleitet wurde, eine konservative Beurteilung der Belastungssituation dar.

Tabelle 6: PCB-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen von Standorten unterschiedlicher Landnutzung bzw. im Einwirkungsbereich von Emittenten aus verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland (1989 - 2001)

Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz (Summe der PCB-Kongeneren Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180)

Art der Landnutzung	Verfahren/ Vegetationstyp	Mittelwert	Bereich der Einzelwerte
Ländliche Gebiete/ Stadtrandgebiete	Grünkohlverfahren	11,6	3,1 - 31,9
Städtische und/oder industrielle Ballungsgebiete	Grünkohlverfahren	11,8	4,6 - 35,1
Gebiete im Einflussbereich von Emittenten	Grünkohlverfahren	21,8	6,2 - 32,7
Kontrollkammer/ Open-Top-Kammer *)	Grünkohlverfahren	3,6	1,8 - 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 (Tab. 7). 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 7: Maximale Immissions-Dosis (MID) für einzelne polychlorierte Biphenyle (PCB) im Futter (bezogen auf 88 % Trockensubstanz)

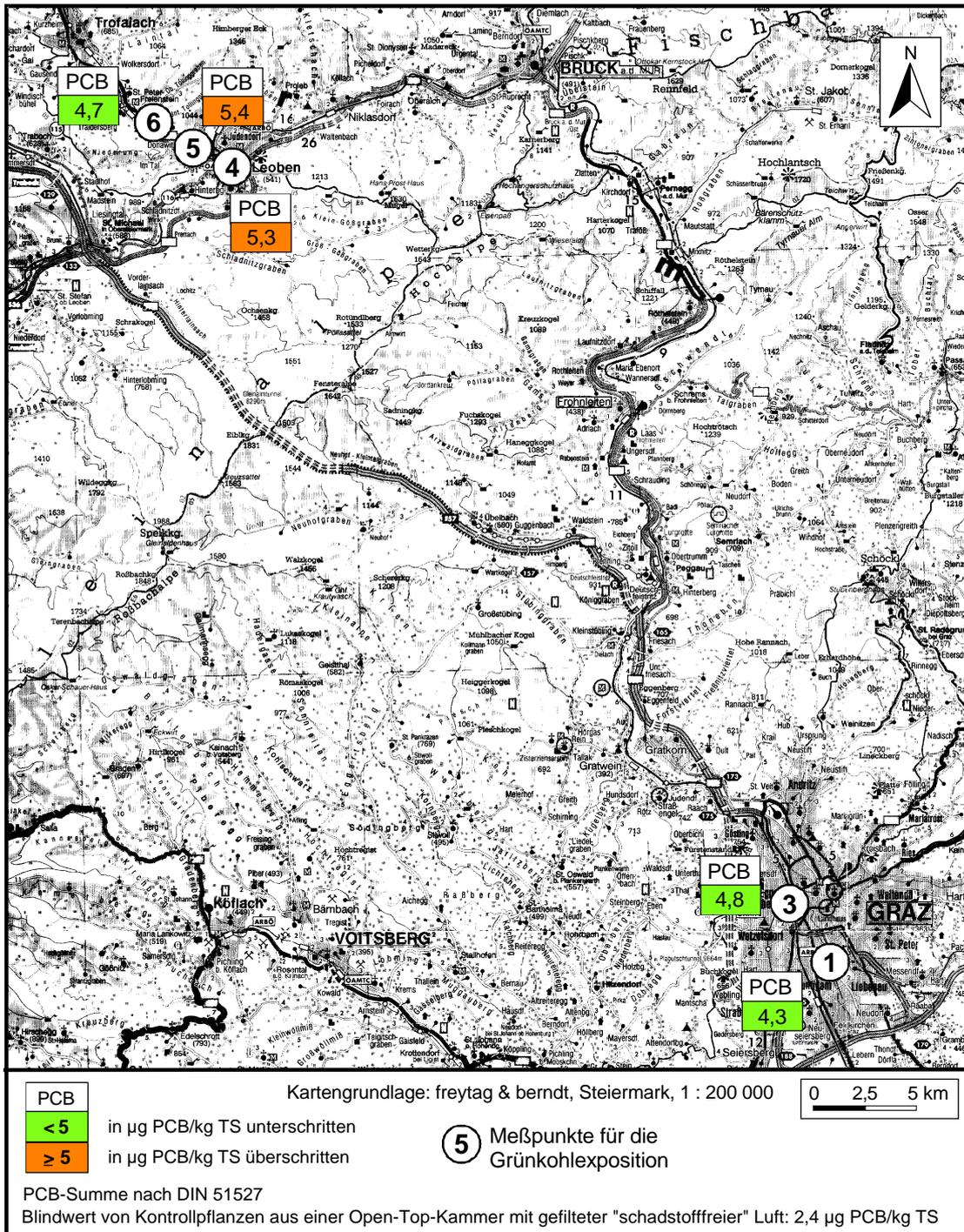
Tierart	PCB-Kongeneren im Futter in µg/kg TS					
	28	52	101	138	153	180
Rind:						
Mastbulle	*)	*)	*)	2	2	2
Milchkuh	100	5	40	5	5	10
Schwein	30	15	15	10	10	10
Huhn:						
Legehennen	18	100	100	12	12	8
Mastküken	8	40	40	8	8	8

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

5.2.2 Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen

In Karte 3 werden die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten PCB-Gehalte (PCB-Summe) dem vorläufigen Prüfwert von 5 µg/kg Trockensubstanz für Pflanzen von landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Flächen (LÖLF, 1992) gegenübergestellt. Die Einzelwerte der 6 untersuchten PCB-Kongeneren für die an den 5 Messpunkten exponierten Grünkohlpflanzen sind Anhang 2, Tab. A2-2 zu entnehmen.

Die PCB-Gehalte der 2002 exponierten Grünkohlpflanzen liegen zwischen 4,3 und 5,4 µg PCB/kg TS.



Karte 3: Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) in exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2002

Die Anreicherung von PCB in den exponierten Grünkohlpflanzen ist an allen Messpunkten mit hoher Wahrscheinlichkeit immissionsbedingt, da der langjährige mittlere PCB-Gehalt der Grünkohl-Kontrollpflanzen von 3,6 µg/kg TS deutlich überschritten wird.

Der Prüfwert der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung (LÖLF, 1992) Nordrhein-Westfalen wird an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) unterschritten, an den Messpunkten 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) und 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) knapp überschritten. Als Maßnahme bei Überschreitung des Prüfwertes wird von der LÖLF empfohlen, die Immissionssituation zu überprüfen um eine Anreicherung von PCB in der Nahrungskette des Menschen (Nahrungs- und Futterpflanzen) zu vermeiden.

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 (Tab. 6) sind die an den Messpunkten ermittelten PCB-Gehalte der exponierten Grünkohlpflanzen als typisch für ländliche Gebiete bzw. Stadtrandgebiete anzusehen.

Die exponierten Grünkohlpflanzen zeigen an allen 5 Messpunkten sehr ähnliche PCB-Profile, die auch im Vergleich zu den Ergebnissen der Vorjahre kaum Abweichungen aufweisen.

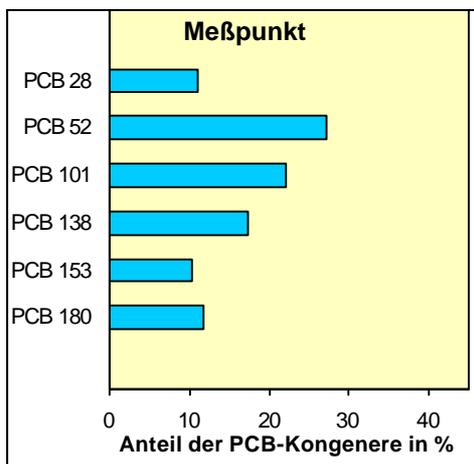
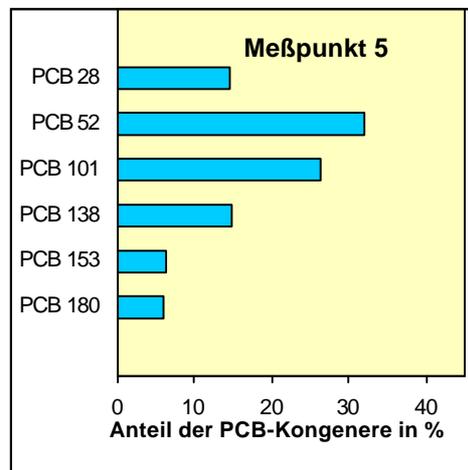
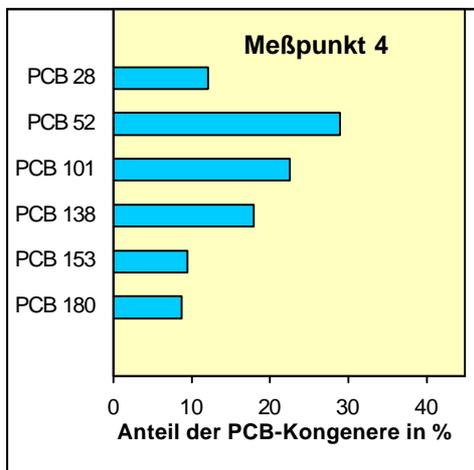
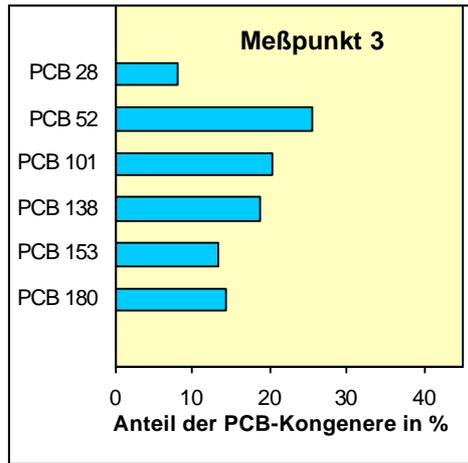
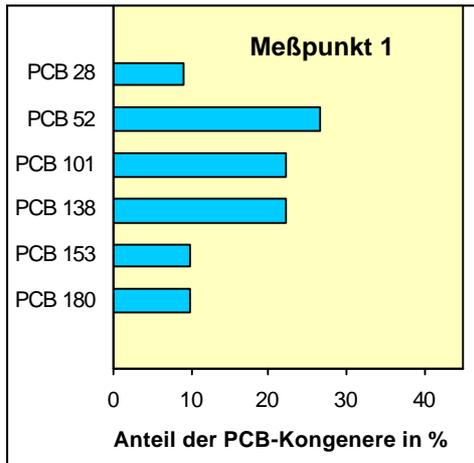


Abbildung 6: PCB-Profile der exponierten Grünkohlpflanzen - Untersuchungsjahr 2002 (Anteil der einzelnen PCB-Kongenerer an der Summe der 6 PCB-Kongenerer in Prozent)

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 und 2002 beprobt wurden.

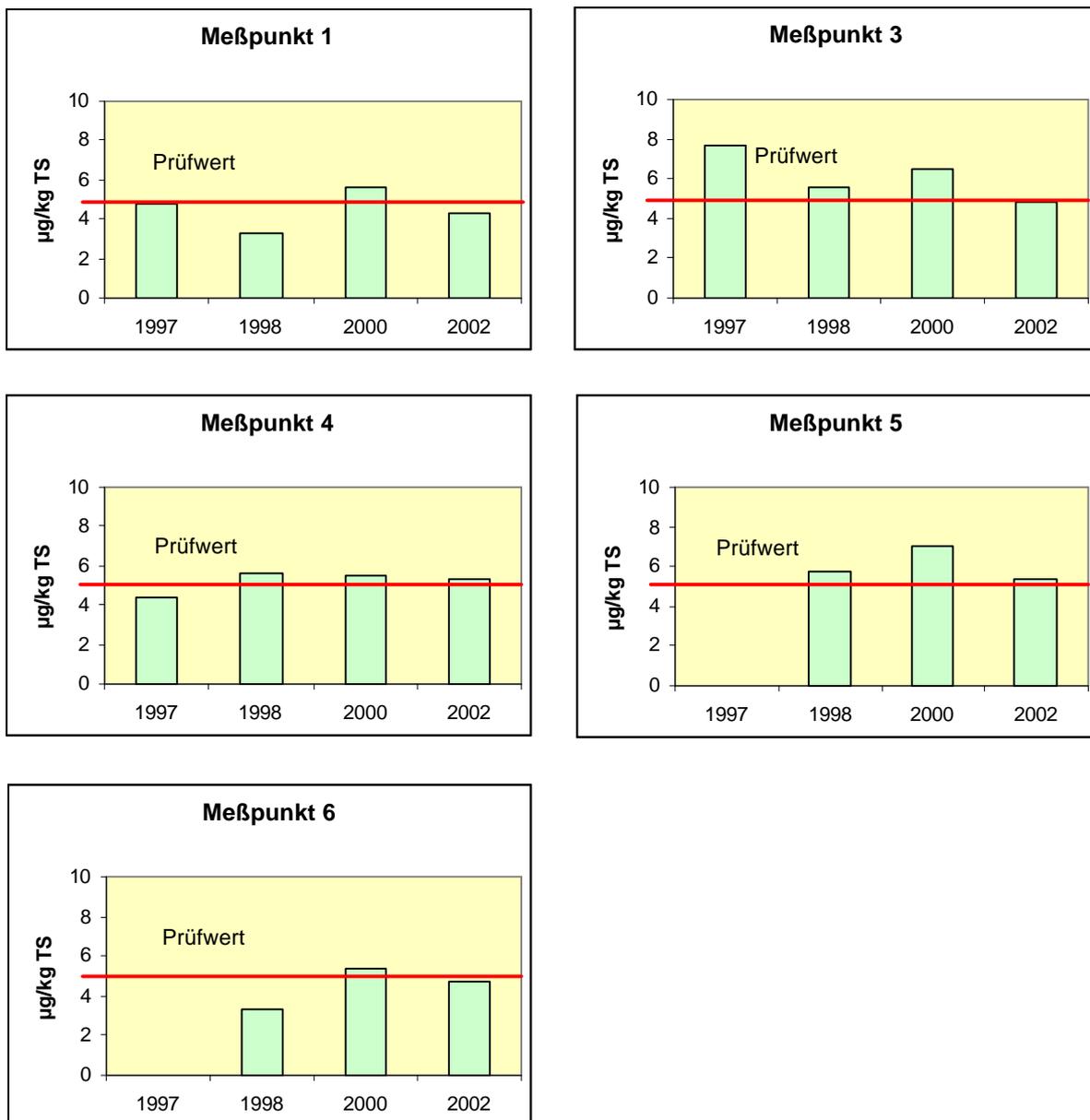


Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf der PCB-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2002

Unter Berücksichtigung der Höhe der PCB-Anreicherung sowie der Schwankungsbreite zwischen den einzelnen Jahren ist ein eindeutiger zeitlicher Entwicklungstrend nicht abzuleiten. Vielmehr belegen die Daten eine weiterhin messbare Belastungssituation auf einem bisher gleichbleibenden Niveau.

5.3 Dioxine/Furane (PCDD/PCDF)

5.3.1 Beurteilungskriterien

Zur Beurteilung der Ergebnisse der Dioxin-/Furan-Gehalte 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 2000 beträgt im langjährigen Mittel 0,38 ng ITE/kg TS. Um die Größenordnung der Anreicherung einordnen zu können, werden zusätzlich Dioxin-/Furan-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen sowie in Nahrungspflanzen von verschiedenen Gebieten Österreichs und der Bundesrepublik Deutschland aus Untersuchungen des TÜV Süddeutschland von 1989 bis 2001 herangezogen (Tab. 8). Desweiteren werden die vom Landesumweltamt (LUA; früher LIS: Landesanstalt für Immissionsschutz) Nordrhein-Westfalen vorgeschlagenen Pflanzen-Richtwerte berücksichtigt. Als Vorsorgewert für Nahrungspflanzen empfiehlt das LUA (Prinz et al., 1991) einen Dioxin-/Furan-Gehalt von 3 ng ITE/kg TS, als Interventionswert wird 10 ng ITE/kg TS angegeben. Da die in Graz und Leoben exponierten Grünkohlpflanzen in ungewaschenem Zustand analysiert wurden, stellt der Vergleich mit den für gewaschene Proben angegebenen LUA-Richtwerten eine konservative Beurteilung der Belastungssituation dar.

Tabelle 8: 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 2001)

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

Art der Landnutzung	Verfahren/ Vegetationstyp	Mittelwert	Bereich der Einzelwerte
Ländliche Gebiete/ Stadtrandgebiete	Grünkohlverfahren	1,08	0,44 - 2,20
	Nahrungspflanzen: ¹⁾		
	- Grünkohl - Salat	0,84 0,41	0,39 - 2,30 0,12 - 0,59
Städtische und/oder industrielle Ballungsgebiete	Grünkohlverfahren	2,07	0,69 - 5,91
	Nahrungspflanzen: ¹⁾		
	- Grünkohl - Salat	0,70 0,86	0,50 - 0,89 0,26 - 1,59
Gebiete im Einflussbereich von Emittenten	Grünkohlverfahren	4,77	0,3 - 11,0
	Nahrungspflanzen: ¹⁾		
	- Grünkohl - Salat	4,49 0,54	1,6 - 10,0 0,38/0,70
Kontrollkammer/ Open-Top-Kammer *)	Grünkohlverfahren	0,38	0,21 - 0,77

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

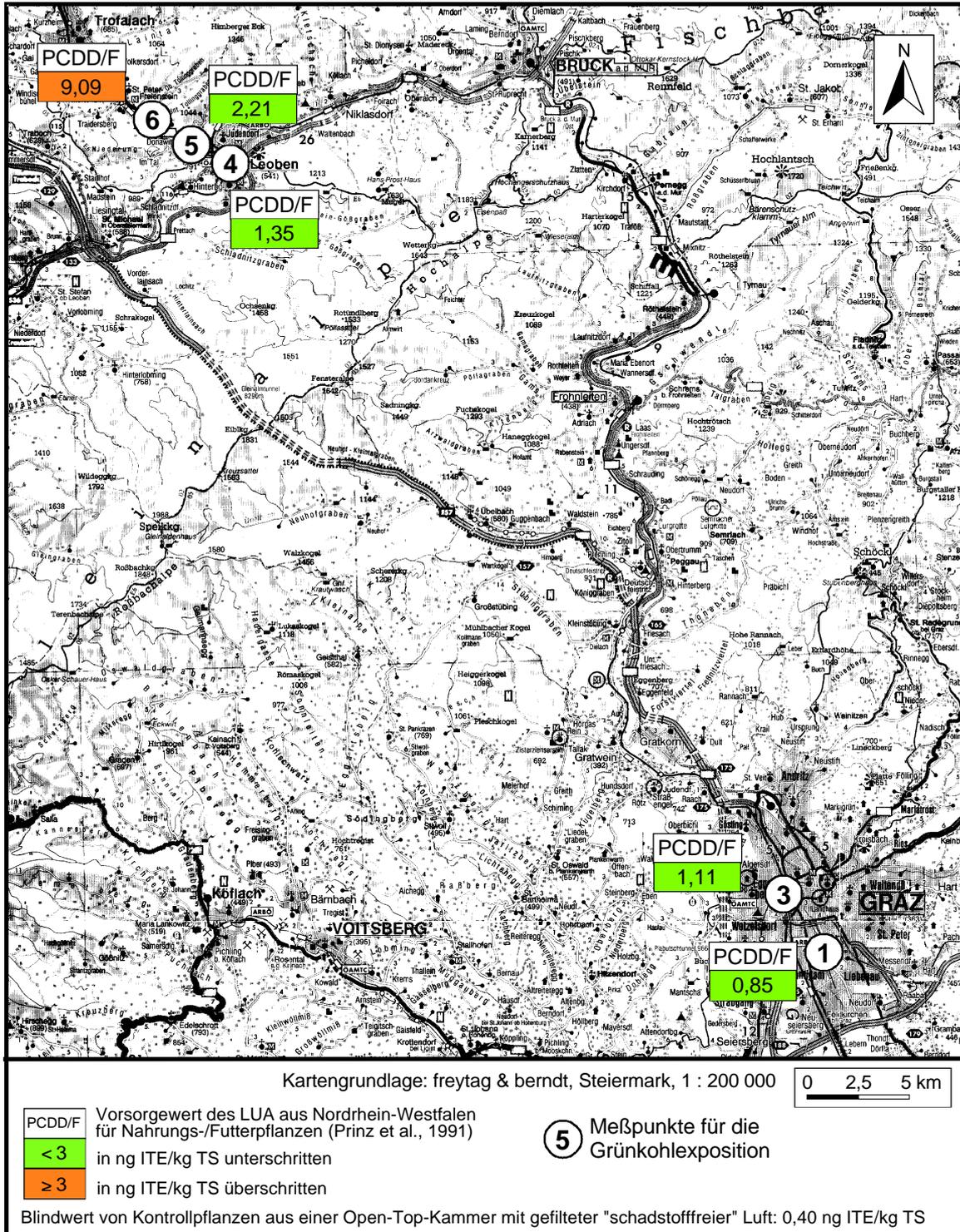
5.3.2 Gehalte an Dioxinen/Furanen (PCDD/PDCF) in exponierten Grünkohlpflanzen

In Karte 4 werden die in den exponierten Grünkohlpflanzen ermittelten Gehalte an Dioxinen/Furanen (Toxizitätsäquivalente) dem vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen vorgeschlagenen Vorsorgewert für Nahrungspflanzen von 3 ng ITE/kg TS sowie dem Interventionswert von 10 ng ITE/kg TS (Prinz et al., 1991) gegenübergestellt. Die Einzelwerte der PCDD/F-Einzelkongenere für die 5 Messpunkte und für die Grünkohl-Kontrollpflanzen aus der Open-Top-Kammer sind in Anhang 2, **Tab. A2-3** dargestellt.

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

Die an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco), 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) und 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) ermittelten Gehalte an PCDD/F in den exponierten Grünkohlpflanzen liegen unterhalb des Vorsorgewertes des LUA Nordrhein-Westfalen. Der am Meßpunkt 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) ermittelte PCDD/F-Gehalt überschreitet mit 9,09 ng ITE/kg TS deutlich den Vorsorgewert von 3 ng ITE/kg TS und liegt knapp unterhalb des Interventionswertes von 10 ng ITE/kg TS. Auch der Meßpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) weist wie in den Vorjahren 1998 und 2000 mit 2,21 ng OTE/kg TS noch eine relativ hohe Anreicherung auf. Insgesamt waren die Gehalte an PCDD/F im Bereich von Leoben deutlich höher als im Stadtgebiet von Graz. Die Gehalte sind typisch für die Gehalte exponierter Grünkohlpflanzen aus Gebieten im Einflußbereich von Emittenten (Tab. 8).

Die im Jahr 2002 an den 5 Messpunkten festgestellten Homologen-Profile sind in Abbildung 8 wiedergegeben. Wie auch in den Vorjahren unterscheiden sich die Profile deutlich: Die Messpunkte im Stadtgebiet von Graz weisen ein ubiquitär verbreitetes Muster auf, das typisch für Ballungszentren ist. Die Messpunkte in Leoben weisen hingegen durch die hohen Furan-Anteile, insbesondere TetraCDF, sowie die insgesamt sehr niedrigen Dioxin-Anteile, auf eine spezifische Emissionsquelle hin.



Karte 4: Gehalte an Dioxinen und Furanen (PCDD/F) in exponierten Grünkohlpflanzen im Jahr 2002

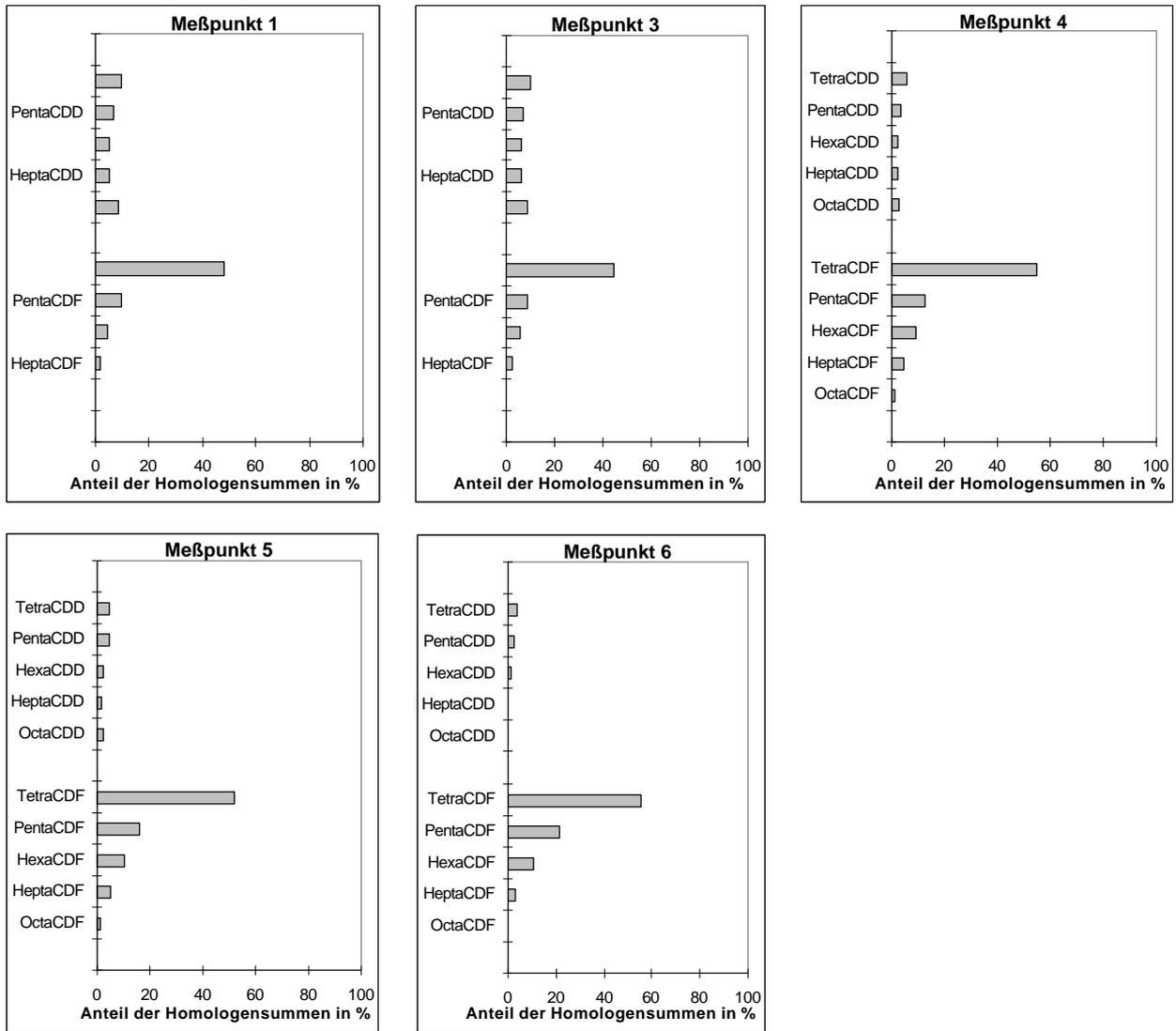


Abbildung 8: Verteilung der Dioxin-/Furan-Homologensummen in den exponierten Grünkohl pflanzen im Untersuchungsjahr 2002

Zeitliche Entwicklung der PCDD/F-Gehalte seit 1997

Abbildung 9 zeigt die zeitliche Entwicklung der PCDD/F-Gehalte in den exponierten Grünkohlpflanzen der Messpunkte die über die Untersuchungsjahre 1997, 1998, 2000 und 2002 beprobt wurden.

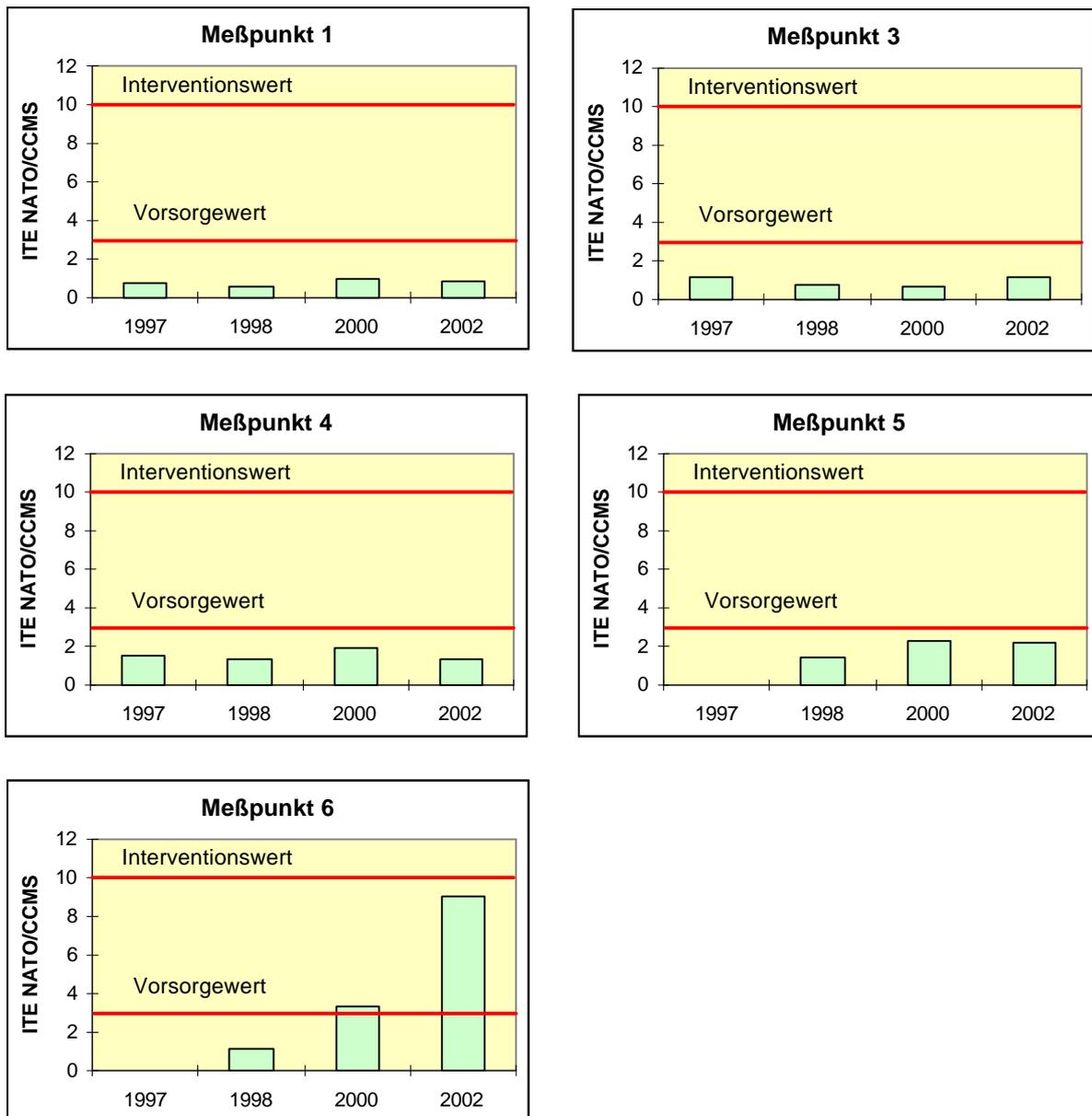


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der PCDD/F-Gehalte in exponierten Grünkohlpflanzen 1997-2002

Bei den PCDD/F-Gehalten in den exponierten Grünkohlpflanzen zeigt sich an den Messpunkten 1 (Graz / Herrgottswiesgasse), 3 (Graz / Don Bosco) und 4 (Leoben-Donawitz / Kindergarten) eine zeitlich weitgehend gleichbleibende Tendenz. Die PCDD/F-Gehalte der Messpunkte 5 (Leoben-Donawitz / Voest Süd) und 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) nahmen vom Jahr 1998 an deutlich zu. Die festgestellten Gehalte lagen in den ersten Untersuchungsjahren stets unter dem Vorsorgewert des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen. Im Jahr 2000 wurde am Meßpunkt 6 der Vorsorgewert knapp überschritten. Im Jahr 2002 wird das 3-fache des Vorsorgewertes erreicht, der Interventionswert von 10 ng ITE/kg TS nur knapp unterschritten.

6 Ausblicke und Empfehlungen

Die im Zeitraum seit 1997 in den Bereichen Graz und Leoben durchgeführten Biomonitoring-Untersuchungen zur Anreicherung von human-toxikologisch relevanten organischen Schadstoffen zeigen

- für den Stadtbereich Graz relevante, Kfz-bedingte Belastungen durch PAH mit nur zum Teil abnehmender Tendenz und bei den BaP-Gehalten sogar einen ansteigenden Trend,
- für den Bereich Leoben zunehmend relevante Einträge insbesondere der Schadstoffgruppen PAH und Dioxine/Furane mit einem deutlich ansteigendem Trend.
- Der aktuelle Dioxin/Furan-Wert am Messpunkt 6 (Leoben-Donawitz / Voest West) überschreitet den Vorsorgewert um den Faktor 3 und bleibt nur knapp unter dem Interventionswert, der die Grenze kennzeichnet, ab der zum Schutz der menschlichen Gesundheit Nutzungsbeschränkungen im Bereich der landwirtschaftlichen Nutzung und des kleingärtnerischen Anbaus von Gemüse erforderlich sind.
- Der aktuelle PAH-Wert am Messpunkt 5 (Leoben-Donawitz / Vost Süd) erreicht ein im Rahmen der bisherigen Untersuchungen nicht festgestelltes „sehr hohes“ Niveau.
- Die räumliche Verteilung der Belastungssituation sowie die Auswertung von Komponentenspektren und Homologenprofilen weisen auf eine spezifische Quelle im Bereich Leoben hin.

Angesichts der belegten Relevanz der Belastungssituation ist eine zeitnahe Überprüfung der situation im Rahmen der Fortführung des Biomonitoring mit dem Grünkohl-Verfahren an ausgewählten Messpunkten angezeigt, mit den Zielsetzungen

- Gefahrenabwehr,
- Vorsorge sowie
- Prüfung der Effizienz von Luftreinhaltemaßnahmen.

7 Literaturverzeichnis

17. BImSchV:

Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV) vom 23. November 1990 (BGBl. I, S. 2545, ber. S. 2832).

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.

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.

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.

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.

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.

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.

VDI-Richtlinie 2310, Blatt 32:
Maximale Immissions-Werte - Maximale Immissions-Werte für PCB zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. Düsseldorf, November 1995.

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.

Anhang 1

Stationsbeschreibungen

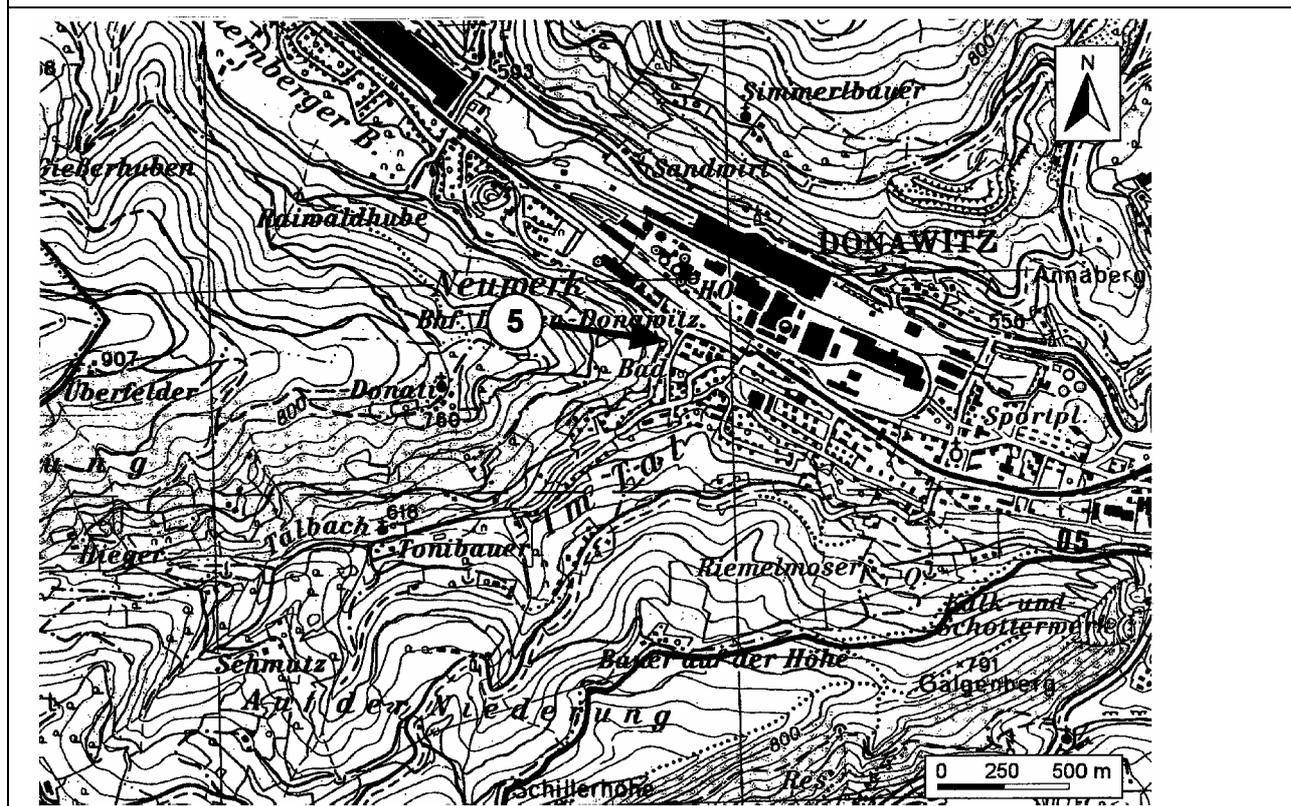
Stationsbeschreibung	
Meßnetz: Graz / Leoben	Jahr: 2002
Meßpunkt Nr.: 1	Stationsname: Graz / Herrgottswiesgasse
Adresse, Standort: Herrgottswiesgasse 155/157, Graz	
Kontaktperson:	
Beschreibung: Auf dem umzäunten Gartenstück einer stillgelegten Gärtnerei	
Istkoordinaten: Österreichisches Bundesmeldenetz	1 : 50.000
Rechts-/Hochwert: 681 660 / 211 980	Graz
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"/> emittent fern	
Bemerkungen: Starker Verkehr, gilt als belastet	

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	Graz
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"/> emittententfern	
Bemerkungen: Starker Verkehr, gilt als belastet	



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"/> Indust- rie/Gewerbe Emissionsquellen: <input checked="" type="checkbox"/> Hausbrand <input type="checkbox"/> Verkehr <input checked="" type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> emittent fern Bemerkungen:	

Stationsbeschreibung	
Meßnetz: Graz / Leoben	Jahr: 2002
Meßpunkt Nr.: 5	Stationsname: Leoben-Donawitz / Voest Süd
Adresse, Standort: Kerpeleyst. 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"/> Industrie/Gewerbe Emissionsquellen: <input checked="" type="checkbox"/> Hausbrand <input type="checkbox"/> Verkehr <input checked="" type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> emittent fern Bemerkungen: ca. 300 m südöstlich der Sinteranlage der Fa. Voest Alpin	



Stationsbeschreibung	
Meßnetz: Graz / Leoben	Jahr: 2002
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"/> emittent fern Bemerkungen: ca. 300 m westlich der Sinteranlage der Fa. Voest Alpin	

Anhang 2

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

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

2002 PAH-Komponenten	Meßwerte in µg/kg TS				
	Messpunkt				
	1	3	4	5	6
Naphthalin	22,9	29,3	12,5	17,6	14,4
Acenaphthylen	10,5	13,6	12,1	79,5	18,9
Acenaphthen	3,2	3,7	4,4	56,3	16,3
Fluoren	39,7	37,2	34,3	464	112
Phenanthren	767	699	645	5360	1180
Anthracen	78,9	79,0	74,5	697	203
Fluoranthren	501	539	352	1270	687
Pyren	333	393	200	799	422
Benz(a)anthracen	36,7	44,7	24,8	54,3	37,0
Chrysen	70,9	84,3	43,4	116	64,0
Benzo(b+j)fluoranthren	45,5	58,1	18,3	62,7	25,0
Benzo(k)fluoranthren	12,1	15,7	4,8	34,7	7,2
Benzo(e)pyren	10,1	14,8	3,8	15,3	6,9
Benzo(a)pyren	12,2	18,7	6,2	19,9	8,3
Indeno(1,2,3-cd)pyren	18,0	26,0	6,3	33,0	7,7
Benzo(ghi)perylen	15,6	23,9	4,7	39,3	7,3
Dibenz(ah+ac)anthracen	2,6	2,8	0,8	6,8	1,2
Benzo(a)chrysen	2,6	3,3	0,7	7,0	1,1
Cyclopenta(cd)pyren	44,2	57,7	37,3	28,3	32,0
Coronen	7,8	10,9	1,1	9,9	1,4
PAH-Summe	2035	2155	1487	9171	3553
PAH-Summe nach EPA	1970	2068	1444	9110	3511
PAH-Summe nach VDI	1894	1984	1381	8493	3350

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

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

2002 PCB-Kongenere	Meßwerte in µg/kg TS				
	Meßpunkt				
	1	3	4	5	6
PCB 28	0,43	0,68	0,46	0,33	0,56
PCB 52	0,43	0,63	0,50	0,34	0,49
PCB 101	0,96	0,89	0,95	0,80	0,81
PCB 138	0,96	0,96	1,20	1,43	1,04
PCB 153	1,15	1,21	1,53	1,73	1,28
PCB 180	0,39	0,39	0,64	0,79	0,52
PCB-Summe (nach DIN 51527)	4,3	4,8	5,3	5,4	4,7

TS Trockensubstanz

Tab. A2-3: Gehalte an Dioxinen und Furanen (PCDD/F) in exponierten Grünkohl-
pflanzen

2002 Einzelkongenere und Homologensummen	Meßwerte in ng/kg TS				
	MP 1	MP 3	MP 4	MP 5	MP 6
Summe TetraCDD	9,8	12,9	10,0	10,8	35,5
Summe PentaCDD	6,8	8,9	6,5	10,7	23,8
Summe HexaCDD	5,1	8,5	4,4	6,1	15,3
Summe HeptaCDD	5,4	8,4	3,9	4,6	8,5
OctaCDD	8,4	11,5	5,6	5,8	8,4
2,3,7,8-TetraCDD	0,11	0,15	0,08	0,11	0,45
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,26	0,29	0,30	0,35	1,11
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,18	0,24	0,18	0,18	0,54
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,36	0,54	0,20	0,36	0,86
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,22	0,42	0,17	0,23	0,65
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	2,8	4,5	1,9	2,5	4,2
Summe TetraCDF	48,6	58,2	98,2	129	554
Summe PentaCDF	9,8	11,7	22,8	40,3	218
Summe HexaCDF	4,4	7,1	16,7	24,9	106
Summe HeptaCDF	1,9	3,3	8,4	13,0	32,3
OctaCDF	0,7	1,0	2,2	2,9	4,7
2,3,7,8-TetraCDF	0,93	1,28	1,22	2,00	5,88
1,2,3,7,8 (+1,2,3,4,8)-PentaCDF	0,72	0,74	1,02	2,32	12,3
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,50	0,58	0,84	1,63	8,43
1,2,3,4,7,8 (+1,2,3,4,7,9)-HexaCDF	0,35	0,44	1,23	1,86	6,91
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,38	0,50	1,43	2,30	9,88
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	n.n.	0,04	0,06	0,13	0,44
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,29	0,57	1,13	1,53	4,19
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	1,22	1,96	5,60	9,06	23,8
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,25	0,55	0,83	1,21	2,38
Summe PCDD	35,5	50,2	30,4	38,0	91,5
Summe PCDF	65,4	81,3	148	210	915
ITE nach NATO/CCMS	0,85	1,11	1,35	2,21	9,09
TE nach BGA/UBA	1,39	1,82	2,46	3,63	14,9

n.n. nicht nachweisbar

TS Trockensubstanz

Anhang 3

Analysenverfahren

Immissions-Wirkungserhebungen mit dem Grünkohl-Verfahren:

Bestimmung der Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), polychlorierten Biphenylen (PCB) und 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 Süddeutschland Bau und Betrieb GmbH.

Aufbereitung der Grünkohlpflanzen

Für die chemische Analyse der exponierten Grünkohlpflanzen wurden nur die grünen Blätter verwendet, gelbe vertrocknete Blätter wurden verworfen. An jedem Blatt wurde die Mittelrippe entfernt, die Proben wurden **ungewaschen** weiterverarbeitet. Alle Proben wurden gefriertrocknet 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)perylene,
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 eingengt.

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

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 eingeeengt.

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

Es wurden die in der 17. BImSchV genannten Dioxin-/Furan-Komponenten bestimmt. Die Analysen wurden in Anlehnung an die DIN EN 1948, die VDI Richtlinie 3499, Blatt 1 (Entwurf) und VDI Richtlinie 3498, Blatt 1 (Entwurf) sowie Blatt 2 (Vorentwurf) 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 PCDD/PCDF-Standards (Quantifizierungsstandards) zugegeben:

PCDD:

¹³C₁₂-2,3,7,8-TetraCDD

¹³C₁₂-1,2,3,7,8-PentaCDD

¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HexaCDD

¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HexaCDD

¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD

¹³C₁₂-OctaCDD

PCDF:

¹³C₁₂-2,3,7,8-TetraCDF

¹³C₁₂-2,3,4,7,8-PentaCDF

¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HexaCDF

¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HexaCDF

¹³C₁₂-2,3,4,6,7,8-HexaCDF

¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF

¹³C₁₂-OctaCDF

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

Aufarbeitung:

Der erhaltene Extrakt wird säulenchromatographisch aufgereinigt über H_2SO_4 belegtes Kieselgel (gemischte Säule) und Elution mit Hexan und danach über basisches Aluminiumoxid, es wird fraktioniert mit Hexan/Dichlormethan.

HRGC/HRMS-Analyse:

Zur Bestimmung der Wiederfindung der Quantifizierungsstandards über den Probenaufarbeitungsgang werden vor der Injektion der Proben die Wiederfindungsstandards $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TetraCDD und $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HexaCDD zugesetzt. Die Wiederfindungsraten dieses Standards liegen in der Regel zwischen 80 und 100 % (bezogen auf 100 % Clean-up).

Analysensystem:

Gaschromatograph Fisons Instruments GC 8000 gekoppelt mit hochauflösendem Massenspektrometer VG-Autospec Ultima. Injektion splitlos, 270°C, Trägergas Helium.

Trennsäulen:

J&W DB-Dioxin, 60 m • 0,25 mm, Filmdicke 0,15 μm . Massenspektrometer im 'selected ion monitoring'-Modus mit 2 Massen pro Homologengruppe.

Die Quantifizierung erfolgt über die jeweils vor der Extraktion zugesetzten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standardverbindungen durch Höhen und/oder Flächenvergleich. Die Standardabweichungen der Analyse für den GC/MS-Schritt liegen unter 10 %.

Verfahrenskenngrößen und Art der Ermittlung, Maßnahmen zur Qualitätssicherung

Einfluß von Begleitstoffen:

Die Analyse der PCDD und PCDF mittels GC/MS im SIM-Modus ist sehr spezifisch und erlaubt nach erfolgreicher Probenaufbereitung den Ausschluß von Querempfindlichkeiten. Durch Anwendung der hochauflösenden Massenspektroskopie wird die Spezifität noch gesteigert.

Nachweisgrenzen:

Die gerätespezifische absolute Nachweisgrenze für das 2,3,7,8 TCDD liegt bei LRMS um 1 pg und bei HRMS um 100 fg.

Unsicherheitsbereich:

Die Unsicherheit der Analytik läßt sich in der Größenordnung von ca. 20 %, im Bereich der Nachweisgrenzen von 30 % angeben.

Richtigkeit:

Die Richtigkeit des Analysenverfahrens wird überprüft durch:

- Teilnahme an Ringversuchen
- Analyse von Referenzmaterialien (ALDZD 010, 066)
- interne und externe Überprüfung der Standardlösungen

Präzision:

Zur Bestimmung der Präzision des Analysenverfahrens werden monatlich Doppel- bzw. Mehrfachbestimmungen durchgeführt (ALDZD 009, 065).

Die interne Streuung (Wiederholpräzision) des Gesamtverfahrens entspricht den in der DIN EN 1948 aufgeführten Ergebnissen.