



PAK-Immissionswirkungen in Bayern

Langzeituntersuchung polyzyklischer aromatischer
Kohlenwasserstoffe mit Biomonitoring-Verfahren



Luft



PAK-Immissionswirkungen in Bayern

**Langzeituntersuchung polyzyklischer aromatischer
Kohlenwasserstoffe mit Biomonitoring-Verfahren**

Impressum

PAK-Immissionswirkungen in Bayern
Langzeituntersuchung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Biomonitoring-Verfahren

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Konzept und Text:

Dr. Monica Wäber, Frank Pompe, UMW Umweltmonitoring, Plinganserstr. 114 b, 81369 München
LfU, Referat 16

Redaktion:

LfU, Referat 16

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt
Dr. Monica Wäber, Frank Pompe, UMW Umweltmonitoring, München, Abb. 1 (S. 13), Abb. 4 (S. 17), Abb. 6 und 7 (S. 18)
Günter Wicker, LIGATUR, Berlin, Abb. 5 (S. 18)

Stand:

Juli 2017

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	9
1.1	Hintergrund und Zielsetzung	9
1.2	Biomonitoring	9
1.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	10
1.4	Messnetze	11
1.4.1	Dauerbeobachtungsstationen	11
1.4.2	Fichtenmessnetz	13
2	Methoden	15
2.1	Biomonitoring-Verfahren	15
2.1.1	Standardisierte Graskultur	15
2.1.2	Standardisierte Exposition von Grünkohl	16
2.1.3	Fichtennadelproben	17
2.2	PAK-Analysen	18
2.2.1	Probenvorbereitung	18
2.2.2	Probenaufarbeitung	19
2.2.3	Messung	19
2.2.4	Besonderheiten der Analytik im Monitoringzeitraum	19
2.3	Datenauswertung	20
2.3.1	Messunsicherheit	20
2.3.2	Datenprüfung, Datenaufbereitung und Summenbildung	22
2.4	Bewertungsgrundlagen	24
2.4.1	Definition der „Schwelle für Immissionswirkungen“	25
2.4.2	Vergleich und Bewertung der Ergebnisse	26
2.4.3	Trendbetrachtungen	27
3	Ergebnisse und Bewertung	28
3.1	Vorbemerkung zu den Ergebnisdarstellungen	28
3.2	Ergebnisse der PAK-Untersuchungen mit Graskulturen	30
3.2.1	PAK in Graskulturen von Mai bis Juli	30
3.2.2	PAK in Graskulturen im August	32

3.2.3	PAK in Graskulturen im September	35
3.2.4	Saisonale Unterschiede von PAK in Graskulturen	38
3.3	Ergebnisse der PAK-Untersuchungen mit Grünkohl	41
3.4	Ergebnisse der PAK-Untersuchungen mit Fichtennadeln	45
3.4.1	PAK in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst	46
3.4.2	PAK in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr	48
3.4.3	Saisonale Unterschiede von PAK in Fichtennadeln	51
4	Übergreifende Bewertung und Ausblick	53
4.1	PAK-Immissionswirkungsmessungen 1998 bis 2014	53
4.2	PAK-Hintergrund und Beurteilungsmaßstäbe für aktuelle Immissionswirkungsuntersuchungen	54
4.3	Immissionsbedingte PAK-Anreicherungen und PAK-Quellen	56
4.3.1	Saisonale PAK-Anreicherungen	56
4.3.2	Unterscheidung von Messpunkten und PAK-Quellen	57
4.4	Fazit und Ausblick	59
5	Abkürzungen	61
6	Glossar	63
7	Literatur	66
7.1	Gesetze, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften	66
7.2	Technische Regeln	66
7.3	Fachliteratur	66
8	Anhang	69
8.1	Ergebnistabellen der PAK-Untersuchungen mit Graskulturen	70
8.1.1	Ergebnistabellen für PAK in Graskulturen von Mai bis Juli	70
8.1.2	Ergebnistabellen für PAK in Graskulturen vom August	72
8.1.3	Ergebnistabellen für PAK in Graskulturen vom September	74
8.2	Ergebnistabellen der PAK-Untersuchungen mit Grünkohl	76
8.3	Ergebnistabellen der PAK-Untersuchungen mit Fichtennadeln	78
8.3.1	Ergebnistabellen für PAK in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst	78
8.3.2	Ergebnistabellen für PAK in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr	82
8.4	Proben mit als Ausreißer detektierten PAK-Einzelverbindungen	86

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Auswahl der 16 prioritären polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) für das Biomonitoring	11
Tab. 2:	Dauerbeobachtungsstationen mit standardisierten Graskulturen und Grünkohl für PAK-Biomonitoring	13
Tab. 3:	Für das PAK-Biomonitoring 2005 bis 2013 ausgewählte Messpunkte aus dem Fichtenmessnetz Bayern	14
Tab. 4:	PAK-Untersuchungszeiträume von Graskulturen (WGR), Grünkohl (KOH) und Fichtennadeln (FNA)	15
Tab. 5:	Besonderheiten bei den PAK-Analysen und Auswirkungen auf die Ergebnisse (wenn relevant: <i>rot</i>)	20
Tab. 6:	PAK-Summenbildung und Prüfungen auf Zulässigkeit	23
Tab. 7:	Kennzeichnungen der PAK-Summen und Leitparameter in den Ergebnisdarstellungen	23
Tab. 8:	Für das PAK-Biomonitoring herangezogene, aktuelle Vergleichsuntersuchungen	26
Tab. 9:	Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Graskulturen von Mai bis Juli	32
Tab. 10:	Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Graskulturen vom August	35
Tab. 11:	Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Graskulturen vom September	38
Tab. 12:	Vergleich der Mediane HG 2005–2014 und 95. Perzentile 2005–2014 für 16PAK in Graskulturen (in µg/kg Trockenmasse)	41
Tab. 13:	Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Grünkohl	44
Tab. 14:	Orientierender Vergleich von PAK4 und Benzo[a]pyren in Grünkohl (in µg/kg Trockenmasse) mit Lebensmittel-Höchstgehalten	45
Tab. 15:	Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Fichtennadeln vom Herbst	48
Tab. 16:	Vergleich der Mediane HG 2005–2013 und 95. Perzentile 2005–2013 für 16PAK in Fichtennadeln (in µg/kg Trockenmasse)	52
Tab. 17:	Durchschnittlicher ländlicher Hintergrund (Mediane HG) und 95. Perzentile als Schwellen für den ländlichen Hintergrundbereich für PAK (in µg/kg Trockenmasse) für Bayern 2005 bis 2014	55
Tab. 18:	Durchschnittlicher Hintergrund (Median), 95. Perzentil und Orientierungswert für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH) für Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) für Nordrhein-Westfalen (HOMBRECHER ET AL. 2015)	55
Tab. 19:	Messpunkte, an denen PAK-Gehalte (in µg/kg Trockenmasse) das 95. Perzentil 2005–2014 (Fichtennadeln: 2005–2013) mehrheitlich oder vereinzelt* zu mehr als 30 % überschritten (*: in mindestens 5 % der Anzahl Messungen)	58
Tab. 20:	Legende für die Ergebnistabellen der PAK-Untersuchungen	69
Tab. 21:	Summen der 16 PAK nach EPA in Graskulturen von Mai bis Juli 1998 bis 2014 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)	70

Tab. 22:	Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Graskulturen von Mai bis Juli 1998 bis 2014 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)	70
Tab. 23:	Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Graskulturen von Mai bis Juli 1998 bis 2014 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)	71
Tab. 24:	Benzo[a]pyren in Graskulturen von Mai bis Juli 1998 bis 2014 (BaP in µg/kg Trockenmasse)	71
Tab. 25:	Summen der 16 PAK nach EPA in Graskulturen vom August 1998 bis 2014 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)	72
Tab. 26:	Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Graskulturen vom August 1998 bis 2014 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)	72
Tab. 27:	Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Graskulturen vom August 1998 bis 2014 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)	73
Tab. 28:	Benzo[a]pyren in Graskulturen vom August 1998 bis 2014 (BaP in µg/kg Trockenmasse)	73
Tab. 29:	Summen der 16 PAK nach EPA in Graskulturen vom September 1998 bis 2014 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)	74
Tab. 30:	Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Graskulturen vom September 1998 bis 2014 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)	74
Tab. 31:	Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Graskulturen vom September 1998 bis 2014 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)	75
Tab. 32:	Benzo[a]pyren in Graskulturen vom September 1998 bis 2014 (BaP in µg/kg Trockenmasse)	75
Tab. 33:	Summen der 16 PAK nach EPA in Grünkohl 1998 bis 2014 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)	76
Tab. 34:	Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Grünkohl 1998 bis 2014 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)	76
Tab. 35:	Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Grünkohl 1998 bis 2014 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)	77
Tab. 36:	Benzo[a]pyren in Grünkohl 1998 bis 2014 (BaP in µg/kg Trockenmasse)	77
Tab. 37:	Summen der 16 PAK nach EPA in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2013 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)	78
Tab. 38:	Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2013 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)	79
Tab. 39:	Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2013 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)	80
Tab. 40:	Benzo[a]pyren in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2013 (BaP in µg/kg Trockenmasse)	81
Tab. 41:	Summen der 16 PAK nach EPA in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr 2005 bis 2013 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)	82

Tab. 42:	Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr 2005 bis 2013 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)	83
Tab. 43:	Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr 2005 bis 2013 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)	84
Tab. 44:	Benzo[a]pyren in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr 2005 bis 2013 (BaP in µg/kg Trockenmasse)	85
Tab. 45:	Proben mit als Ausreißer detektierten PAK-Einzelverbindungen	86

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Immissionsökologische Dauerbeobachtungsstation Grassau (Foto: Monica Wäber)	12
Abb. 2:	Lage der Dauerbeobachtungsstationen in Bayern (Karte: LfU, Referat 16)	12
Abb. 3:	Lage der für das PAK-Biomonitoring 2005 bis 2013 ausgewählten Fichtenmesspunkte (Karte: LfU, Referat 16)	14
Abb. 4:	Standardisierte Graskulturen an der immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstation Grassau (Foto: Monica Wäber)	16
Abb. 5:	Standardisierte Exposition von Grünkohl – Exponat bei der Ernte (Foto: Günter Wicker)	17
Abb. 6:	Schema eines Grünkohlexponats	17
Abb. 7:	Standardisierte Exposition von Grünkohl an DBS (Foto: Monica Wäber)	17
Abb. 8:	Probenahme von Fichtennadeln (Foto: LfU, Referat 16)	18
Abb. 9:	16PAK in Graskulturen im Mai bis Juli 1998 bis 2014 (TM = Trockenmasse)	30
Abb. 10:	16PAK in Graskulturen im August 1998 bis 2014 (TM = Trockenmasse)	33
Abb. 11:	16PAK in Graskulturen im September 1998 bis 2014 (TM = Trockenmasse)	35
Abb. 12:	Quotienten der 16PAK in Graskulturen vom September und August 1999 bis 2014 (WGR5/WGR4)	39
Abb. 13:	Quotienten der 16PAK in Graskulturen, September und August 2009 bis 2014 – Messpunktvergleich	40
Abb. 14:	Vergleich der 16PAK Graskultur-Intervalle anhand der Mediane HG und Trendfunktionen	40
Abb. 15:	16PAK in Grünkohl im Oktober bis November 1998 bis 2014	42
Abb. 16:	16PAK in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2012 (Dreiecke: siedlungsnaher Lage)	46
Abb. 17:	16PAK in Fichtennadeln von einjährigen Trieben vom Frühjahr 2006 bis 2013 (Dreiecke: siedlungsnaher Lage)	49
Abb. 18:	Quotienten der 16PAK in Fichtennadeln im Frühjahr und Vorjahres-Herbst – Messpunktvergleich	51
Abb. 19:	Jährliche Mediane HG der 16PAK der verschiedenen Bioindikatoren (WGR – Standardisierte Graskultur, KOH – Grünkohl, Fichtennadeln) und Untersuchungsintervalle mit signifikanten Trendfunktionen	53

Abb. 20:	PAK-Emissionsdaten für Deutschland 1998 bis 2014 (Quelle UBA 2016a)	54
Abb. 21:	Spanne (Minimum–Maximum) der 16PAK in Graskulturen vom September 2005 bis 2014 (in µg/kg Trockenmasse) (Quellen: TÜV 2014 und 2015 für Flughafen München, LFU 2009 für Lech-Stahlwerke)	59

1 Einführung

1.1 Hintergrund und Zielsetzung

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) ist die zentrale Fachbehörde für Umwelt- und Naturschutz, Geologie und Wasserwirtschaft in Bayern. Zu den vielfältigen Aufgaben des LfU zählen die Beobachtung der Umwelt und die Bewertung der Auswirkungen von Umweltbelastungen. Daher ermittelt das LfU im Rahmen seiner immissionsökologischen Untersuchungen laufend die Wirkung von Immissionen auf unser Ökosystem.

Wirkungsrelevante Stoffe sind zum Beispiel Metalle und organische Schadstoffe. Die Hauptquellen, aus denen diese Stoffe freigesetzt (= emittiert) werden, sind Industrie, Verkehr und Energieerzeugung. Insbesondere organische Schadstoffe stellen wegen ihrer Langlebigkeit (= Persistenz) und Giftigkeit (= Toxizität) ein hohes Gefährdungspotenzial für die Umwelt dar. Zur Stoffgruppe der POP (persistent organic pollutants) gehören u. a. Dioxine und Furane, polychlorierte Biphenyle (PCB) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

Um festzustellen, in welchem Maße sich diese POP anreichern (= akkumulieren) und damit auf die natürliche Vegetation und auf Nutzpflanzen wirken, führt das LfU Langzeituntersuchungen mit Biomonitoring-Verfahren durch. Damit werden die Entwicklung und aktuelle Situation im Hintergrundbereich langfristig und kontinuierlich erfasst. Die Hintergrundwerte beschreiben repräsentativ die Immissionswirkungen in einer Region, ohne unmittelbare Einwirkung naher Luftschadstoffquellen (= Emittenten).

Dieser Bericht beschreibt die Messungen und Ergebnisse der PAK-Wirkungsuntersuchungen mit Bioindikatoren im Zeitraum von 1998 bis 2014 und bewertet sie.

1.2 Biomonitoring

Luftschadstoffe werden aus verschiedenen Quellen emittiert, über die Atmosphäre unterschiedlich weit verteilt, verdünnt und teilweise umgewandelt, bevor sie auf Mensch und Umwelt wirken. Emissionsmessungen dokumentieren die Freisetzung von Stoffen an deren Quelle. Immissionsmessungen erfassen die Konzentrationen der Stoffe in der Luft und lassen nur indirekt Aussagen über deren Wirkungen zu.

Immissionsschutz- und Naturschutzgesetzgebung fordern den Schutz vor schädigenden Immissionswirkungen. Deshalb wird Biomonitoring mit biologischen Systemen – Organismen oder Organismengemeinschaften – zur räumlichen und zeitlichen Überwachung von Umweltveränderungen genutzt (VDI 3957/1). Biomonitoring ist das einzige Instrumentarium, um Immissionswirkungen auf die Umwelt direkt zu messen. Unter Immissionswirkungen verstehen wir nicht nur spezifische Reaktionen der biologischen Systeme, sondern auch die Anreicherungen (= Akkumulationen) von Luftschadstoffen.

Beim aktiven Biomonitoring mit Akkumulationsindikatoren werden einheitlich vorbereitete Bioindikatoren für eine bestimmte Zeit vor Ort aufgestellt. Danach werden sie im Labor auf Anreicherungen von Luftschadstoffen analysiert. Akkumulationen können beim aktiven Biomonitoring der aktuellen Luftgütesituation zugeordnet werden. Beim passiven Biomonitoring werden bereits in der Umwelt vorhandene Bioindikatoren beprobt. So können Belastungen und Gefährdungen auch in der Rückschau beurteilt werden.

Das Wirkungsausmaß kann räumlich und zeitlich differenziert bewertet und Gefährdungen für die Schutzgüter Pflanzen, Tiere und Mensch können abgeschätzt werden (VDI 3957/1).

Beim aktiven Biomonitoring werden hier an immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS, Kapitel 1.4.1) Graskulturen von Mai bis September exponiert (Kapitel 2.1.1). Im Anschluss an die Graskulturen werden Grünkohlexponate aufgestellt (Kap. 2.1.2). Beim passiven Biomonitoring werden Fichtennadeln am natürlichen Standort beprobt (Kap. 2.1.3). Alle Pflanzenproben werden auch auf PAK untersucht (Kapitel 2.2).

1.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK sind eine Gruppe chemischer Verbindungen, die zu den schwer abbaubaren organischen Schadstoffen POP zählen. Die etwa 10.000 PAK-Verbindungen bestehen aus zwei bis sieben Ringen von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Sie sind in Fetten und Ölen gut löslich: Je mehr Ringe vorhanden sind, desto besser reichern sie sich im Fettgewebe von Organismen an (UBA 2016).

PAK entstehen bei unvollständiger Verbrennung von organischem Material wie Holz, Kohle oder Ölprodukten. Laut Umweltbundesamt (UBA) wurden 1995 bis 2014 in Deutschland jährlich zwischen 145 und 208 Tonnen PAK in die Luft emittiert. Mehr als 80 Prozent stammen aktuell von Kleinfeuerungsanlagen in Haushalten (sogenannter Hausbrand) und rund 6 Prozent von kleinen und mittleren Feuerungsanlagen im Gewerbe, 6 Prozent aus Industrieprozessen, 2 Prozent aus dem Verkehr, der Rest aus Energiewirtschaft, verarbeitendem Gewerbe und weiteren Quellen (UBA 2016a).

In der Regel werden PAK als Gemische freigesetzt. In der Luft wandeln sich die verschiedenen PAK teilweise um, binden sich an Ruß und Staubpartikel und können aufgrund ihrer Langlebigkeit über weite Strecken transportiert werden. Mit dem Staub und durch Niederschläge werden sie in die unterschiedlichen Umweltmedien eingetragen. Sie lagern sich auf Pflanzen ab und in deren Wachsschicht ein.

PAK sind gesundheitsschädigend für den Menschen und andere Organismen (sogenannte PBT-Stoffe; UBA 2016), einige gelten insbesondere als krebserregend.

Weil PAK-Verbindungen sehr zahlreich sind und als veränderliche Gemische auftreten, werden bei der Umweltbeobachtung in der Regel 16 PAK-Verbindungen stellvertretend untersucht (Tab. 1). Diese wurden aufgrund ihrer Häufigkeit und Umwelrelevanz von der US Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) als „prioritäre Schadstoffe“ definiert. Oftmals wird auch die Summe der 12 schwerer flüchtigen PAK als Teilsumme der 16 PAK nach EPA betrachtet. Schwerer flüchtige PAK bestehen aus drei und mehr Ringen und sind stabiler, weil sie erst bei höheren Temperaturen vom festen in den flüssigen und dann in den gasförmigen Zustand übergehen. Zum Beispiel besteht Benzo[a]pyren aus sechs Ringen und verdampft erst bei einer Temperatur von 493 °C. Die leichter flüchtigen vier der 16 PAK nach EPA bestehen aus zwei oder drei Ringen und verdampfen bei niedrigeren Temperaturen. Das am leichtesten flüchtige Naphthalin verdampft bereits bei 218 °C (UBA 2016).

Tab. 1: Auswahl der 16 prioritären polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) für das Biomonitoring

4 leichter flüchtige PAK	12 schwerer flüchtige PAK	PAK4 (aus den 16 PAK)
Naphthalin Acenaphtylen Acenaphthen Fluoren	Phenanthren Pyren Anthracen Dibenzo[a,h]anthracen Fluoranthen Benzo[k]fluoranthen Indeno[1,2,3,-cd]pyren Benzo[g,h,i]perylen Benzo[a]pyren Benzo[a,h]anthracen Benzo[b]fluoranthen Chrysen	Benzo[a]pyren Benzo[a]anthracen Benzo[b]fluoranthen Chrysen

Um PAK in der Umwelt zu begrenzen sind zum Beispiel Grenzwerte für Luft oder Höchstgehalte für bestimmte Lebensmittel festgesetzt (TA-LUFT, VERORDNUNG (EG) NR. 1881/2006). Betrachtungen der Gefährdung des Menschen wählen oft Benzo[a]pyren als Leitsubstanz aus, weil diese Verbindung besonders krebserregend ist. Da Benzo[a]pyren das Vorkommen der PAK aber nicht allein repräsentieren kann, wurde gemäß einem Gutachten der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Association; EFSA 2008) die Summe von vier PAK als Indikatoren festgelegt, um unerwünschte Stoffe (= Kontaminanten) in Lebensmitteln zu bewerten: Benzo[a]pyren, Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen (VERORDNUNG (EU) NR. 835/2011).

1.4 Messnetze

Langzeituntersuchungen der PAK-Hintergrundsituation mit Biomonitoring-Verfahren werden in zwei Messnetzen des LfU in Bayern durchgeführt:

- an immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS),
- im Fichtenmessnetz.

1.4.1 Dauerbeobachtungsstationen

Die Dauerbeobachtung wurde 1992 ins Leben gerufen. Die DBS (Abb. 1) repräsentieren den ländlichen oder städtischen Hintergrund. Neben anderen Untersuchungsmethoden wird an DBS aktives Biomonitoring mit Graskulturen und Grünkohl angewendet (KÖHLER UND PEICHL 2009).



Abb. 1: Immissionsökologische Dauerbeobachtungsstation Grassau (Foto: Monica Wäber)

Einen Überblick über die geografische Lage der DBS in Bayern gibt die Karte (Abb. 2).

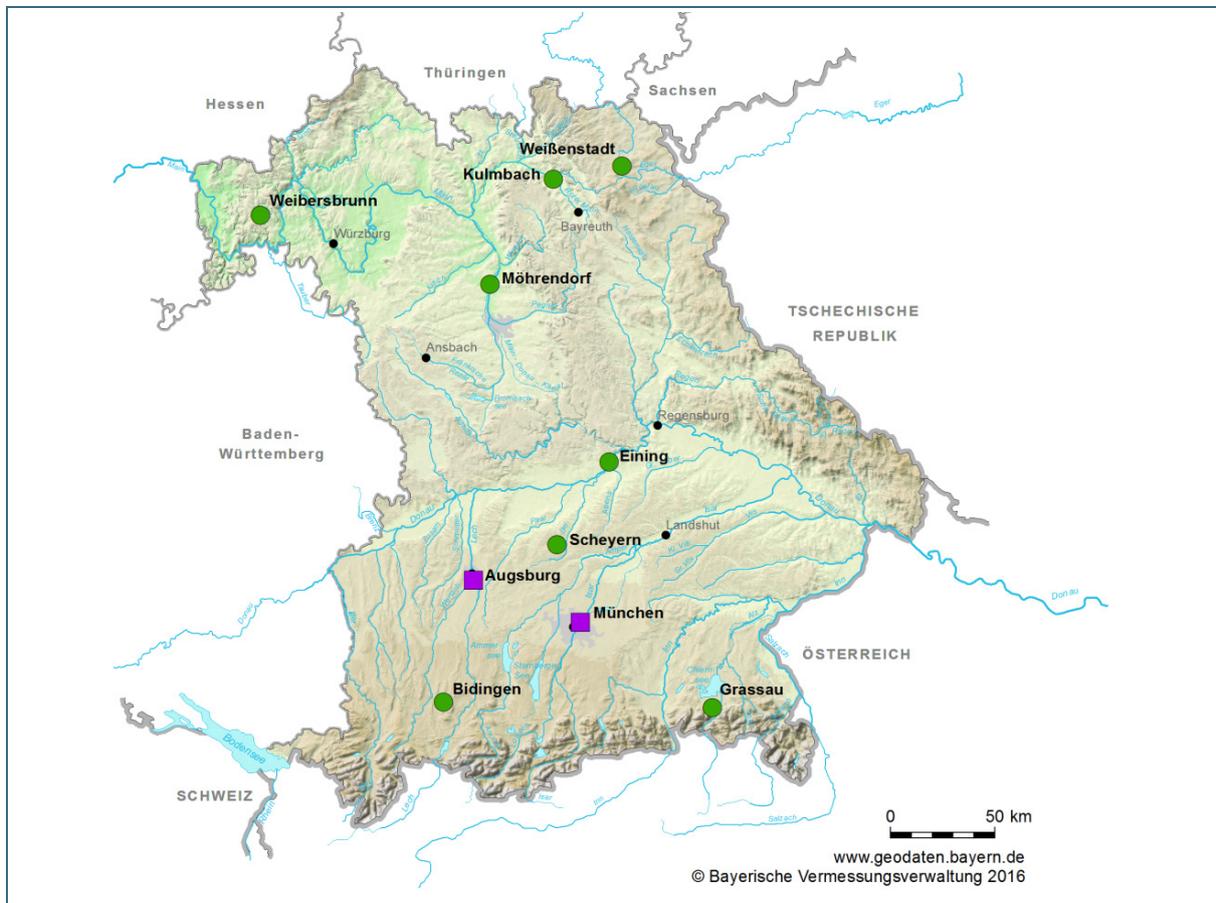


Abb. 2: Lage der Dauerbeobachtungsstationen in Bayern (Karte: LfU, Referat 16)

Die Tabelle (Tab. 2) klassifiziert die DBS als ländliche oder städtische Hintergrundmesspunkte, charakterisiert sie und gibt die Zeiträume an, in denen dort PAK-Biomonitoring durchgeführt wurde. PAK-Untersuchungen wurden im Laufe der Jahre methodisch weiterentwickelt und optimiert. Wegen der methodischen Veränderungen werden die PAK-Auswertungen erst ab 1998 dargestellt.

Tab. 2: Dauerbeobachtungsstationen mit standardisierten Graskulturen und Grünkohl für PAK-Biomonitoring

Name	Klassifizierung (LfU)	von–bis	Kurzbeschreibung
München	städtischer Hintergrund	1993–2013	Stadtmitte, im Englischen Garten, von großen Laubbäumen beschattet; ca. 25 m nördlich vom sehr stark befahrenen vierspurigen Isarring entfernt, durch mehrreihigen Gehölzstreifen davon getrennt
Augsburg	städtischer Hintergrund	1998–heute	am Rand des Siebentischwaldes, auf extensiv genutzter Grünlandfläche; ca. 3 km südsüdöstlich des Stadtzentrums; jeweils ca. 100 m und durch Gehölzstreifen getrennt von einer Sportanlage im Osten, im Norden Siedlung und Parkplatz, im Westen die sehr stark befahrene vierspurige Haunstetter Straße
Eining	ländlicher Hintergrund	1994–heute	im Landschaftsraum Donau/Altmühltal; ca. 8 km nördlich von Neustadt an der Donau; direkt an Magerrasen im Norden und Süden angrenzend und ca. 30 m im Westen und Osten an intensiven Ackerbau; in Siedlungsnähe sowie unter möglichem Einfluss der Industriegebiete Kelheim ca. 10 km im Nordosten und Ingolstadt ca. 25 km westsüdwestlich
Scheyern	ländlicher Hintergrund	1993–2006	im tertiären Hügelland, im extensiv genutzten Areal des Klostersgutes Scheyern; ca. 500 m südlich der Gebäude, ca. 10 km südwestlich von Pfaffenhofen an der Ilm; ca. 1 km nordöstlich von Scheyern, ca. 15–20 m im Osten und ca. 100 m im Norden intensiver Ackerbau angrenzend
Grassau	ländlicher Hintergrund	1994–heute	am südlichen Rand des Naturschutzgebietes Kendlmühlflize, auf einer Feuchtwiese; ca. 1 km nördlich von Grassau im Chiemgau; ca. 100 m entfernt im Süden einige Wohnhäuser
Weibersbrunn	ländlicher Hintergrund	1996–heute	im südöstlichen Teil des Spessart, in einem Talgrund auf einer extensiv genutzten Mischwaldlichtung; abseits von Industrie, Siedlungen und Verkehr
Weißensstadt	ländlicher Hintergrund	1995–2000	im Fichtelgebirge, auf einer Lichtung in dichtem Waldgebiet; ca. 2,5 km südöstlich von Sparneck und ca. 4,5 km nordnordwestlich von Weißensstadt
Bidingen	ländlicher Hintergrund	1998–heute	im Allgäuer Hügelland mit Wiesen und Wäldern; auf extensiv genutzter Grünlandfläche; ca. 2 km südlich Bidingen; umgeben von intensiv bewirtschaftetem Grünland (Gülleinsatz), jeweils ca. 500 m im Norden und im Südosten Siedlungen
Kulmbach	ländlicher Hintergrund	2000–heute	auf dem Areal der LfU Dienststelle Schloss Steinenhausen; ca. 4 km südwestlich des Stadtzentrums von Kulmbach; im Osten ökologisch-landwirtschaftliche Nutzung, im Süden, Westen und Norden eher extensiv genutzte Auenflächen angrenzend, ca. 100 m im Westen Dienstgebäude, im Südwesten Wohngebäude, ca. 150 m im Osten Parkplatz, Garagen, Wohnung
Möhrendorf	ländlicher Hintergrund	2007–heute	in der fränkischen Sandachse, auf extensiv genutzter Grünlandfläche; ca. 5 km nördlich von Erlangen; ca. 500 m südlich des Siedlungsrandes von Möhrendorf und ca. 250 m östlich des Rhein-Main-Donau-Kanals; im Süden grenzt Kiefernwald an, im Südwesten und Westen Waldflächen

1.4.2 Fichtenmessnetz

Mit dem im Jahr 1977 eingerichteten Fichtenmessnetz etablierte das LfU Biomonitoring in Bayern. Mit Fichtennadeln können Anreicherungen von Luftschadstoffen auch außerhalb der Vegetationsperiode untersucht werden. Das Messnetz umfasste früher nahezu flächendeckend mehrere Hundert, zum Teil wechselnde Messpunkte in Bayern. Zunächst wurde die Schwefeldioxid-Belastung beobachtet. Mittlerweile werden schwerpunktmäßig POP, darunter auch PAK untersucht. Die beim PAK-Biomonitoring betrachteten Messpunkte werden nach naturnahen - einschließlich der Messpunkte an ländlichen DBS - und siedlungsnahen Messpunkten unterschieden. Sie liegen außerhalb oder am Rand geschlossener Waldbestände und außerhalb von Siedlungen. Jeder Messpunkt umfasst drei bis fünf Fichten. Für diesen Bericht werden Ergebnisse von solchen Fichtenmesspunkten ausgewertet, die seit den Jahren 2005 oder 2008 und bis 2013 beprobt wurden. Die Karte (Abb. 3) zeigt ihre geografische Lage und die Tabelle (Tab. 3) gibt einen Überblick über ihre Klassifizierung und Beprobung.



Abb. 3: Lage der für das PAK-Biomonitoring 2005 bis 2013 ausgewählten Fichtenmesspunkte (Karte: LfU, Referat 16)

Tab. 3: Für das PAK-Biomonitoring 2005 bis 2013 ausgewählte Messpunkte aus dem Fichtenmessnetz Bayern, Probenahme im Herbst (H) und Frühjahr (F)

Name	Klasse (LfU)	H 2005	F 2006	H 2008	F 2009	H 2010	F 2011	H 2012	F 2013
Eining	DBS, ländlich	Probe	Probe						
Scheyern	DBS, ländlich	Probe	Probe						
Grassau	DBS, ländlich	Probe		Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Weibersbrunn	DBS, ländlich	Probe		Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Bidingen	DBS, ländlich	Probe	Probe						
Fladungen	naturnah	Probe		Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Andechs	naturnah					Probe	Probe	Probe	Probe
Oberviechtach	naturnah		Probe	Probe	Probe	Probe	Probe		
Hausen	naturnah	Probe							
Tiefenbach	naturnah					Probe	Probe	Probe	Probe
Oberstdorf	naturnah	Probe		Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Pilsingen	–	Probe	Probe			Probe	Probe	Probe	Probe
Waldkirchen	naturnah	Probe							
Schönbrunn	naturnah	Probe							
Buchloe	–				Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Schnaitsee	naturnah			Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Ruppertshütten	siedlungsnah			Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Gefrees	siedlungsnah			Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Wenzelbach	siedlungsnah			Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
Zolling	siedlungsnah			Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe

DBS: Standorte nahe Dauerbeobachtungsstationen,

2 Methoden

2.1 Biomonitoring-Verfahren

Das Biomonitoring wird nach den Vorgaben der Richtlinienreihe VDI 3957 *Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation)* durchgeführt. Einen Überblick über die PAK-Untersuchungen im Jahresverlauf gibt die tabellarische Darstellung (Tab. 4).

Tab. 4: PAK-Untersuchungszeiträume von Graskulturen (WGR), Grünkohl (KOH) und Fichtennadeln (FNA)

Verfahren	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sep.	Okt.	Nov.	Dez.	Jan.	Feb.	März	April
Graskultur-Exposition	Intervall 1	Intervall 2	Intervall 3	Intervall 4	Intervall 5							
Graskultur-Analysen	Grasmischprobe Mai–Juli WGR1–3			WGR4	WGR5							
Grünkohl-Exposition und -Analyse						Grünkohl Okt.–Nov. KOH						
Fichtennadeln Herbstprobe	Fichtennadeln ½-jähriger Triebe von Mai–Okt.: FNA-Herbst											
Fichtennadeln Frühjahrsprobe	Fichtennadeln 1-jähriger Triebe von Mai–März des Folgejahres: FNA-Frühjahr											

2.1.1 Standardisierte Graskultur

Das *Verfahren der standardisierten Graskultur* (VDI 3957/2) wird seit 1992 in der immissionsökologischen Dauerbeobachtung angewendet (Tab. 2). Welsches Weidelgras (*Lolium multiflorum italicum* Sorte Lema) ist eine der wichtigsten Nutzgrasarten und steht damit stellvertretend für Tierfuttermittel. Das Weidelgras (WGR) wird einheitlich in Pflanztöpfen mit autonomer Wasserversorgung kultiviert. Die Graskulturen werden jährlich im Zeitraum Mai bis September in jeweils vierwöchigen Intervallen exponiert (WGR1 bis WGR5, Tab. 4). Das Gras wirkt wie eine Bürste, an dessen großer Oberfläche Staub und Luftschadstoffe anhaften und teilweise aufgenommen werden (PEICHL ET AL. 1994). An jeder DBS sind pro Intervall mehrere Graskulturen für die Untersuchung auf organische Luftschadstoffe exponiert (Abb. 4): aktuell vier bis sechs mit 20 cm Topf-Durchmesser. Deren Zuwachs wird zu einer Probe vereint, unverzüglich ins Labor des LfU transportiert und dort unter anderem auf PAK analysiert. In der Regel werden Grasproben von Mai, Juni und Juli gewichtsgleich zu einer Mischprobe vereint. Die Proben von August und September werden einzeln analysiert. So kann man eine etwaige Zunahme von PAK-Gehalten in den Graskulturen ab September, bedingt durch das Einsetzen der Heiztätigkeit, von PAK-Gehalten vor der Heizperiode unterscheiden.

Seit 2011 werden die Graskulturen unmittelbar bei der Ausbringung gedüngt, ohne Zwischendüngung nach der Hälfte des Expositionszeitraums wie in den Vorjahren. Dies hat keine erkennbaren Auswirkungen auf die PAK-Ergebnisse. In den Jahren 2000 und 2001 waren ausnahmsweise kleinere Graskulturen exponiert worden (14 cm oberer Topfdurchmesser, anstatt 20 cm), ebenfalls ohne erkennbare Auswirkungen auf die PAK-Ergebnisse. Ausnahmsweise wurden an allen DBS in den Jahren 2007, 2008 und 2011 sowie an den DBS Kulmbach und Möhrendorf im Jahr 2012 Proben von Mai, Juni und Juli nicht als Mischproben Mai–Juli, sondern als Einzelproben analysiert. Aus den PAK-Daten dieser Einzelanalysen wurden arithmetische Mittelwerte gebildet, die den Mischprobendaten WGR1–3 entsprechen.



Abb. 4: Standardisierte Graskulturen an der immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstation Grassau (Foto: Monica Wäber)

2.1.2 Standardisierte Exposition von Grünkohl

Das „Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl“ (VDI 3957/3) wird seit 1992 in der immissionsökologischen Dauerbeobachtung des LfU angewendet (Tab. 2). Grünkohl *Brassica oleracea acephala* der Sorten „Halbhoher Grüner Krauser“ und „Hammer/Grüsa“ besitzt stark gekräuselte Blätter mit großen Oberflächen (Abb. 5). Wegen seiner hohen Frostresistenz eignet er sich als Bioindikator im Herbst bis Winter. Er steht stellvertretend für Blattgemüse als Lebensmittel des Menschen. Die Grünkohlexponate werden einheitlich in Pflanztöpfen mit autonomer Wasserversorgung kultiviert (Abb. 6). Sie werden einmal jährlich im Zeitraum Ende September / Anfang Oktober bis Ende November achtwöchig exponiert (KOH, Tab. 4). Die Wachsschicht der Grünkohlblätter lagert lipophile organische Luftschadstoffe gut an und ein (z. B. RADERMACHER UND RUDOLPH 1994). An jeder DBS werden vier Grünkohlexponate aufgestellt (Abb. 7). Eine bestimmte Anzahl voll entwickelter Blätter von jedem Exponat wird zu einer Probe pro DBS vereint und unverzüglich ins Labor des LfU transportiert. Die Grünkohlproben werden nicht gewaschen und nicht verzehrfertig aufbereitet wie Lebensmittel, sondern ungewaschen auf organische Luftschadstoffe analysiert (VDI 3957/3).



Abb. 5: Standardisierte Exposition von Grünkohl – Exponat bei der Ernte (Foto: Günter Wicker)

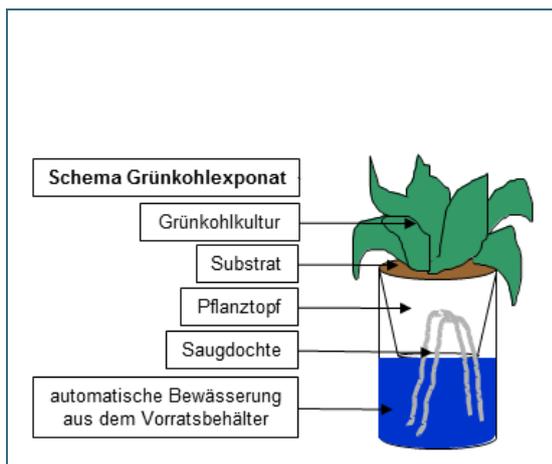


Abb. 6: Schema eines Grünkohlsexponats



Abb. 7: Standardisierte Exposition von Grünkohl an DBS (Foto: Monica Wäber)

2.1.3 Fichtennadelproben

Die Beprobung von Fichten orientiert sich an der *Probenahme von Blättern und Nadeln zum Biomonitoring von immissionsbedingten Stoffanreicherungen (passives Biomonitoring)* (VDI 3957/11). Seit 2005 werden Nadelproben aus dem Fichtenmessnetz hinsichtlich organischer Luftschadstoffanreicherungen in der Vegetation untersucht. Fichtennadeln akkumulieren in der Wachsschicht ihrer Oberfläche lipophile Luftschadstoffe wie PAK. Für die Probenahme werden drei bis fünf gesund erscheinende Fichten (*Picea abies* L. Karst) pro Messpunkt gewählt, die frei oder am Rand eines Bestands stehen (Abb. 1). Die Fichtennadelproben werden durch professionelle Baumsteiger im Gipfelbereich aus dem 5. bis 8. Astquirl aus allen Windanströmungsrichtungen gewonnen. Die Baumsteiger besteigen dazu

die Fichten – beschädigungsfrei für den Stamm – mit Schlingentechnik oder bei tiefer Beastung frei über die Äste (Abb. 8). Zur Gewinnung von Fichtennadelproben ernten sie Triebe des jeweils jüngsten Nadeljahrgangs im Herbst und im darauf folgenden Frühjahr, jeweils von gleichen Fichten am Messpunkt (Tab. 4):

- Fichtennadeln von ½-jährigen Trieben im Herbst (Oktober) zu Beginn der Vegetationsruhe und vor oder zu Beginn der Heizperiode (FNA-Herbst),
- Fichtennadeln von 1-jährigen Trieben im Frühjahr (März) zu Beginn der Vegetationsperiode vor dem Austrieb des neuen Nadeljahrgangs und zu Ende oder nach der Heizperiode (FNA-Frühjahr).

Die Fichtentriebe werden unverzüglich ins Labor des LfU transportiert, wo sie entnadelt werden, um die Fichtennadeln zu analysieren.



Abb. 8: Probenahme von Fichtennadeln (Foto: LfU, Referat 16)

2.2 PAK-Analysen

Die nachfolgenden Angaben zu Probenvorbereitung, -aufarbeitung und Messung mit deren Auswertung beziehen sich auf die PAK-Analysen ab 1998, nach methodischer Fortentwicklung und Optimierung (Mitteilung LfU Labor).

2.2.1 Probenvorbereitung

Die Gras-, Grünkohl- und Fichtennadelproben werden in Kühلتaschen unverzüglich zum LfU Labor transportiert und dort bis zur Analyse bei -18°C tiefgefroren gelagert.

Die erforderliche Probenmenge wird vom tiefgefrorenen Probenmaterial entnommen, in einer Edelstahlschüssel mit flüssigem Stickstoff übergossen. Dabei werden die Fichtentriebe entnadelt. Die Nadelproben werden dann wie die Graskultur- und Grünkohlproben mit einem großen Porzellanpistill fein zerkleinert und homogenisiert.“

Das für die PAK-Analytik erforderliche Aliquot (Probenmenge, etwa 60 g) wird auf einem Stück Aluminiumfolie ausgebreitet, mit einem zweiten Stück Alufolie luftig abgedeckt und an der Luft bei Raumtemperatur in einem Laborunterschrank getrocknet. Die Schranktür bleibt die ersten zwei Tage ganz geöffnet, bevor die Restfeuchte bei geschlossener Tür abdunstet. Die Proben werden während der

Trocknung mehrmals durchmischt, um eine gleichmäßige Trocknung zu erzielen. Nach vier bis fünf Tagen ist das Material trocken (Sichtprüfung).

2.2.2 Probenaufarbeitung

Circa 5 g der luftgetrockneten Probe werden nach Zugabe einer Standardlösung von deuterierten 16 PAK nach EPA (je 800 ng absolut) in einer 100 ml Soxhlet-Apparatur etwa acht Stunden lang extrahiert (aktuell mit Cyclohexan als Extraktionsmittel, Grünkohl mit Toluol).

Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer auf ca. 1–2 ml eingengt und zunächst an einer Säule mit 3 g Kieselgel, deaktiviert mit 25 % Wasser, durch Elution mit Cyclohexan gereinigt. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Flüssig-flüssig-Verteilung mit Dimethylformamid, Wasser und Cyclohexan. Der gereinigte Extrakt wird auf ca. 100 µl eingengt.

2.2.3 Messung

Die analytische Bestimmung der 16 PAK nach EPA erfolgt durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) an einer Kapillarsäule mit einer unpolaren stationären Phase aus 5 %-Diphenyl-95%-dimethylpolysiloxan (30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke) und Elektronenstoßionisation. Von jedem EPA-PAK und jedem deuterierten PAK-Standard wird die Masse des positiv geladenen Moleküliions registriert. Die Quantifizierung erfolgt jeweils über den analogen internen deuterierten PAK-Standard unter Berücksichtigung des aktuellen Responsefaktors, der durch eine entsprechende Kalibrierlösung ermittelt wird. Der Responsefaktor ist das Verhältnis der Signalfächen des Moleküliions eines PAK und seines deuterierten Standards.

Das angewandte GC-MS-Verfahren entspricht der der Norm DIN ISO 12884, welche die PAK-Analytik von Luftproben beschreibt. Da die dort beschriebene Extraktreinigung für Feststoffproben nicht ausreichend ist, erfolgt die oben beschriebene Extraktreinigung nach einem Methodenhandbuch des Verbands Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e. V (VDLUFA Methodenbuch, Band VII, 3.3.3.1)

Für die Berechnung der Konzentrationen wird die Masse der luftgetrockneten Probe um die mittlere Restfeuchte korrigiert:

- Graskultur um 8,8 %,
- Grünkohl um 12,0 %,
- Fichtennadeln um 6,5 %.

Die analytische Bestimmungsgrenze entspricht der 10-fachen Höhe des mittleren Rauschens der Massenspur des Moleküliions und liegt beim beschriebenen Verfahren bei etwa 0,1 µg/kg TM.

Besonderheiten der Analytik im Monitoringzeitraum

Die in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 5) dargestellten Besonderheiten bei den analytischen Verfahren führten nicht zu relevanten Unterschieden bei den Ergebnissen. Ausnahme bildet bei Grünkohl die Verwendung des Extraktionsmittels Cyclohexan (CYC) anstatt Toluol (TOL). Sie erbrachte halb so hohe Werte wie bei Extraktion mit Toluol (rot kursiv hervorgehoben in Tab. 5). Die Rohdaten der PAK-Analysen von Grünkohl nach Cyclohexan-Extraktion wurden daher – gemäß Vorgabe des LfU-Labors – durch Multiplikation mit dem Faktor 2 korrigiert.

Bis einschließlich des Jahres 2000 wurde in Graskulturen und Grünkohl die PAK-Verbindung Chrysen zusammen mit Triphenylen (CHR(+TRI)) analysiert, danach Chrysen allein. Die Ergebnisse für CHR(+TRI) liegen rund 50 % höher als für CHR. Für die Summen 16PAK und 12PAK ist dies unerheblich. Die Summenwerte PAK4 sind mit CHR(+TRI) bis rund 30% höher als PAK4 mit CHR. Diese

Abweichung liegt im Rahmen der Messunsicherheit und wurde – gemäß Abstimmung mit dem LfU-Labor – nicht korrigiert. Angaben zur Messunsicherheit finden sich in Kapitel 2.3.1.

Tab. 5: Besonderheiten bei den PAK-Analysen und Auswirkungen auf die Ergebnisse (wenn relevant: *rot*)

Analysen von	Zeitraum	Programm	Besonderheiten	Auswirkungen
Graskulturen	1998	WGR_G_CYC	Fluoren-Daten nach Qualitätsprüfung eliminiert	keine relevanten Auswirkungen auf 16PAK
Graskulturen	bis 2000	WGR_G_CYC oder K_NEU	Chrysen mit Triphenylen analysiert: CHR(+TRI), anstatt Chrysen ab 2001	kein Korrekturfaktor erforderlich, da im Rahmen der Messunsicherheit unerheblich
Graskulturen	2001		keine PAK-Daten vorhanden	diskontinuierliche Graskulturdaten aller DBS
Graskulturen	2008 2009	WGR_TOL	Toluol-Extraktion: wegen Interferenzen wurden Acenaphthen und Fluoren nicht bestimmt	kein Korrekturfaktor erforderlich; wegen Interferenzen: ab 2010 Cyclohexan-Extraktion
Graskulturen	seit 2011	WGR_G_CYC1	„1“: Düngung bei Ausbringung großer Kulturen („G“: 20 cm Topfdurchmesser), ohne Zwischendüngung	keine relevante Auswirkung gegenüber WGR_G_CYC 1998–1999, 2003–2007, 2010
<i>Grünkohl</i>	<i>1998–2000 2002 2004–2006</i>	<i>KOH_CYC</i>	<i>Cyclohexan-Extraktion</i>	<i>halb so hohe Werte wie bei Extraktion mit Toluol → mit Faktor 2 korrigiert</i>
Grünkohl	1998	KOH_CYC	Fluoren-Daten nach Qualitätsprüfung eliminiert	keine relevanten Auswirkungen auf 16PAK
Grünkohl	bis 2000	KOH_CYC	Chrysen mit Triphenylen analysiert: CHR(+TRI), anstatt Chrysen ab 2001	kein Korrekturfaktor erforderlich, da im Rahmen der Messunsicherheit unerheblich
Grünkohl	2001 2003 2008		keine PAK-Daten vorhanden	diskontinuierliche Grünkohl-daten aller DBS
Grünkohl	2011	KOH_TOL	Acenaphthen-Daten nach Qualitätsprüfung eliminiert	keine relevanten Auswirkungen auf 16PAK
Grünkohl	2007 2009–2014	KOH_TOL	2-jährig alternierend je 3 ländliche DBS analysiert	diskontinuierliche Grünkohl-daten ländlicher DBS
Fichtennadeln	2008 2009	FNA_TOL	Toluol-Extraktion: wegen Interferenzen wurden Acenaphthen und Fluoren nicht bestimmt	kein Korrekturfaktor erforderlich gegenüber FNA_CYC 2005–2006, 2010–2013

2.3 Datenauswertung

Die Daten der Analysen von 16 PAK-Einzelverbindungen 1998 bis 2014 wurden getrennt für Graskulturen, Grünkohl und Fichtennadeln geprüft, zu konsistenten Datensätzen aufbereitet und aggregiert sowie systematisch ausgewertet. Angaben zum Datenumfang (Werte pro Messpunkt und Jahr) finden sich in den Ergebnistabellen im Anhang.

2.3.1 Messunsicherheit

Damit Messwerte untereinander verglichen oder in Relation zu gegebenen Grenzwerten beurteilt werden können, muss neben dem ermittelten Wert auch eine Aussage über seine Qualität gemacht werden. Grundsätzlich kann der Wert der betrachteten Messgröße nicht beliebig exakt bestimmt werden. Die Messunsicherheit gibt an, in welchem Wertebereich der Messwert um den wahren Wert streut. Dieser Wertebereich wird im Folgenden Spannweite des Messergebnisses genannt.

Die Ursachen für die Abweichung des Messwertes vom wahren Wert sind vielfältig und teilweise schwer bestimmbar. Wie auch bei anderen Untersuchungen, kann es beim Biomonitoring bedingt

durch äußere Faktoren Abweichungen vom standardisierten Vorgehen in der gesamten Prozesskette der Untersuchung geben: zum Beispiel bei der Probenahme, dem Transport ins Labor, der Aufbewahrung der Proben bis hin zur analytischen Bestimmung der Stoffe. Schwankungen der Messergebnisse entstehen auch durch die Variabilität äußerer Faktoren wie z. B. Temperatur- und Windverhältnisse, Niederschläge während der Exposition etc., deren Einfluss im Vorhinein nicht bekannt ist.

Weder das Deutsche Institut für Normung (DIN) noch der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) haben bisher Normen oder Richtlinien für die PAK-Analytik speziell beim Biomonitoring veröffentlicht. Aufgrund der weitgehenden Übereinstimmung bei der Analytik kann jedoch DIN ISO 12884:2000-12 als vergleichbar herangezogen werden. Diese Norm gibt die Genauigkeit und Messunsicherheit bei der Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener PAK in der Außenluft (mit einer Vorrichtung aus Feinstaubfilter und Adsorbens gesammelt) unter normalen Bedingungen mit $\pm 35\%$ bis $\pm 50\%$ an.

Vom LfU im Rahmen des Biomonitoring testweise durchgeführte Parallelexpositionen an einer Dauerbeobachtungsstation kommen zu ähnlichen Ergebnissen. Sie ergaben Abweichungen der drei Parallelexpositionen von ihren Mittelwerten von bis zu 37 %:

- Die Summe der 16 PAK-Verbindungen im Jahr 2003 von Graskulturmischproben der Parallelexpositionen von Mai bis Juli wichen 2 % bis 28 % vom Mittelwert ab, im Jahr 2004 nur 1 % bis 5 %,
- die 16PAK-Werte von Graskulturproben der Parallelexpositionen vom August 2004 wichen 0 % bis 6 % vom Mittelwert ab und
- die vom September 2004 wichen 4 % bis 37 % ab;
- die 16PAK-Werte der Parallelexpositionen von Grünkohl 2004 wichen 4 % bis 8 % vom Mittelwert ab.

Bezogen auf die Analytik gibt das LfU-eigene Labor Messunsicherheiten bei der Bestimmung von PAK-Einzelverbindungen in Höhe von rund 5 % bis 19 % und bei der Summe der 16 PAK rund 4 % an. Die Werte wurden aus einer Zwölfachbestimmung mit laborinternem Grasreferenzmaterial ermittelt, die in zwei Aufarbeitungsserien innerhalb von zwei Wochen durchgeführt wurde.

Der Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e. V. (VDLUFA) gibt in seinem Methodenhandbuch bei der PAK-Analytik in Pflanzenmaterial für Spinat und Weißkohl nachfolgende Messunsicherheiten a) bei Doppelbestimmungen einer Aufarbeitungsserie und b) unter Wiederholungsbedingungen an:

- Benzo[a]pyren: a) 6 %, b) 50 %
- Phenanthren: a) 10 %, b) 37 %
- Pyren: a) 14 %, b) 28 %
- Fluoranthren: a) 20%, b) 40 %

Aus dem aktuellen Überarbeitungsstand der Richtlinie VDI 3957/3 (Quelle: ERHARDT, unveröffentlicht) liegen folgende Werte bezüglich Messunsicherheit beim Biomonitoring vor:

- für 16PAK 14,5 % aus 12 Wertepaaren der standardisierten Exposition von Grünkohl;
- für Benzo[a]pyren 19,9 % aus 21 Wertepaaren der standardisierten Exposition von Grünkohl.

Der Bericht „Biomonitoring im Umfeld des Flughafens Berlin Schönefeld mit standardisierten Graskulturen 2015“ (WÄBER 2016, S. 56) gibt für 16PAK 4 % bis 24 % als Differenz der Wertepaare bei Parallelexpositionen (7 Parallelen) an.

Aufgrund der oben vorliegenden Vergleichswerte wird bei der nachfolgenden Beurteilung der Biomonitoring-Ergebnisse für die PAK-Summen und Leitparameter eine Messunsicherheit von $\pm 30\%$ angenommen (und seitens LfU-Labor aktuell bestätigt). Dieser Wert entspricht der Messunsicherheit wie sie auch in anderen aktuellen Untersuchungen beim PAK-Biomonitoring angesetzt wird.

2.3.2 Datenprüfung, Datenaufbereitung und Summenbildung

Zur analytischen Bestimmung der PAK in Grünkohl wurde 1998 bis 2006 Cyclohexan als Extraktionsmittel verwendet, danach Toluol. Um die Daten vergleichen zu können, wurden, in Abstimmung mit dem LfU Labor, die Werte der 16 PAK-Einzelverbindungen in Grünkohl 1998 bis 2006 (Tab. 5: KOH_CYC) mit dem Faktor 2 multipliziert, um eine Angleichung an das Extraktionsverfahren mit Toluol (KOH_TOL) zu erreichen.

Dann wurden die gesamten Daten 1998 bis 2014 für jeden Bioindikator getrennt einer Prüfung auf Ausreißer unterzogen (HOMBRECHER ET AL. 2015). Für den rechnerischen Ausreißertest wurden für jede der 16 PAK-Einzelverbindungen das Ausreißerkriterium 75. Perzentil zuzüglich dreifacher Interquartilsabstand ($IQR = 75. \text{ Perzentil} - 25. \text{ Perzentil}$) angelegt und Werte größer $[75. \text{ Perzentil} + 3 \times IQR]$ als Ausreißer markiert (VDI 3857/2).

„Die auffällige Höhe eines Messwertes allein ist kein hinreichendes Kriterium, um einen Messwert als Ausreißer zu behandeln und zu verwerfen“ stellt VDI 3957/2 fest, weil ein besonderes Immissionsereignis nicht ausgeschlossen werden kann. Daher wurden anschließend die Ausreißer auf protokollierte Besonderheiten und auf systematische Häufungen untersucht, um Kontaminationen und Fehlerwerte aus dem Verfahren, beispielsweise stoffspezifische analytische Interferenzen (Überlagerungen des Messsignals), aufzuspüren, die nicht auf Immissionseinflüsse zurückgehen.

- Intervall- bzw. jahresweise aufgetretene Ausreißer von Fluoren 1998 in Grünkohl und Graskulturen und von Acenaphthen 2011 in Grünkohl wurden eliminiert. Hier sind Ursachen beim Analyseverfahren wahrscheinlich, wie das LfU-Labor bestätigte. Die Bildung der Summe 16PAK war mit den verbliebenen 15 der 16 PAK nach EPA weiterhin zulässig.
- Ebenfalls eliminiert wurde das Ergebnis einer einzelnen Grünkohlprobe, da die PAK-Einzelverbindungen mehrheitlich das Ausreißerkriterium übertrafen. Hier lieferte das Probenahme-Protokoll einen Hinweis, dass von einer Kontamination der Probe auszugehen war.

Als Ausreißer markierte Werte von PAK-Einzelverbindungen, für die keine Anhaltspunkte für Kontaminationen oder Verfahrensfehler vorliegen, wurden nicht eliminiert. Diese Werte gingen in die PAK-Summen ein, da singuläre Immissionseinflüsse nicht auszuschließen sind.

Die Daten folgender Einzelanalysen wurden aggregiert, um sie mit den standardmäßig durchgeführten Analysen vergleichen zu können:

- Aus Einzelanalysen der Graskulturproben von Mai, Juni und Juli in den Jahren 2007, 2008 und 2011 an allen DBS sowie im Jahr 2012 an den DBS Kulmbach und Möhrendorf wurden die arithmetischen Mittelwerte Mai–Juli berechnet (WGR1–3).
- Aus teilweise an der DBS Scheyern durchgeführten, drei parallelen Expositionen von Graskulturen 2003 und 2004 und von Grünkohl 2004 wurden arithmetische Mittelwerte gebildet.

Die Bewertung der PAK erfolgt anhand Summen und Leitparametern (Kapitel 2.4, Bewertungsgrundlagen). Eine Übersicht über die Summenbildung und die Qualitätsprüfungen und über die Kennzeichnungen für die Ergebnisdarstellungen gibt die Tabelle (Tab. 6).

Tab. 6: PAK-Summenbildung und Prüfungen auf Zulässigkeit

Summe oder Leitparameter	Integration von Einzel-PAK unterhalb Bestimmungsgrenze (BG)	Prüfungen auf Zulässigkeit und deren Ergebnisse (→)
16PAK (Summe der 16 PAK nach EPA)	50 Prozent des Zahlenwerts der Bestimmungsgrenze: inklusive ½ BG	1) Die Differenz zwischen Upper Bound und Lower Bound muss kleiner 20 % betragen. → Dies traf stets zu (0–19,7 %). 2) Mindestens 50 % von 16 PAK muss größer BG sein. → Ausnahmen: Kennzeichen (Tab. 7)
12PAK (Summe der 12 schwerer flüchtigen PAK)	50 Prozent des Zahlenwerts der Bestimmungsgrenze: inklusive ½ BG	1) Die Differenz zwischen Upper Bound und Lower Bound muss kleiner 20 % betragen. → Dies traf stets zu. 2) Mindestens 50 % von 12 PAK muss größer BG sein. → Ausnahmen: Kennzeichen (Tab. 7)
PAK4 (Benzo[a]pyren (BaP), Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Chrysen/CHR(+TRI))	mit Null (exklusive BG: sogenannter Lower Bound LB)	Ergebnisse PAK4 = 0 sind möglich und zulässig. Abweichungen von PAK4 mit CHR(+TRI) anstatt Chrysen liegen im Rahmen der Messunsicherheit.
Benzo[a]pyren (BaP)	50 Prozent des Zahlenwerts der Bestimmungsgrenze: inklusive ½ BG	Das Ergebnis 50 % des Zahlenwerts der BG ist möglich und zulässig.
Lower Bound (LB; untere Grenze): Einzel-PAK unterhalb Bestimmungsgrenze werden gleich „null“ gesetzt; Upper Bound (UB; obere Grenze): Einzel-PAK unterhalb BG werden gleich BG gesetzt		

In die Umwelt freigesetzte PAK-Gemische unterliegen bei Emission, Transport in der Atmosphäre, Eintrag in die Umwelt und Anlagerung oder Aufnahme durch Organismen einer Vielzahl von Einflüssen, die sie verändern. Die Umwandlungsprozesse sind dabei so komplex, dass kaum Rückschlüsse auf die Ausgangslage gezogen werden können. PAK-Muster in Umweltproben haben wenig quellen-spezifische Aussagekraft (WÄBER 1996, frühere VDI 3957/1, OFFENTHALER ET AL. 2009, KLEIN UND QUACK 2014). Einzel-PAK und deren Verhältnisse untereinander werden aus diesem Grund nicht diesbezüglich betrachtet.

Die nach Datenprüfung erzeugten 24 Tabellen (Kap. 8, Anhang) liefern die Grundlage, auf denen die weitere Auswertung aufbaut.

Eine Übersicht über die Kennzeichnungen von Besonderheiten gibt die Tabelle (Tab. 7).

Tab. 7: Kennzeichnungen der PAK-Summen und Leitparameter in den Ergebnisdarstellungen

Summe oder Leitparameter	Kennzeichnung wenn	in Tabellen
16PAK (Summe der 16 PAK nach EPA)	mindestens 50 % von 16PAK unterhalb Bestimmungsgrenze (BG)	graue Schrift
12PAK (Summe der 12 schwerer flüchtigen PAK)	mindestens 50 % von 12PAK unterhalb BG	graue Schrift
Benzo[a]pyren (BaP)	BaP unterhalb BG	als Zahlenwert der BG mit „<“ markiert
16PAK, 12PAK, PAK4	Messwert als auffälliges Einzelergebnis identifiziert ist (nach rechnerischem Ausreißertest; Summen zulässig)	Wert markiert: „*“
16PAK, 12PAK, PAK4, BaP an ländlichen und naturnahen Hintergrundmesspunkten (HG)	Messwert von ländlichem oder naturnahem Hintergrundmesspunkt 2005 bis 2014 oberhalb 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstands der HG-Werte liegt	Kursivschrift, Ausreißer Anzahl angegeben

2.4 Bewertungsgrundlagen

Zur Bewertung der PAK-Belastung werden, wie auch in aktuellen Vergleichsuntersuchungen (Tab. 8), ausgewählte PAK-Spezies als Summen und Leitparameter betrachtet (Tab. 6):

- Summe der 16 PAK nach EPA – **16PAK** – zur Bewertung der gesamten PAK-Belastung,
- Summe der 12 schwerer flüchtigen PAK – **12PAK** – zusätzlich für Vergleiche,
- Summe von 4 PAK – **PAK4** – gemäß VERORDNUNGEN (EU) NR. 835/2011 bis NR. 2015/1933 mit
- **Benzo[a]pyren** – **BaP** – zur orientierenden Gefährdungsbeurteilung.

Die PAK-Gehalte in den Bioindikatoren sind in der Einheit μg (Mikrogramm) dargestellt und werden auf die Trockenmasse (TM) der Bioindikatoren bezogen.

Ergebnisse, die unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (BG) liegen, gehen mit 50 Prozent des Zahlenwerts der Bestimmungsgrenze ($\frac{1}{2}$ BG) in die Summen 16PAK und 12PAK ein. Dieses Vorgehen entspricht den einschlägigen Richtlinien für Biomonitoring (VDI 3957/2, VDI 3957/3).

PAK4 – die Summe aus BaP, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren und Chrysen – wird gemäß Verordnung (EU) Nr. 835/2011 gebildet: „Konzentrationsuntergrenzen werden unter der Annahme berechnet, dass sämtliche Werte für die vier Stoffe, die unterhalb BG liegen, null sind.“ Das Vorgehen von der Datenprüfung bis zur Summenbildung ist in Kapitel 2.3.2 dargestellt.

Die Bewertung basiert auf der vom LfU festgelegten Klassifizierung der Messpunkte als ländlicher Hintergrund oder als städtischer Hintergrund (Tab. 2, gilt für Graskulturen und Grünkohl an Dauerbeobachtungsstationen) oder als naturnah, ländlicher Hintergrund (an DBS) und siedlungsnah (Tab. 3, gilt für das Fichtenmessnetz). Sie erfolgt abgestuft, anhand von Beurteilungswerten:

- Ländliche bzw. naturnahe Messpunkte werden jeweils als Messpunktklasse HG für den ländlichen Hintergrund (Graskulturen bzw. Grünkohl an Dauerbeobachtungsstationen) bzw. naturnahen Hintergrund (Fichtenmessnetz) zusammengefasst. Aus deren Ergebnissen werden indikatorspezifisch Durchschnittswerte für den quellenfernen Hintergrund gebildet: **Jährliche Mediane HG und Median HG 2005–2014 (2005–2013 bei Fichtennadeln)**. Der Median ist der mittlere Wert, unter- und oberhalb dessen 50 Prozent der Werte liegen und beschreibt die durchschnittliche Hintergrundbelastung.
- Anhand der **jährlichen Mediane HG** werden die zeitliche Entwicklung und anhand der **Mediane HG 2005–2014** die Durchschnittsbelastung der letzten 10 Jahre betrachtet. Die Einzelergebnisse der Messpunkte werden mit diesen Medianen verglichen.
- Die Ergebnisse der Messpunkte werden zu einer Schwelle in Bezug gesetzt. Die Schwelle grenzt den ländlichen (bzgl. DBS) bzw. naturnahen (bzgl. Fichtenmessnetz) Hintergrund vom immissionsbeeinflussten Bereich ab. Sie wird individuell für den jeweiligen Bioindikator und das Untersuchungsintervall gebildet. Diese „**Schwelle für Immissionswirkungen**“ (vgl. Kap. 2.4.1) umfasst 95 Prozent der aktuellen ländlichen bzw. naturnahen Ergebnisse: **95. Perzentil 2005–2014 (2005–2013 bei Fichtennadeln)**.
- Für die Berechnung der **Mediane HG 2005–2014** und der **Schwellen für Immissionswirkungen (95. Perzentil 2005–2014)** wurde eine Prüfung auf Ausreißer aus dem Wertebereich ländlicher DBS bzw. naturnaher Fichtenmesspunkte als Messpunktklasse HG für den 10-Jahres-Zeitraum 2005–2014 (2005–2013 bei Fichtennadeln) durchgeführt. Hierfür wurden die Perzentile der Verteilung berechnet und Werte größer oder gleich dem 75. Perzentil zuzüglich des dreifachen Interquartilsabstands (IQR) als Ausreißer definiert (VDI 3857/2). Diese Werte wurden von der endgültigen

tigen Berechnung von Median HG und 95. Perzentil ausgeschlossen. In den Ergebnistabellen im Anhang werden sie durch kursive Schrift kenntlich.

- Die Ergebnisse werden mit solchen aus aktuellen anderen Untersuchungen verglichen.

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt getrennt für den jeweiligen Bioindikator. Fichten sind Vertreter der Gehölzpflanzen und der Vegetation allgemein, Graskulturen aus Weidelgras sind Vertreter von Wiesenaufwuchs und Tierfuttermitteln, Grünkohlexponate sind Vertreter von Blattgemüse-Lebensmitteln des Menschen. Diese Bioindikatoren besitzen individuelle Anreicherungseigenschaften für die untersuchten Stoffe. Außerdem sind sie unterschiedlich lange den Immissionswirkungen ausgesetzt. Die Ergebnisse können ebenfalls getrennt nach Untersuchungsintervallen betrachtet werden. Das ermöglicht, temporäre und saisonale Immissionseinflüsse zu identifizieren.

Grenzwerte für Biomonitoring, vergleichbar mit denen für die Benzo[a]pyren-Konzentration in der Luft (TA LUFT), sind bislang nicht definiert. Die Frühindikation einer Gefährdung des Schutzgutes Nahrung ist hilfsweise möglich: anhand des orientierenden Vergleichs der Grünkohlergebnisse mit Höchstgehalten für Kontaminanten in anderen Lebensmitteln (VERORDNUNG (EU) NR. 835/2011 und NR. 2015/1933).

2.4.1 Definition der „Schwelle für Immissionswirkungen“

Durch Luftschadstoffemittenten bedingte Immissionswirkungen werden anhand von Schwellen gegenüber der Hintergrundbelastung abgegrenzt. Diese Schwellen für Immissionswirkungen werden aus Messergebnissen quellenferner Hintergrundmesspunkte ermittelt. Sie beschreiben für den jeweiligen Bioindikator und einen definierten Untersuchungszeitraum die Obergrenze der Hintergrundbelastung. Überschreitungen weisen auf Emittenteneinflüsse hin. Schwellen der Hintergrundbelastung werden für Gutachtenfälle und emittentenbezogene Untersuchungen herangezogen (z. B. LfU 2009, TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE 2014 und 2015, WÄBER 2008, WÄBER ET AL. 2015).

Erstmals publizierte das LfU sogenannte Orientierungswerte für die maximale Hintergrundbelastung (OmH) als Schwellen (KÖHLER UND PEICHL 2009). Dieses Ermittlungsverfahren wurde später in eine VDI-Richtlinie für OmH von Graskulturen übernommen (VDI 3857/2). Derzeit wird die Richtlinie fortentwickelt und auf das Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl erweitert (künftig VDI 3857/3).

In diesem Bericht wird der aktuelle Entwicklungsstand aufgegriffen und angewendet: Dieser definiert für Graskulturen und die Exposition von Grünkohl als Schwelle das 95. Perzentil der Hintergrundwerte. Auch das Landesamt für Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) in Nordrhein-Westfalen zieht in seinem jüngsten Fachbericht zur immissionsbedingten Hintergrundbelastung (HOMBRECHER ET AL. 2015) das 95. Perzentil als Schwelle heran.

2.4.2 Vergleich und Bewertung der Ergebnisse

Die PAK-Ergebnisse werden mit Ergebnissen aus anderen, aktuellen Biomonitoring-Untersuchungen verglichen (Tab. 8).

Tab. 8: Für das PAK-Biomonitoring herangezogene, aktuelle Vergleichsuntersuchungen

Bioindikatoren	Vergleichsuntersuchungen	Vergleichsmesspunkte	Besonderheiten	Datenquellen
Standardisierte Graskultur	Biomonitoring im Umfeld des Flughafens München	ländlicher Hintergrund: Referenzmesspunkte RGL, RNL		2006–2007: WÄBER 2008; 2007–2014 TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE 2014/15
Standardisierte Graskultur	Wirkungsdauermessprogramm in Nordrhein-Westfalen (NRW)	ländlicher Hintergrund und städtischer Bereich in NRW	nur Benzo[a]pyren, Graskultur-Intervalle Mai bis September als Mischprobe analysiert, nur 2005 getrennt	2005–2011: LANUV, freundl. mündl. Mitteilung)
Exposition von Grünkohl	Biomonitoring im Umfeld des Flughafens München	ländlicher Hintergrund: Referenzmesspunkte RGL, RNL		2006–2007: WÄBER 2008; 2007–2014 TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE 2014/15
Exposition von Grünkohl	Wirkungsdauermessprogramm in NRW	ländlicher Hintergrund und städtischer Bereich in NRW	Grünkohl 100-tägig gewaschen analysiert (VDI 3957/4), anstatt 56-tägig ungewaschen (VDI 3957/3);	2005–2014, zudem Benzo[a]pyren 1999–2014: LANUV (freundl. mündl. Mitteilung)
Fichtennadeln	Projekt POPALP im bayerischen Alpenraum	ländlicher Hintergrund im Nationalpark Berchtesgaden	Beprobung im Bestand anstatt Freiflächen, Messpunkte zum Teil in Höhenlagen	2004–2009: KIRCHNER ET AL. 2011

Für die Bewertung der Ergebnisse stehen kaum geeignete normative Höchst- und Richtwerte zur Verfügung. Im Lebensmittelrecht sind für unterschiedliche verzehrfertige Lebensmittel Spannen von Höchstgehalten für Benzo[a]pyren (BaP), Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren und Chrysen (PAK4) festgelegt.

Für Blattgemüse-Lebensmittel wie Grünkohl geben die Verordnungen keine Höchstgehalte vor. VERORDNUNG (EU) NR. 835/2011 definiert Höchstgehalte für Getreidebeikost, andere Beikost und Anfangsnahrung für Säuglinge, für Öle und für tierische Lebensmittel bis hin zu geräucherten Muscheln. Sie werden nicht herangezogen, da sich diese Lebensmittel hinsichtlich Zusammensetzung und Aufnahme im menschlichen Körper von pflanzlichen Lebensmitteln unterscheiden. Die in VERORDNUNG (EU) NR. 2015/1933 genannten Höchstgehalte für trockene pflanzliche Lebens- und Nahrungsergänzungsmittel, wie für Bananenchips und getrocknete Kräuter und Gewürze können hilfsweise orientierend als Beurteilungswerte mit den PAK-Gehalten in Grünkohlexponaten beim Biomonitoring in Beziehung gesetzt werden. Dabei ist zu beachten:

- Andere Lebensmittel als Blattgemüse besitzen andersartige Eigenschaften.
- Die Grünkohlexponate werden beim Biomonitoring ungewaschen analysiert (VDI 3957/3) und nicht wie Lebensmittel verzehrfertig aufbereitet.
- Bei Lebensmittelprüfungen im Sinne des Lebensmittelrechts werden teilweise andere Analyseverfahren angewendet als beim Umweltmonitoring.

2.4.3 Trendbetrachtungen

Um systematischen Trends auf die Spur zu kommen, wurden die Zeitverläufe der Mediane HG für jeden Bioindikator getrennt mittels Regressionsanalyse untersucht.

Immissionswirkungen sind durch sehr viele, komplex zusammenwirkende Faktoren bestimmt. Bis heute existiert kein Modell, das diese Zusammenhänge funktional eindeutig beschreiben kann. Die Zeitreihen wurden daher auf verschiedene Trendmodelle hin analysiert: lineare, logarithmische, exponentielle oder Potenz-Funktionen wurden auf ihre Signifikanz geprüft. Dazu wurden für die unterschiedlichen Trendfunktionen die Korrelationskoeffizienten r nach Pearson bestimmt und anhand der Freiheitsgrade (= Anzahl der Daten minus 2) die Irrtumswahrscheinlichkeit p bestimmt. Die Funktion mit der niedrigsten Irrtumswahrscheinlichkeit ist in den Abbildungen dargestellt. Als Signifikanzgrenze wurde eine maximale Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % festgelegt.

3 Ergebnisse und Bewertung

3.1 Vorbemerkung zu den Ergebnisdarstellungen

Die Ergebnisse werden nachfolgend getrennt nach Bioindikator und Untersuchungsintervall für die 16 PAK nach EPA (16PAK) grafisch dargestellt (Kapitel 3.2 bis Kapitel 3.4). Die Ergebnisbetrachtungen folgen dabei einem einheitlichen Schema:

- Zeitliche Betrachtung 1998 bis 2014
- Darstellung des naturnahen und ländlichen Hintergrundbereichs im Zeitraum 2005-2014
- Betrachtung der Belastungsabstufung und möglicher PAK-Quellen
- Darstellung von Abweichungen bei 12PAK, PAK4 und BaP von den 16PAK-Ergebnissen
- Vergleich der PAK-Ergebnisse mit anderen Untersuchungen und weiteren Beurteilungswerten

Zeitliche Betrachtung 1998 bis 2014

Im ersten Schritt werden die Zeitverläufe der jährlichen **Mediane HG** von 1998 bis 2014 (bei Fichtennadeln bis 2013) dargestellt (vgl. Kap 2.4.1). Jährliche **Mediane HG** werden bei weniger als drei Werten pro Jahr nicht gebildet. Ergebnisse der städtischen Messpunkte München und Augsburg werden als Einzelwerte dokumentiert.

Darstellung des naturnahen und ländlichen Hintergrundbereichs im Zeitraum 2005-2014

Im zweiten Schritt wird zum einen der **Median HG 2005–2014**, bei Fichtennadeln bis 2013, bestimmt. Er repräsentiert die durchschnittliche PAK-Belastung im naturnahen und ländlichen Hintergrund dieses 10-Jahreszeitraums. Zum zweiten wird die **Schwelle für Immissionswirkungen** (95. Perzentil 2005–2014 bzw. 2013) angegeben (vgl. Kapitel 2.4.1).

Betrachtung der Belastungsabstufung und möglicher PAK-Quellen

Im dritten Schritt werden die Einzelergebnisse 2005–2014 zur Schwelle für Immissionswirkungen in Bezug gesetzt. Bei der Beschreibung der Ergebnisse (Kapitel 3.2 bis Kapitel 3.4) wird unterschieden zwischen:

- Messwerten, die die Schwelle um bis zu 30 Prozent (innerhalb der Messunsicherheit) überschreiten und
- Messwerten, die die Schwelle um mehr als 30 Prozent überschreiten.

Werte die die Schwelle um mehr als 30 Prozent überschreiten, werden als **Immissionswirkungen** genauer beleuchtet:

- Treten sie an einem Messpunkt singulär auf, ist die Ursache in der Regel kaum zu ermitteln.
- Treten sie gehäuft auf, ist von einer standorttypischen Belastung auszugehen.
- Treten sie in bestimmten Intervallen wiederholt auf, weist dies auf saisonale oder temporäre Quellen hin.

Wiederholte Überschreitungen werden an späterer Stelle bioindikator- und intervallübergreifend betrachtet (Kapitel 4).

Abweichungen bei 12PAK, PAK4 und BaP von den 16PAK-Ergebnissen

Im vierten Schritt werden Ergebnisse für die Summen der schwerer flüchtigen 12 PAK nach EPA sowie für die Leitparameter PAK4 und Benzo[a]pyren beschrieben, sofern sie gegenüber den 16PAK-Ergebnissen aus den Schritten eins bis drei im Wesentlichen abweichende Belastungszustände be-

schreiben. Die vollständigen Ergebnisse für 12PAK, PAK4 und BaP sind tabellarisch im Anhang angeführt.

Bei den Benzo[a]pyren-Ergebnisse fällt grundsätzlich auf, dass viele im Zeitraum 2005-2014 unter der Bestimmungsgrenze (BG: 0,1 µg/kg TM) liegen. Teilweise ist die Mehrzahl der Ergebnisse, vereinzelt sind alle eines Jahres betroffen. Dann beträgt der jahresweise Median für ländliche Hintergrundmesspunkte 50 Prozent des Zahlenwerts der Bestimmungsgrenze ($\frac{1}{2}$ BG: 0,05 µg/kg TM).

Vergleich der PAK-Ergebnisse mit anderen Untersuchungen und weiteren Beurteilungswerten

Im fünften Schritt werden die Ergebnisse in ihrer Höhe und im zeitlichen Verlauf mit anderen aktuellen Biomonitoring-Untersuchungen verglichen (Tab. 8 in Kap. 2.4.2). Damit lässt sich einordnen, wie die bayerische Hintergrundbelastung zu bewerten ist: beispielsweise ob ländliche oder städtische Hintergrundwerte aus Bayern denen aus Nordrhein-Westfalen ähnlich sind. Außerdem können als immissionsbedingt erkannte Ergebnisse vergleichend bewertet werden: beispielsweise ob Immissionswirkungen im städtischen oder siedlungsnahen Hintergrund in Bayern ähnlich hoch sind, wie an Messpunkten emittentenbezogener Untersuchungen. Bei diesen Vergleichen muss berücksichtigt werden, dass teilweise voneinander abweichende Analysenverfahren zum Einsatz kamen.

Speziell bei Grünkohl können hilfsweise Höchstgehalte für andersartige Lebensmittel als orientierende Beurteilungswerte herangezogen werden. Die Grenzen dieses Vergleichs (vgl. Kap. 2.4.2) werden bei der Bewertung der Grünkohl-ergebnisse berücksichtigt.

Übergreifende Betrachtungen

Anhand des übergreifenden Vergleichs der Messintervalle von Graskulturen (Kapitel 3.2.4) und von Fichtennadeln (Kapitel 3.4.3) werden saisonale Unterschiede der PAK-Belastungen untersucht. Durch Betrachtung bioindikator- und intervallübergreifender, gehäufte Überschreitungen des 95. Perzentils wird versucht, Quelleneinflüsse aufzuspüren (Kapitel 4).

Hinweise zur Darstellung der Ergebnisse

In den nachfolgenden Kapiteln sind die Ergebnisse der PAK-Untersuchungen als Summen der 16PAK grafisch dargestellt. Die vorfestgelegte Klassifizierung der Dauerbeobachtungsstationen (DBS) in ländliche und städtische Hintergrundmesspunkte und der Fichtenmesspunkte in naturnahe sowie in siedlungsnahen Messpunkte (vgl. Kapitel 1.4.1 und 1.4.2) wird anhand der Symbole in den nachfolgenden Abbildungen der Ergebnisse unterscheidbar:

- runde Symbole für Messwerte naturnaher (Fichten) und ländlicher (DBS) Hintergrundmesspunkte,
- Dreiecke für Messwerte siedlungsnaher Fichtenmesspunkte,
- Quadrate für Messwerte von Gras- und Grünkohlkulturen städtischer Dauerbeobachtungsstationen.
- Grüne Balken beschreiben die jährlichen Mediane HG für naturnahe bzw. ländliche Hintergrundmesspunkte.
- Durchgezogene grüne Linien kennzeichnen die Mediane HG für den Zeitraum 2005–2014 bzw. 2005-2013 (in den Tabellen im Anhang als grün unterlegter Wert gekennzeichnet).
- Gestrichelte orangefarbene Linien bilden das 95. Perzentil 2005–2014 bzw. 2005-2013 als Schwelle für Immissionswirkungen ab (in den Tabellen im Anhang bei Überschreitungen der Schwelle blassorange unterlegte Werte und bei Überschreitungen plus 30 Prozent orange unterlegte Werte).

3.2 Ergebnisse der PAK-Untersuchungen mit Graskulturen

Die PAK-Ergebnisse der standardisierten Graskulturen werden getrennt nach Untersuchungsintervallen WGR1–3 von Mai bis Juli, WGR4 vom August und WGR5 vom September ausgewertet, um saisonale PAK-Immissionseinflüsse differenzieren zu können.

3.2.1 PAK in Graskulturen von Mai bis Juli

Abb. 9 zeigt die Summengehalte der 16 PAK nach EPA in Graskulturen an den Dauerbeobachtungsstationen des Untersuchungsintervalls WGR1–3 von Mai bis Juli der Jahre 1998 bis 2014.

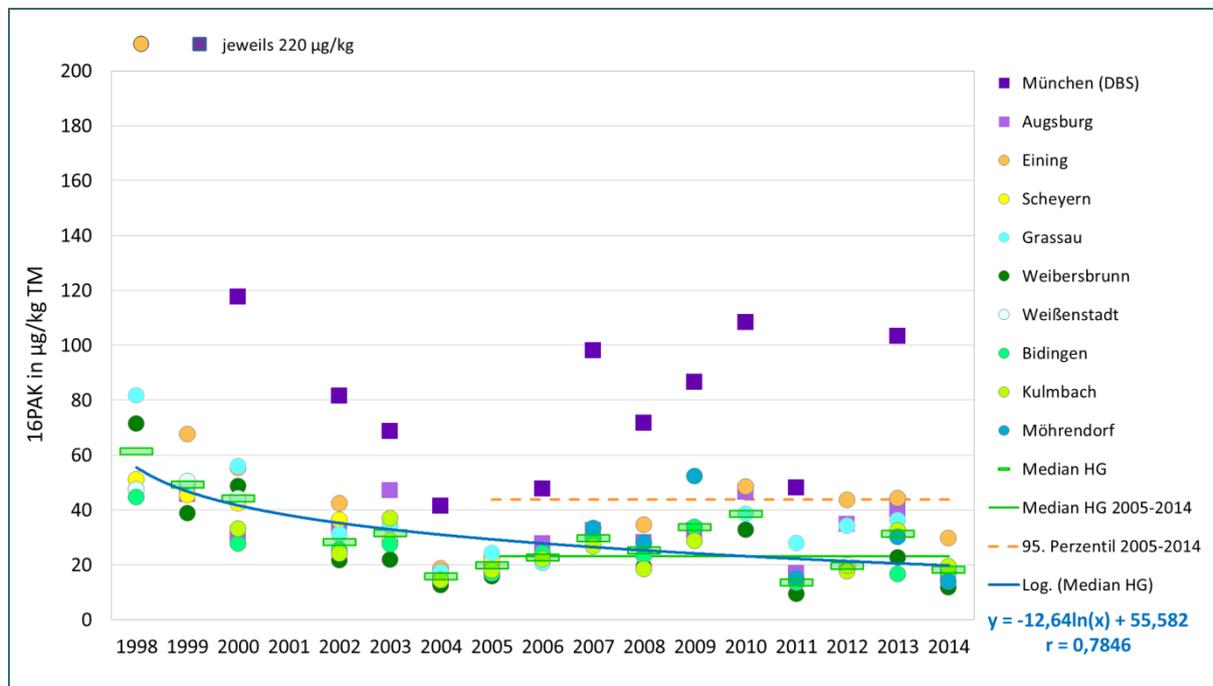


Abb. 9: 16PAK in Graskulturen im Mai bis Juli 1998 bis 2014 (TM = Trockenmasse)

Zeitliche Betrachtung 1998-2014

Die jährlichen Mediane HG liegen im Gesamtzeitraum zwischen 14 und 61 µg/kg TM. Die 16PAK-Werte an den städtischen Hintergrundmesspunkten München und Augsburg liegen im Gesamtzeitraum, von jeweils einer Ausnahme abgesehen, auf jeweils gleichbleibendem, aber stärker als im ländlichen Hintergrund, schwankendem Niveau.

Im Jahr 1998 bzw. 1999 fallen die 16PAK-Ergebnisse von Eining und München mit je 220 µg/kg TM auf. In den 16PAK Summenwerten von Eining 1998 und von München 1999 sind PAK-Einzelverbindungen enthalten, die rechnerisch als Ausreißer erkannt wurden. Sie gingen dennoch in die Summen ein, weil keine Anhaltspunkte für Kontaminationen oder Verfahrensfehler vorliegen. In den beiden Fällen sind unbekannte Immissionseinflüsse, z.B. Verbrennungsprozesse oder umfangreiche Straßenbauarbeiten mit Teerungen, während des jeweiligen Untersuchungsintervalls nicht auszuschließen. Alle 16PAK-Ergebnisse, die mehrere erhöhte und rechnerisch als Ausreißer erkannte PAK-Einzelverbindungen enthalten, sind im Anhang (Kapitel 8.4) aufgelistet. Sie stellen Ausnahmen dar und bilden nicht die typische Immissionssituation am Messpunkt ab.

Die Regressionsanalysen der Mediane HG zeigen die beste Korrelation für eine logarithmische Funktion. Sie belegt einen signifikant abfallenden Trend (Irrtumswahrscheinlich kleiner 0,1%) über den gesamten Beobachtungszeitraum.

Ländlicher Hintergrundbereich 2005–2014

- Die durchschnittliche PAK-Belastung im ländlichen Hintergrund von Mai bis Juli (Median HG 2005–2014) beträgt 23 µg/kg TM und
- die Schwelle für immissionsbedingte PAK-Wirkungen (95. Perzentil 2005–2014, vgl. Kap. 2.4.1) beträgt 44 µg/kg TM.

Belastungsabstufung 2005–2014

Die 16PAK-Ergebnisse an ländlichen DBS liegen meist unterhalb der Schwelle für Immissionswirkungen. 2009 wird sie in Möhrendorf mit 52 µg/kg TM sowie 2010 in Eining mit 48 µg/kg TM knapp überschritten.

Die Ergebnisse aus dem städtischen Hintergrund von Augsburg liegen mit 16 bis 40 µg/kg TM ebenfalls unterhalb der Schwelle, außer 2010 (46 µg/kg TM). Der etwa drei Kilometer südsüdöstlich des Stadtzentrums gelegene Messpunkt unterscheidet sich damit nicht vom ländlichen Hintergrundbereich.

Da die einmaligen Schwellenüberschreitungen unter 30% liegen, werden sie nicht als Immissionswirkungen angesehen (vgl. Kap. 3.1).

Anders der städtische Hintergrund in München: Die 16PAK-Werte liegen dort zwischen 48 und 108 µg/kg TM, mehrheitlich um mehr als 30 Prozent über der Schwelle für Immissionswirkungen. Für diese im Englischen Garten, etwa 25 Meter vom sehr stark befahrenen Isarring entfernt, gemessenen Ergebnisse dürften die für Großstädte typischen Quellen aus dem Kfz-Verkehr verantwortlich sein. Hier sind insbesondere die Kraftstoffverbrennung sowie der Abrieb des Straßenbelags und der Reifen wesentlich (UBA 2016).

Vergleich von 12PAK, PAK4 und BaP mit den 16PAK-Ergebnissen (Daten siehe Anhang 8.1.1)

Die Gehalte der Summen der schwerer flüchtigen 12 PAK nach EPA, von PAK4 und von Benzo[a]pyren in Graskulturen vom Mai bis Juli bestätigen die für 16PAK getroffenen Aussagen.

Eine Überschreitung der Schwelle für Immissionswirkungen bei PAK4 von 3,85 µg/kg TM fällt mit 16,1 µg/kg TM für Möhrendorf im Jahr 2009 deutlich aus.

Das 95. Perzentil für BaP von 1,75 µg/kg TM wurde um mehr als 30 Prozent überschritten (Tab. 9):

- in München von zwei der sieben Messwerte.
- in Augsburg einmal 2006
- in Bidingen einmal im Jahr 2006 und in Möhrendorf einmal im Jahr 2009.

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Die 16PAK-Ergebnisse von ländlichen Hintergrundmesspunkten im Umfeld des Flughafens München 2007 bis 2014 liegen auf gleichem Niveau wie der städtische Hintergrundbereich an der DBS München (WÄBER 2008, TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE 2014 und 2015), während sich die BaP-Ergebnisse mit dem städtischen und dem ländlichen bayerischen Hintergrundbereich überschneiden.

Die Vergleichswerte aus Nordrhein-Westfalen 2005 bis 2011 verhalten sich wie folgt:

- An ländlichen Hintergrundmesspunkten in NRW sind die BaP-Werte mit dem ländlichen Hintergrundbereich in Bayern vergleichbar.
- Am städtischen Hintergrundmesspunkt in Dortmund liegen sie im Bereich des Hintergrunds in München und oberhalb des bayerischen 95. Perzentils 2005–2014 für den ländlichen Hintergrund (blassorange und orangefarbig unterlegte Werte in Tab. 11).

- An quellennahen Messpunkten in NRW fallen die BaP-Werten mit 4,7 bis 7,5 µg/kg TM deutlich höher aus. Die Quellen dort sind, neben Verkehr, der Duisburger Hafen und eine Kokerei in Bottrop (LANUV, freundl. mündl. Mitteilung).

Die Vergleiche sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tab. 9: Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Graskulturen von Mai bis Juli

16PAK-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2005-2014
DBS Bayern hier vorgelegt	städtischer Hintergrund	München (DBS)		48	98	72	86	108	48		103		48-108
	städtischer Hintergrund	Augsburg	19	28	33	28	33	46	17	35	40	16	16-46
	ländlicher Hintergrund	Median HG	20	23	30	25	34	39	14	20	31	18	14-39
Flughafen München (Wäber 2008, TÜV 2014/15)	ländlicher Hintergrund	Referenz RGL			39	107	86	86	74	65	23	54	23-107
	ländlicher Hintergrund	Referenz RNL			29	131	63	79	74	50	24	51	24-131
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %			95. Perzentil 2005-2014				44	95. Perzentil plus 30 %				57	
BaP-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2005-2014
DBS Bayern hier vorgelegt	städtischer Hintergrund	München (DBS)		0,40	2,7	2,2	1,3	3,0	0,30		1,4		0,3-3
	städtischer Hintergrund	Augsburg	0,20	2,4	1,1	0,91	0,86	2,6	0,43	0,93	0,78	0,05	0,05-2,6
	ländlicher Hintergrund	Median HG	0,75	0,10	0,34	0,80	0,58	1,8	0,05	0,32	0,39	0,05	0,05-1,8
Flughafen München (Wäber 2008, TÜV 2014/15)	ländlicher Hintergrund	Referenz RGL			0,5	0,4	0,6	0,7	0,5	0,05	0,3	0,9	0,05-0,9
	ländlicher Hintergrund	Referenz RNL			0,3	0,6	0,6	0,6	0,5	1,1	0,4	0,5	0,3-1,1
Wirkungsdauerermess- programm NRW (LANUV)	quellenah*: DU Hafen, Düsseldorf, Bottrop		5,7	7,4	5,7	7,2	4,7	6,7	6,1				4,7-7,4
	städtischer Hintergrund	Dortmund	4,1	3,5	2,5	1,9	4,5	2,2	2,4				1,9-4,5
arithmetische Mittelwerte	ländlicher Hintergrund	Hilchenbach, Eifel	1,1	1,8	1,3	0,65	1,0	1,4	1,0				0,65-1,8
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %			95. Perzentil 2005-2014				1,75	95. Perzentil plus 30 %				2,28	
grau: Graskultur-Intervalle Mai bis September als Mischprobe analysiert; Kleinschrift: BaP-Werte kleiner Bestimmungsgrenze als deren halber Wert angegeben													

Die PAK-Gehalte im ländlichen Hintergrund Bayerns bewegen sich innerhalb einer für Hintergrundmessungen typischen schmalen Schwankungsbreite auf niedrigem Niveau. Sie unterliegen nicht dem vorrangigen Einfluss einer Punktquelle wie etwa der quellenbezogene Messpunkt Bottrop in NRW. Auch die DBS München ist kein quellenbezogener, sondern ein städtischer Hintergrundmesspunkt, der neben Verkehr von anderen städtischen Quellen beeinflusst werden kann. Während der 4-wöchigen Exposition sind die Graskulturen Mischimmissionen ausgesetzt, die aus Ferntransport und aus näheren Quellen stammen können.

3.2.2 PAK in Graskulturen im August

Die Abbildung (Abb. 10) stellt die Summengehalte der 16 PAK nach EPA in µg/kg Trockenmasse in Graskulturen im Untersuchungsintervall WGR4 für die Augustmonate 1998 bis 2014 dar.

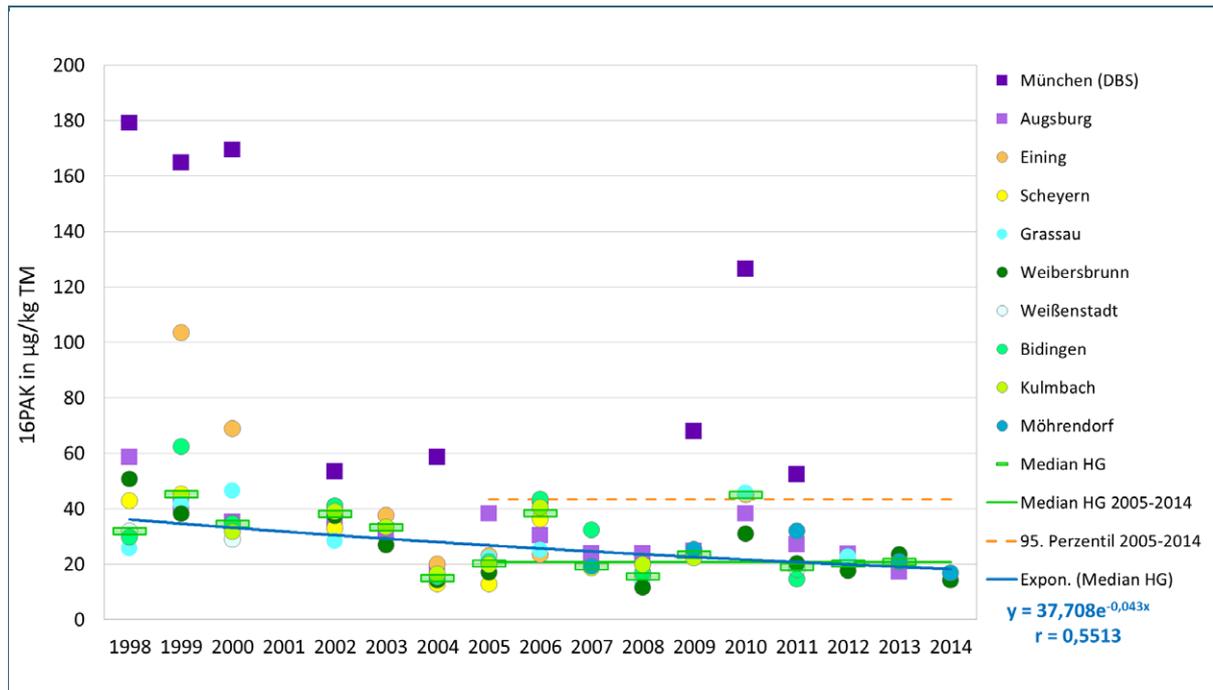


Abb. 10: 16PAK in Graskulturen im August 1998 bis 2014 (TM = Trockenmasse)

Zeitliche Betrachtung 1998-2014

Die Mediane HG liegen im Gesamtzeitraum zwischen 15 und 45 µg/kg TM. Für 2014 liegen nur zwei Messwerte vor, daher wird kein Median HG gebildet. Die 16PAK-Werte am städtischen Hintergrundmesspunkt Augsburg betragen 17 bis 59 µg/kg TM.

Im Jahr 1999 lag das 16PAK-Ergebnis von Eining mit 103 µg/kg TM deutlich über den Messwerten aller anderen ländlichen Hintergrundmesspunkte. 1998 bis 2000 und 2010 lagen die Ergebnisse von München zwischen 126 und 179 µg/kg TM und damit höher als in den übrigen Jahren. Diese erhöhten 16PAK-Summenwerte von Eining und München beinhalten erhöhte PAK-Einzelverbindungen, die rechnerisch als Ausreißer erkannt wurden (im Anhang 8.4: Tab. 45). Die rechnerische Detektion ist kein hinreichendes Kriterium, um die Ergebnisse zu verwerfen (VDI 3957/2). Vielmehr können in solchen Ausnahmefällen aufgetretene Immissionsinflüsse nicht ausgeschlossen werden, z.B. in Eining verdriftete Emissionen aus den Industriegebieten von Kelheim oder Ingolstadt.

Die Regressionsanalysen der Mediane HG (vgl. Kapitel 2.4.3) zeigen die beste Korrelation für eine exponentielle Funktion. Sie belegt einen signifikant abfallenden Trend (Irrtumswahrscheinlich kleiner 5%) über den gesamten Beobachtungszeitraum.

Ländlicher Hintergrundbereich 2005–2014

- Der Median HG 2005–2014 für Graskulturen vom August beträgt 21 µg/kg TM, knapp unter dem im Intervall Mai bis Juli gemessenen Wert.
- Die Schwelle für Immissionswirkungen (95. Perzentil 2005–2014) beträgt 44 µg/kg TM.

Belastungsabstufung 2005-2014

Die 16PAK-Ergebnisse an ländlichen DBS reichen von 12 µg/kg TM bis an das 95. Perzentil, ohne Überschreitungen. Auch die 16PAK-Ergebnisse von 17 bis 38 µg/kg TM des städtischen Hintergrunds von Augsburg liegen unterhalb dieser Schwelle (Abb. 10).

Die drei an der DBS München 2005 bis 2014 gemessenen 16PAK-Werte liegen einmal knapp und zweimal um mehr als 30 Prozent über der Schwelle für Immissionswirkungen. Das Ergebnis bestätigt das des vorangegangenen Untersuchungsintervalls (vgl. Kapitel 3.2.1) und weist – außerhalb der Hausbrandperiode – auf andere für Großstädte typische Quellen, insbesondere den Kfz-Verkehr, hin.

Vergleich von 12PAK, PAK4 und BaP mit den 16PAK-Ergebnissen (Daten siehe Anhang 8.1.2)

Bei Betrachtung der Gehalte der Summen der 12 PAK, von PAK4 und Benzo[a]pyren bestätigen sich im Wesentlichen die für 16PAK getroffenen Aussagen. In Eining ragten 1999 das PAK4-Ergebnis mit 21 µg/kg TM und vor allem das BaP-Ergebnis mit 5,6 µg/kg TM deutlich über die anderen Messwerte heraus. In dieser Probe wurden PAK-Einzelverbindungen rechnerisch als Ausreißer identifiziert, ohne Veranlassung, sie zu verwerfen (Auflistung im Anhang 8.4: Tab. 45).

Überschreitungen der jeweiligen 95. Perzentile um mehr als 30 Prozent traten bei PAK4 und bei BaP auf: für PAK4 2011 an der DBS Möhrendorf und für BaP 2006 und 2011 bei Bidingen, Grassau und an der DBS Augsburg. Sie sind als einmalige, auf diese PAK-Verbindungen zu beziehende Immissions-einflüsse mit unbekanntem Ursachen, nicht als messpunkttypisch zu werten.

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Die ländlichen bayernweiten und teilweise auch die städtischen PAK-Hintergrundwerte von München und Augsburg sind mit zeitgleichen ländlichen Hintergrundwerten anderer Untersuchungen vergleichbar (vgl. Tab. 10).

Die 16PAK des ländlichen bayerischen Hintergrunds sowie die des städtischen Hintergrunds in Augsburg liegen unterhalb der ländlichen Hintergrundmesspunkte aus dem Umfeld des Flughafens München (WÄBER 2008, TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE 2014 und 2015). Genau wie im Untersuchungsintervall Mai bis Juli sind die Flughafen-Hintergrundwerte aber mit dem städtischen Hintergrundbereich der DBS München auf gleichem Niveau. Bei BaP reichen der ländliche bayerische Hintergrundbereich und der von Augsburg an das Niveau des ländlichen Hintergrunds des Flughafens München heran.

Die BaP-Vergleichswerte von Graskultur-Mischproben von Mai bis September aus NRW (nur 2005 für WGR4; LANUV, freundl. mündl. Mitteilung) überschneiden sich ebenfalls mit dem ländlichen bayerischen Hintergrundbereich und dem städtischen Hintergrund in Augsburg. Am städtischen Hintergrundmesspunkt in Dortmund und noch deutlicher an quellennahen Messpunkten in NRW lagen die BaP-Werte oberhalb der bayerischen Schwelle für Immissionswirkungen (95. Perzentils 2005–2014, orangefarbig unterlegte Werte in Tab. 10). Immissionsbedingte bayerische BaP-Werte vom August fallen niedriger aus als die quellennahen Ergebnisse aus Nordrhein-Westfalen.

Tab. 10: Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Graskulturen vom August

16PAK-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2005-2014
DBS	städtischer Hintergrund	München (DBS)					68	126	52				52-126
Bayern	städtischer Hintergrund	Augsburg	38	30	24	24	25	38	27	24	17		17-38
hier vorgelegt	ländlicher Hintergrund	Median HG	20	38	19	16	23	45	19	20	21	16	16-45
Flughafen München	ländlicher Hintergrund	Referenz RGL			55	107	70	120	103	93	42	33	33-120
(Wäber 2008, TÜV 2014/15)	ländlicher Hintergrund	Referenz RNL			45	131	69	107	452	65	49	30	30-452
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %			95. Perzentil 2005-2014				44	95. Perzentil plus 30 %			57		
BaP-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2005-2014
DBS	städtischer Hintergrund	München (DBS)						3,7	0,05				0,05-3,7
Bayern	städtischer Hintergrund	Augsburg	0,90	2,6	0,5	0,05	0,50	0,4	1,3	0,25	0,05		0,05-2,6
hier vorgelegt	ländlicher Hintergrund	Median HG	0,30	0,35	0,66	0,05	0,38	0,5	0,05	0,15	0,05	0,05	0,05-0,66
Flughafen München	ländlicher Hintergrund	Referenz RGL			1,1	0,2	0,7	1,0	0,8	0,3	0,3	0,5	0,2-1,1
(Wäber 2008, TÜV 2014/15)	ländlicher Hintergrund	Referenz RNL			0,8	0,5	0,9	1,1	0,7	0,1	0,5	0,3	0,1-1,1
Wirkungsdauermess-	quellenah*: DU Hafen, Düsseldorf, Bottrop		11,7	7,4	5,7	7,2	4,7	6,7	6,1				4,7-11,7
programm NRW (LANUV)	städtischer Hintergrund	Dortmund	5,8	3,5	2,5	1,9	4,5	2,2	2,4				1,9-5,8
arithmetische Mittelwerte	ländlicher Hintergrund	Hilchenbach, Eifel	1,2	1,8	1,3	0,65	1,0	1,4	1,0				0,65-1,8
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %			95. Perzentil 2005-2014				0,80	95. Perzentil plus 30 %			1,04		
grau: Graskultur-Intervalle Mai bis September als Mischprobe analysiert; Kleinschrift: BaP-Werte kleiner Bestimmungsgrenze als deren halber Wert angegeben													

3.2.3 PAK in Graskulturen im September

Die Abbildung (Abb. 11) stellt die Summengehalte der 16 PAK nach EPA in µg/kg Trockenmasse in Graskulturen im Untersuchungsintervall WGR5 im September 1998 bis 2014 dar.



Abb. 11: 16PAK in Graskulturen im September 1998 bis 2014 (TM = Trockenmasse)

Zeitliche Betrachtung 1998-2014

Die Mediane HG liegen in einem, verglichen mit den vorangegangenen Untersuchungsintervallen, breiteren Bereich zwischen 20 und 93 µg/kg TM und einzelne ländliche Hintergrundwerte reichen bis knapp 200 µg/kg TM. Ab 2009 streuen die Mediane HG nur noch zwischen 20 und 46 µg/kg TM.

Auf folgende Besonderheiten bei den ländlichen Hintergrundergebnissen sei hingewiesen:

- Für das Jahr 2005 wurden die 16PAK-Ergebnisse von Eining und von Scheyern als rechnerische Ausreißer von der endgültigen Berechnung von Median HG 2005–2014 und 95. Perzentil 2005–2014 ausgeschlossen (in Abb. 11 mit „#“ gekennzeichnet).
- Für September 2005 verblieb dann mit 133 µg/kg TM nur ein Messwert aus dem ländlichen Hintergrund von Grassau – und daher ist kein Median HG gebildet.
- Für September 2008 liegen nur zwei Messwerte ländlicher Hintergrundmesspunkte vor – von Kulmbach mit 107 µg/kg TM und von Eining mit 141 µg/kg TM – und daher kein Median HG.
- 2003 gibt es nur einen Messwert von Kulmbach für den ländlichen Hintergrund und damit keinen Median HG.
- In folgenden 16PAK Summenwerten sind PAK-Einzelverbindungen enthalten (im Anhang 8.4), die rechnerisch als Ausreißer erkannt wurden und in diesen Einzelfällen zu erhöhten Summenwerten und zu höheren Schwankungsbreiten der Grundgesamtheit führten:
im Jahr 1999 Weißenstadt mit 149 µg/kg TM,
im Jahr 2004 Eining mit 142 µg/kg TM,
im Jahr 2005 Eining mit 146 µg/kg TM, Scheyern mit 196 µg/kg TM und Grassau mit 133 µg/kg TM sowie
im Jahr 2008 Eining mit 141 µg/kg TM.

Die 16PAK variieren am städtischen Hintergrundmesspunkt Augsburg im Gesamtzeitraum zwischen 20 und 132 µg/kg TM, in den Jahren 2009 bis 2014 nur noch zwischen 20 und 48 µg/kg TM.

In München liegen in den Jahren 2000, 2004, 2009 und 2010 die 16PAK-Werte zwischen 108 und 259 µg/kg TM sowie 1999 bei 604 µg/kg TM und damit deutlich höher als in den übrigen Jahren. Die 16PAK Summenwerte 1999 und 2000 von München enthalten rechnerisch als Ausreißer erkannte PAK-Einzelverbindungen. Die Zusammenfassung der Ausreißer im Anhang 8.4 (Tab. 45) lässt kein System der Abweichungen erkennen. Singuläre Immissionsinflüsse, die in München aus unterschiedlichsten temporären Quellen stammen können, sind als Ursachen möglich.

Die Regressionsanalysen der Mediane HG (vgl. Kapitel 2.4.3) zeigen die beste Korrelation für eine lineare Funktion. Sie belegt einen signifikant abfallenden Trend (Irrtumswahrscheinlich kleiner 0,1%) über den gesamten Beobachtungszeitraum.

Ländlicher Hintergrundbereich 2005–2014

- Der Median HG 2005–2014 für Graskulturen vom September liegt bei 43 µg/kg TM und damit rund doppelt so hoch wie in den Intervallen Mai bis Juli und August.
- die Schwelle für Immissionswirkungen (95. Perzentil 2005–2014) beträgt 107 µg/kg TM und damit das 2,4fache der Intervalle Mai bis Juli und August.

Belastungsabstufung 2005–2014

Die 16PAK-Ergebnisse an ländlichen Hintergrundmesspunkten übertreffen 2005 bis 2014 die Schwelle für Immissionswirkungen von 107 µg/kg TM in einzelnen Fällen um mehr als 30 Prozent (Abb. 11):

- 2005 in Eining mit 146 µg/kg TM und in Scheyern mit 196 µg/kg TM sowie
- 2008 in Eining mit 141 µg/kg TM.

Diese Einzelergebnisse sind durch besondere Immissionssituationen verursacht. Beispielsweise kommen Hausbrandemissionen oder Emissionen aus den Industriegebieten von Kelheim oder Ingolstadt zusammen mit besonderen Windlagen in Frage (vgl. Tab. 2).

Im Jahr 2005 überschritt das 16PAK-Ergebnis von Grassau mit 133 µg/kg TM die Schwelle knapp.

Die zehn 16PAK-Ergebnisse des städtischen Hintergrunds von Augsburg liegen mit zwei Ausnahmen, 132 µg/kg TM im Jahr 2005 und 125 µg/kg TM im Jahr 2007, unterhalb der Schwelle für Immissionswirkungen.

Die beiden an der DBS München im betrachteten 10-Jahreszeitraum gemessenen 16PAK-Werte liegen 2009 mit 108 µg/kg TM und 2010 mit 137 µg/kg TM über der Schwelle für Immissionswirkungen. Die Werte bestätigen die der Untersuchungsintervalle Mai bis Juli und August (vgl. Kapitel 3.2.1 und 3.2.2), wenngleich ihre Interpretation mit nur zwei vorhandenen Messwerten schwerer fällt: Für Großstädte typische Quellen, vornehmlich aus dem Kfz-Verkehr, dürften verantwortlich sein.

Vergleich von 12PAK, PAK4 und BaP mit den 16PAK-Ergebnissen (Daten siehe Anhang 8.1.3)

Bei Betrachtung der schwerer flüchtigen 12 PAK bestätigen sich die für 16PAK getroffenen Aussagen.

Die Schwellen für Immissionswirkungen (95. Perzentil 2005–2014) betragen für PAK4 15,9 µg/kg TM und für Benzo[a]pyren 2,1 µg/kg TM.

Für PAK4 und für BaP traten folgende Besonderheiten auf:

- Das PAK4-Ergebnis von Kulmbach 2008 überschritt mit 21,1 µg/kg TM das 95. Perzentil um mehr als 30 Prozent.
- Im städtischen Hintergrund von Augsburg übertrafen die PAK4-Ergebnisse in drei von insgesamt neun Fällen die Schwelle für Immissionswirkungen, einmal knapp und zweimal um mehr als 30 Prozent. Im Gegensatz dazu überschritten die BaP-Ergebnisse dort diese Schwelle nicht.
- Im städtischen Hintergrund von München hingegen wurde die Schwelle für Immissionswirkungen von den PAK4-Ergebnissen nicht übertroffen, bei den BaP-Ergebnissen trat nur einmal 2009 eine knappe Überschreitung auf (Tab. 11).

Die Schwellen für Immissionswirkungen für PAK4 und BaP wurden also in vereinzelt Fällen an ländlichen Hintergrundmesspunkten etwas deutlicher überschritten als die für 16PAK und 12 PAK. Anders als an der DBS München wurde das 95. Perzentil für PAK4 in vereinzelt Fällen an der DBS Augsburg auch etwas deutlicher überschritten, nicht aber das 95. Perzentil für BaP. Um aus den Unterschieden bei PAK4 und BaP im Vergleich zu 16PAK Indizien für unterschiedliche Belastungstypen im September mit Beginn der Hausbrandperiode abzuleiten, reichen die Daten nicht aus.

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Die Tabelle (Tab. 11) zeigt, dass die ländlichen und auch die städtischen PAK-Hintergrundwerte in Bayern im Zeitraum 2005–2014 im Bereich ländlicher Hintergrundwerte anderer Untersuchungen liegen.

Tab. 11: Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Graskulturen vom September

16PAK-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2005-2014
DBS	städtischer Hintergrund	München (DBS)					108	137					108-137
Bayern	städtischer Hintergrund	Augsburg	132	50	125	105	48	48	27	38	30	20	20-132
hier vorgelegt	ländlicher Hintergrund	Median HG		51	62	124	43	46	28	39	35	20	20-124
Flughafen München	ländlicher Hintergrund	Referenz RGL			94	104	90	90	97	112	66	22	22-112
(Wäber 2008, TÜV 2014/15)	ländlicher Hintergrund	Referenz RNL			99	107	111	104	83	147	88	25	25-147
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %			95. Perzentil 2005-2014				107	95. Perzentil plus 30 %				138	
BaP-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2005-2014
DBS	städtischer Hintergrund	München (DBS)					2,3	1,9					1,9-2,3
Bayern	städtischer Hintergrund	Augsburg	1,1	1,5	1,6	2,1		0,9	0,05	0,56	0,05	0,05	0,05-2,1
hier vorgelegt	ländlicher Hintergrund	Median HG		0,87	0,83	2,3	0,52	0,60	0,05	0,26	0,05	0,05	0,05-2,3
Flughafen München	ländlicher Hintergrund	Referenz RGL			1,3	1,0	2,0	0,8	1,2	0,5	1,2	0,2	0,2-2
(Wäber 2008, TÜV 2014/15)	ländlicher Hintergrund	Referenz RNL			1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	0,6	1,1	0,1	0,1-2
Wirkungsdauermessprogramm NRW (LANUV)	quellenah*: DU Hafen, Düsseldorf, Bottrop		13,0	7,4	5,7	7,2	4,7	6,7	6,1				4,7-13
	städtischer Hintergrund	Dortmund	5,7	3,5	2,5	1,9	4,5	2,2	2,4				1,9-5,7
arithmetische Mittelwerte	ländlicher Hintergrund	Hilchenbach, Eifel	0,9	1,8	1,3	0,65	1,0	1,4	1,0				0,65-1,8
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %			95. Perzentil 2005-2014				2,1	95. Perzentil plus 30 %				2,8	
grau: Graskultur-Intervalle Mai bis September als Mischprobe analysiert; Kleinschrift: BaP-Werte kleiner Bestimmungsgrenze als deren halber Wert angegeben													

Die 16PAK-Vergleichswerte der ländlichen Hintergrundmesspunkte aus dem Umfeld des Flughafens München (WÄBER 2008, TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE 2014 und 2015) lagen von September 2007 bis 2014 in einem gleichbleibendem Bereich zwischen 22 und 147 µg/kg TM. Damit überschneiden sie sich mit dem ländlichen bayerischen Hintergrundbereich und dem städtischen Hintergrund in Augsburg aus den Jahren bis 2008 sowie im Jahr 2014. Bei den hier vorgelegten ländlichen bayerischen und auch bei den städtischen PAK-Hintergrundwerten aus Augsburg war der Messbereich ab dem Jahr 2009 mit 20 bis 48 µg/kg TM niedriger und enger, die Flughafen-Werte lagen von 2009 bis 2013 darüber.

Die BaP-Werte im Flughafenumfeld überschneiden sich während des gesamten Zeitraums mit dem ländlichen bayerischen Hintergrundbereich.

Die BaP-Werte von Graskultur-Mischproben von Mai bis September vom ländlichen Hintergrund in NRW (nur 2005 für WGR5; LANUV, freundl. mündl. Mitteilung) überschneiden sich mit dem ländlichen bayerischen Hintergrundbereich und dem städtischen Hintergrund in Augsburg vom September. Am städtischen Hintergrundmesspunkt in Dortmund wurden in sechs von sieben Fällen BaP-Werte oberhalb des bayerischen 95. Perzentils 2005–2014 für September gemessen: dreimal knapp (blassorange unterlegt) und dreimal zuzüglich 30 Prozent Messunsicherheit (orangefarbig unterlegte Werte in Tab. 11). An quellennahen Messpunkten in NRW liegen alle BaP-Werte oberhalb dieser Schwelle zuzüglich 30 Prozent Messunsicherheit.

3.2.4 Saisonale Unterschiede von PAK in Graskulturen

Die PAK-Werte in Graskulturen aus dem ländlichen Hintergrund vom September waren im Allgemeinen höher und zeigten größere Schwankungsbreiten als die vom Mai bis Juli und vom August (vgl. Kapitel 3.2.3 mit 3.2.1 und 3.2.2). Dies kann mit dem zunehmenden Immissionseinfluss aus häuslichen und anderen Feuerungsanlagen zu Heizzwecken zusammenhängen, die bei fallenden Temperaturen im September den Betrieb wieder aufnehmen.

Um den saisonalen Unterschied im August ohne Hausbrandeinfluss und im September mit Beginn der Heizperiode quantitativ zu bestimmen und weiterhin etwaige Unterschiede zwischen Hintergrundmesspunkten erkennen zu können, wurde jeder 16PAK-Messwert aus dem Intervall WGR5 durch den

Messwert aus dem vorangegangenen Intervall WGR4 geteilt. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 12) sind diese Quotienten pro Jahr und Messpunkt im Zeitraum 1999 bis 2014 dargestellt. Für September 1998 liegen keine Messwerte vor.

Die 16PAK-Quotienten liegen in der Mehrzahl über 1 und erreichen Maximalwerte bis 9 (Abb. 12).

Der Schwankungsbreite der 16PAK-Werte vom September folgend (Abb. 11), ist auch die Schwankungsbreite der 16PAK-Quotienten in bestimmten Jahren groß: In den Jahren 2004, 2005, 2007 und 2008 liegen die Quotienten immer über 2 bis 9, das heißt die PAK-Anreicherung ist im September mindestens doppelt bis zu 9mal so hoch wie im August. In den Jahren 2002, 2003, 2009, 2010, 2012, 2013 und 2014 liegen die Quotienten hingegen eng im Bereich um 1 bis 2, die Anreicherung im September ist also nicht wesentlich – zum Beispiel 2010 – oder nur annähernd doppelt so hoch wie im August (Eining 2002, Bidingen und Augsburg 2009). Werden die aus der allgemeinen Messunsicherheit resultierenden Spannweiten der Messergebnisse berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.3.1 und 3.1), ist eine differenziertere zeitliche Betrachtung anhand der Einzelergebnisse nicht möglich.

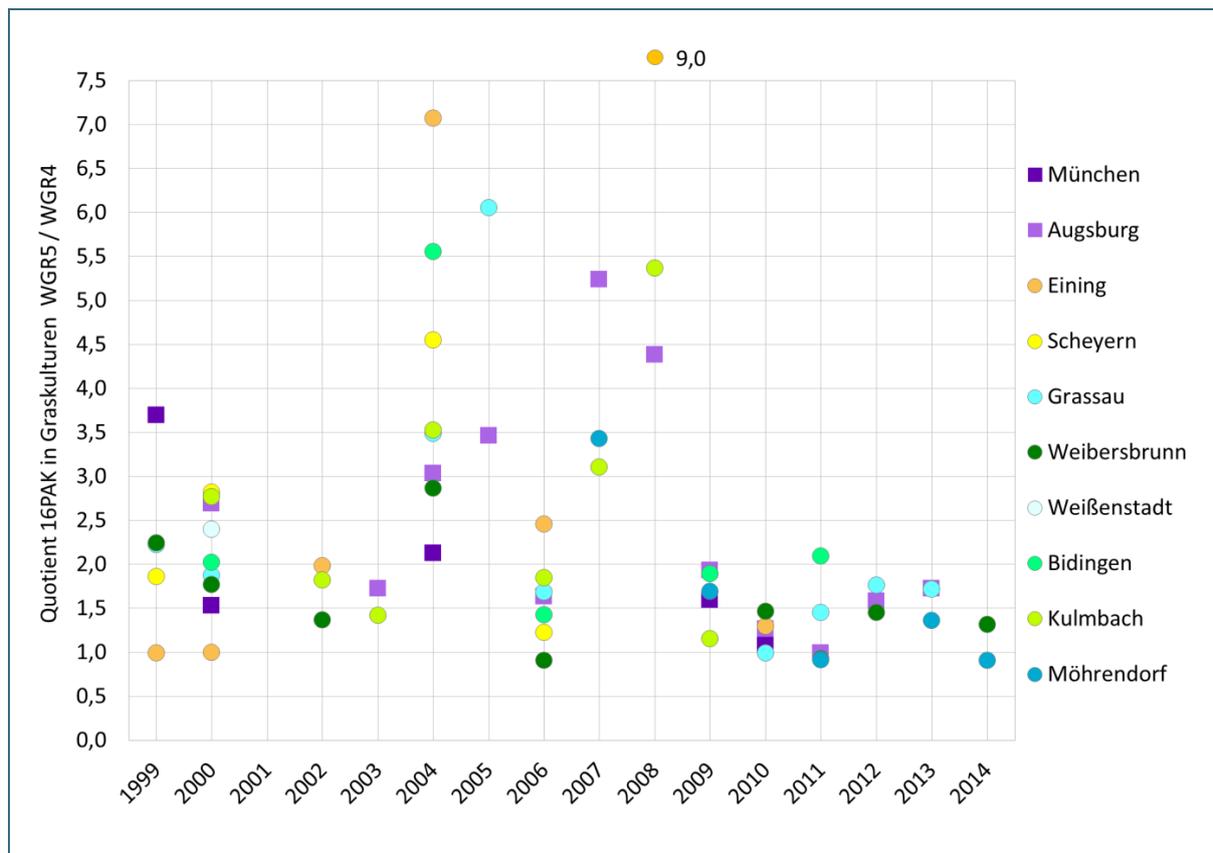


Abb. 12: Quotienten der 16PAK in Graskulturen vom September und August 1999 bis 2014 (WGR5/WGR4)

Um mögliche standorttypische Unterschiede hervorzuheben, werden in der Abbildung (Abb. 13) die Quotienten nach Messpunkten angeordnet.

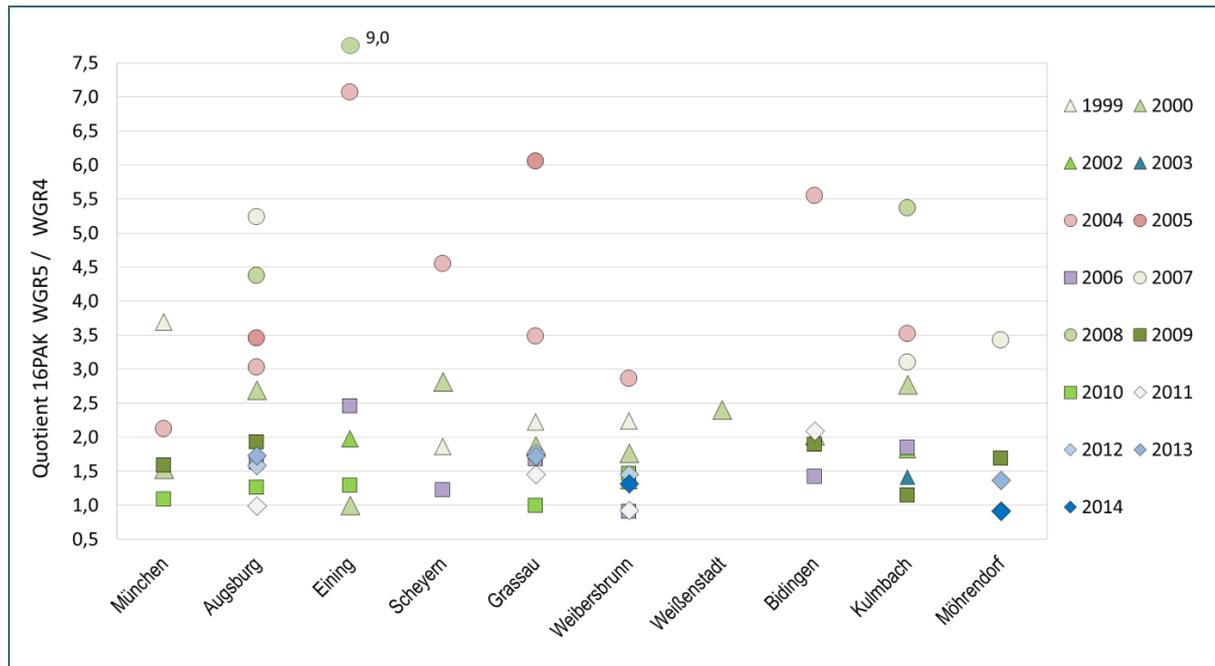


Abb. 13: Quotienten der 16PAK in Graskulturen, September und August 2009 bis 2014 – Messpunktvergleich

Dabei wird deutlich, dass am selben Messpunkt über den Gesamtzeitraum hohe und niedrige Quotienten auftreten. Eine standorttypische Erhöhung der September-Werte kann nicht abgeleitet werden. Vielmehr bestätigt diese Darstellung, dass in bestimmten Jahren (2004, 2005, 2007 und 2008, Kreis-symbole) in ganz Bayern im September höhere PAK-Anreicherungen auftraten als im August.

Der Vergleich der Graskultur-Intervalle anhand der Mediane HG und Trendfunktionen (Abb. 14) bestätigt den über ganz Bayern verteilten Anstieg der PAK-Hintergrundbelastung im September. Besonders fällt auf, dass die Mediane HG im September einen hoch signifikanten Abfall zeigen und sich in den letzten Jahren den Sommer-Intervallen 1 bis 3 und 4 annähern. Dies dürfte als Erfolg zunehmend emissionsärmerer Verbrennungsanlagen, wie z.B. beim Hausbrand, anzusehen sein.

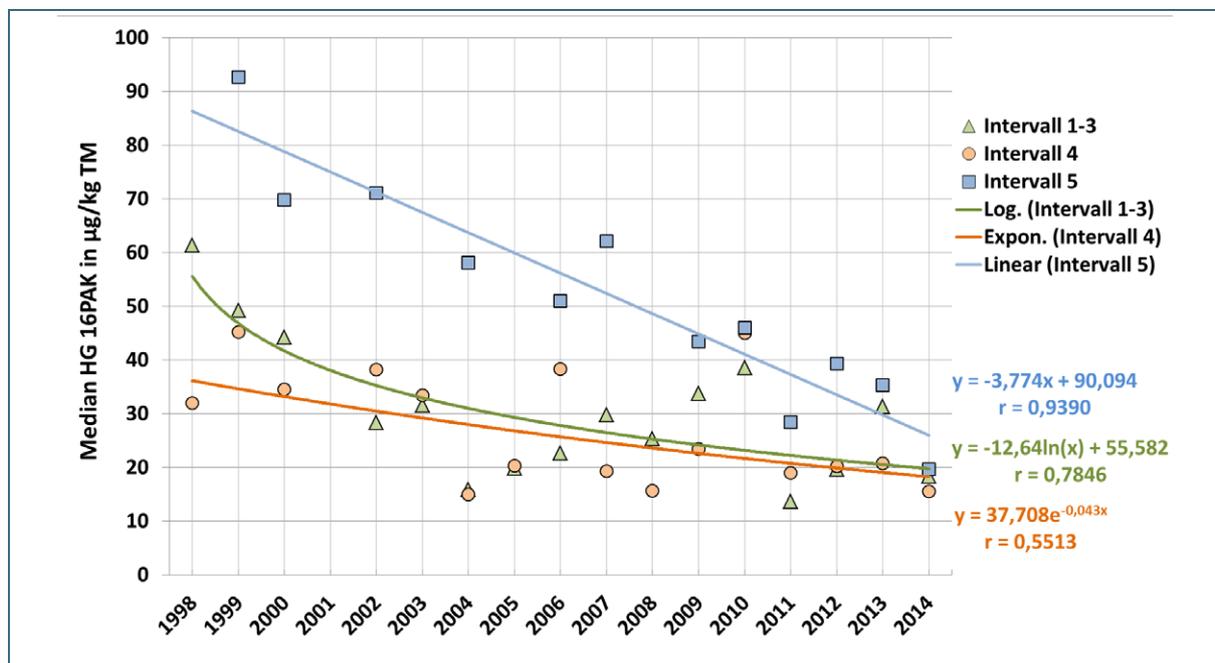


Abb. 14: Vergleich der 16PAK Graskultur-Intervalle anhand der Mediane HG und Trendfunktionen

Ländlicher Hintergrundbereich 2005–2014

Die Tabelle (Tab. 12) vergleicht die durchschnittlichen Belastungen im ländlichen bayerischen Hintergrund, die **Mediane HG 2005–2014**, und die Schwellen für den ländlichen Hintergrundbereich, die **95. Perzentile 2005–2014**, in den drei Graskultur-Untersuchungsintervallen. Im September sind beide Orientierungswerte rund doppelt so hoch wie in den Intervallen Mai bis Juli und August.

16PAK Untersuchungsintervall	Median HG 2005–2014	95. Perzentil 2005–2014
Mai–Juli (WGR1–3)	23	44
August (WGR4)	21	44
September (WGR5)	43	107

Tab. 12: Vergleich der Mediane HG 2005–2014 und 95. Perzentile 2005–2014 für 16PAK in Graskulturen (in µg/kg Trockenmasse)

Vergleich von 12PAK, PAK4 und BaP mit den 16PAK-Ergebnissen

Die Betrachtungen von 12PAK und PAK4 bestätigen die für 16PAK getroffenen Aussagen. Für Benz[a]pyren entfällt die Betrachtung, da zu viele BaP-Werte kleiner Bestimmungsgrenze liegen (Daten siehe Anhang 8.1.2 und 8.1.3).

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Die mehrheitlich höheren PAK-Anreicherungen im September gegenüber August sind ein Hinweis auf die einsetzende Heiztätigkeit als maßgeblicher Quelleneinfluss. Andere, saisonal differenzierende Graskulturuntersuchungen zeigen ähnliche Ergebnisse:

- Beim Biomonitoring des Flughafens München wurden an den ländlichen Hintergrundmesspunkten 2007 bis 2014 im September gleiche bis doppelt so hohe 16PAK-Gehalte wie im August gemessen (vgl. Tab. 11 und Tab. 10: Quotienten WGR5/WGR 4 rund 1 bis 2; ohne Extremwert 2011 von RNL).
- Beim Graskultur-Biomonitoring im Umfeld der Lech-Stahlwerke 2007 und 2008 wurden jeweils im September mehrheitlich höhere PAK-Gehalte gemessen als im August (LFU 2009): an siedlungsnahen und ländlichen Hintergrundmesspunkten im Bereich 1 (keine Erhöhung) bis 5-fach und an emittentenbezogenen Messpunkten 5-fach bis 60-fach.
- Beim Graskultur-Biomonitoring im Umfeld des Flughafens Schönefeld konnten im Mai 2012 und 2013 an städtischen, siedlungsnahen und ländlichen Hintergrundmesspunkten gegenüber dem Folgemonat Juni 2013 mehrheitlich höhere PAK-Gehalte gemessen werden, die dem Betrieb von häuslichen Kleinf Feuerungsanlagen aufgrund kalter Witterung im Mai beider Jahr zugeschrieben wurden (WÄBER ET AL. 2015).

3.3 Ergebnisse der PAK-Untersuchungen mit Grünkohl

Standardisierter Grünkohl (VDI 3957/3) wird im Anschluss an das Graskultur-Untersuchungsintervall WGR5 (Kapitel 3.2.3) achtwöchig im Oktober und November exponiert. Aufgrund des unterschiedlichen Expositionszeitraumes und aufgrund anderer spezifischer Anreicherungsseigenschaften können die PAK-Gehalte in Grünkohl nicht direkt mit denen in Graskulturen verglichen werden.

Die Abbildung (Abb. 15) stellt die Summengehalte der 16 PAK nach EPA in µg/kg Trockenmasse (TM) in Grünkohl 1998 bis 2014 dar.

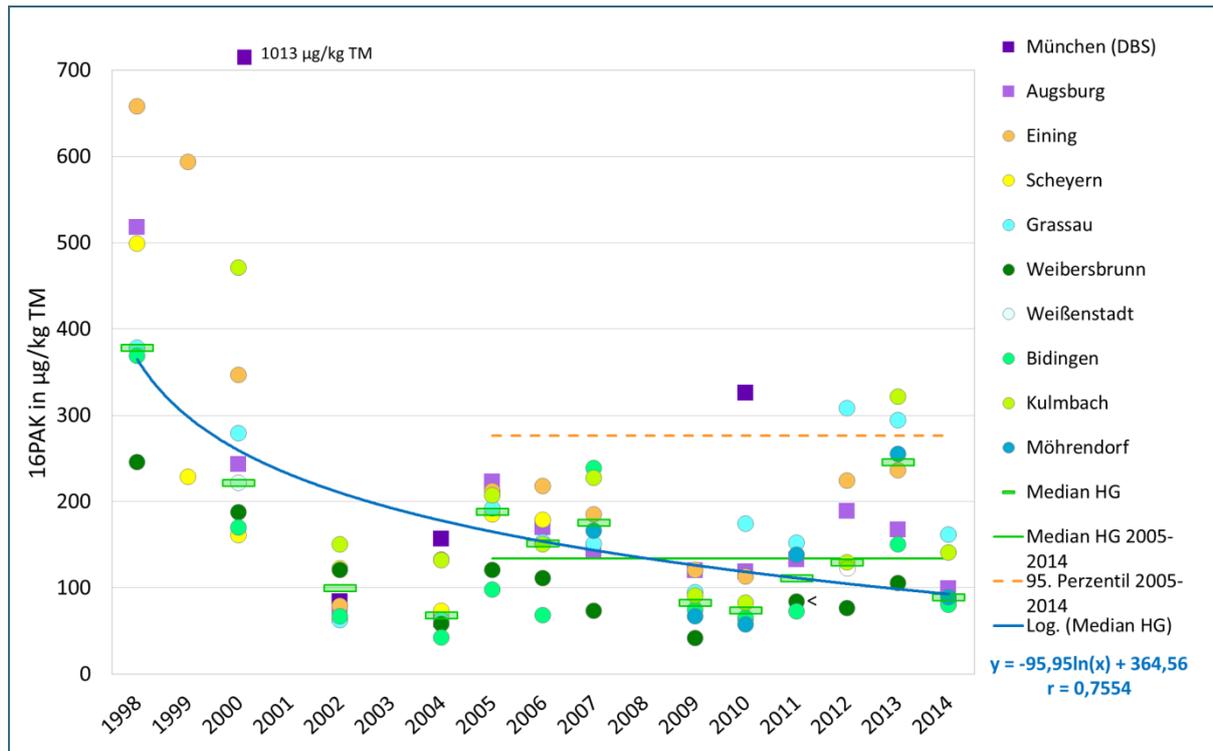


Abb. 15: 16PAK in Grünkohl im Oktober bis November 1998 bis 2014

Zeitliche Betrachtung

Der Median HG liegt 1998 bei 378 µg/kg TM. Die jährlichen Mediane HG von 2000 bis 2014 liegen in einem, verglichen mit Graskulturen, breiteren Bereich, zwischen 68 und 245 µg/kg TM.

Der Beobachtungszeitraum beginnt mit höheren Messwerten:

- im Jahr 1998 von Bidingen mit 369 µg/kg TM, von Grassau mit 378 µg/kg TM, von Scheyern mit 499 µg/kg TM und von Eining mit 658 µg/kg TM,
- im Jahr 1999 von Eining mit 594 µg/kg TM sowie
- im Jahr 2000 von Kulmbach mit 471 µg/kg TM.

Am städtischen Hintergrundmesspunkt Augsburg fällt das Ergebnis im Jahr 1998 mit 518 µg/kg TM und am städtischen Hintergrundmesspunkt München das Ergebnis im Jahr 1999 mit 1.013 µg/kg TM auf (als Einzelereignis oben außerhalb der Skala in Abb. 15). Die übrigen drei Ergebnisse von München liegen 2002 bei 84 µg/kg TM, 2004 bei 156 µg/kg TM und 2010 bei 325 µg/kg TM.

Von den höheren 16PAK-Summenwerten 1998 von Bidingen sowie von Grassau und Kulmbach 2000 wurden keine PAK-Einzelverbindungen rechnerisch als Ausreißer identifiziert. Erhöhte, als Ausreißer detektierte PAK-Einzelverbindungen in den anderen auffälligen 16PAK-Summenwerten sind im Anhang 8.4 zusammengestellt. Besondere Immissionsereignisse als Ursache sind nicht ausgeschlossen. Das könnten beispielsweise länger dauernde Verbrennungsprozesse sein, in München und Augsburg umfangreiche Straßenbauarbeiten, oder bei Eining bei besonderen Windlagen aus den Industriegebieten von Kelheim oder Ingolstadt verdriftete Emissionen. Aus erhöhten PAK-Einzelverbindungen resultierende höhere PAK-Summen führen zu höheren Schwankungsbreiten der Grundgesamtheit.

Die Regressionsanalysen der Mediane HG (vgl. Kapitel 2.4.3) zeigen die beste Korrelation für eine logarithmische Funktion. Sie belegt einen signifikant abfallenden Trend (Irrtumswahrscheinlich kleiner 1%) über den gesamten Beobachtungszeitraum.

Ländlicher Hintergrundbereich 2005–2014

- Der Median HG 2005–2014 liegt bei 134 µg/kg TM.
- Die Schwelle für Immissionswirkungen (95. Perzentil 2005–2014) liegt bei 276 µg/kg TM.

Belastungsabstufung 2005–2014

Die 16PAK-Ergebnisse übertreffen an ländlichen DBS nur in einzelnen Fällen die Schwelle für Immissionswirkungen:

- 2012 in Grassau mit 308 µg/kg TM und
- 2013 in Grassau mit 294 µg/kg TM sowie
- 2013 in Kulmbach mit 322 µg/kg TM, jeweils knapp.

In diesen Fällen können Immissionsereignisse angenommen werden, beispielsweise Verbrennungsprozesse zu Heizzwecken, aber auch unzulässige Verbrennung von Gartenabfällen oder Altholz kommen in Frage, die an den Messpunkten nicht typischerweise in dieser Höhe auftreten.

Die 16PAK-Ergebnisse des städtischen Hintergrunds von Augsburg liegen unterhalb des 95. Perzentils 2005–2014.

Für den städtischen Hintergrund an der DBS München liegt für diesen Zeitraum nur ein Messwert vor: im Jahr 2010 überschritt er mit 325 µg/kg TM die Schwelle für den ländlichen Hintergrundbereich um weniger als 30%.

Vergleich von 12PAK, PAK4 und BaP mit den 16PAK-Ergebnissen (Daten siehe Anhang 8.2)

Bei Betrachtung der schwerer flüchtigen 12 PAK nach EPA, PAK4 und Benzo[a]pyren bestätigen sich im Wesentlichen die für 16PAK getroffenen Aussagen.

Die 12PAK-Ergebnisse von Weibersbrunn, Bidingen, Möhrendorf und Augsburg aus dem Jahr 2011 sind unter Vorbehalt zu sehen, da mehr als die Hälfte der PAK-Einzelverbindungen kleiner Bestimmungsgrenze liegen und als deren halber Wert in die Summenwerte eingehen, analog dem 16PAK-Ergebnis von Weibersbrunn 2011 (mit „<“ gekennzeichnet in Abb. 15).

Die Schwellen für Immissionswirkungen für PAK4 und für BaP wurden in vereinzelt Fällen deutlicher überschritten als die für 16PAK und 12PAK. Diese Beobachtung wurde zum Teil auch für Graskulturen gemacht (vgl. Kapitel 3.2.1 bis 3.2.3):

Die Schwelle (95. Perzentil 2005–2014) für PAK4 wurde mit 35 µg/kg TM errechnet und für BaP mit 2,6 µg/kg TM.

- Das PAK4-Ergebnis im Jahr 2005 von Augsburg mit 59 µg/kg TM und das im Jahr 2010 von München mit 48 µg/kg TM überschritten die Schwelle jeweils um mehr als 30 Prozent.
- Das BaP-Ergebnis im Jahr 2005 von Bidingen mit 4,6 µg/kg TM überschritt die Schwelle um mehr als 30 Prozent und das BaP-Ergebnis im Jahr 2009 von Kulmbach mit 3,2 µg/kg TM knapp.
- An der städtischen DBS Augsburg überschritten die BaP-Ergebnisse 2005 mit 10,8 µg/kg TM und 2010 mit 7,4 µg/kg TM die Schwelle jeweils um mehr als 30 Prozent.
- An der städtischen DBS München überschritt das BaP-Ergebnis 2010 mit 3,9 µg/kg TM die Schwelle um mehr als 30 Prozent (Tab. 13).

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Die Ergebnisse können mit dem Biomonitoring im Umfeld des Flughafens München seit 2007 verglichen werden (WÄBER 2008, TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE 2014 und 2015), bei dem Grünkohl nach VDI 3957/3 von Oktober bis November exponiert wurde. Aus NRW liegen für Grünkohl 16PAK-Ergebnisse seit 2005 und BaP-Ergebnisse seit 1999 vor (LANUV, freundl. mündl. Mitteilung). Der Vergleich ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt (Tab. 13). Mit Grünkohl aus dem Wirkungsdauermessprogramm NRW ist allerdings nur eine relative zeitliche Betrachtung möglich. Der direkte Vergleich der Belastungshöhen ist nicht möglich, da in NRW Grünkohl nach 100-tägiger Exposition gewaschen und küchenfertig aufgearbeitet wie ein Nahrungsmittel untersucht wird (VDI 3957/4 in Erstellung). Wie stark sich das auf die Stoffgehalte, im Vergleich zu in Bayern 56 Tage exponiertem und ungewaschenen Grünkohl, auswirkt ist nicht quantifizierbar.

Die 16PAK-Werte der ländlichen Hintergrundmesspunkte aus dem Umfeld des Flughafens München lagen 2006 bis 2014 in einem breiten Bereich. Sie überschneiden sich mit dem ländlichen wie auch dem städtischen bayerischen Hintergrundbereich. Die BaP-Ergebnisse vom Flughafen München liegen zwischen 1,7 und 4,5 µg/kg TM und überschneiden sich somit mit dem Wertebereich ländlicher bayerischer Hintergrundmesspunkte.

Die 16PAK-Werte 2005 bis 2014 und die BaP-Werte 1999 bis 2014 aus NRW blieben in diesen Zeiträumen, wie die bayerischen Ergebnisse, auf jeweils gleichbleibenden Niveaus:

Tab. 13: Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Grünkohl

16PAK-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2005-2014			
DBS Bayern hier vorgelegt	städtischer Hintergrund	München (DBS)			1013	84	156								325					325-325			
	städtischer Hintergrund	Augsburg	518		243	68	63	223	170	144				120	118	132	189	167	99	99-223			
	ländlicher Hintergrund	Median HG	378	229	222		100	68	188	151	175			83	74	111	130	245	89	74-245			
Flughafen München (Wäber 2008, TÜV 2014/15)	ländlicher Hintergrund	Referenz RGL								441	231	203	115	202	261	249	132	135	115-441				
	ländlicher Hintergrund	Referenz RNL								302	383	193	132	260	334	282	149	148	132-383				
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %										95. Perzentil 2005-2014										276	95. Perzentil plus 30 %		359
Wirkungsdauermess- programm NRW (LANUV) Grünkohl 100tägig gewaschen *arithmetische Mittelwerte	quellenah Maximum	Bottrop								576	276	115	563	203	377	176	278	451	198	115-576			
	quellenah Minimum	DU Hafen/Düsseld.								133	56	73	42	68	45	125	37	43	38	37-133			
	städtischer Hintergrund	Dortmund								65	64	64	38	54	70	166	49	29	26	26-166			
	ländlicher Hintergrund*	Hilchenbach, Eifel								23	27	27	14	20	37	65	37	31	13	13-65			
BaP-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2005-2014			
	städtischer Hintergrund	München (DBS)			7,0	1,1	3,8								3,9					3,9-3,9			
	städtischer Hintergrund	Augsburg	6,2		0,1	2,3	1,0	10,8	1,2	0,9				7,4	1,2	0,05	2,0	1,7	0,05	0,05-10,8			
hier vorgelegt	ländlicher Hintergrund	Median HG	3,2	1,8	1,8	1,3	0,6	1,3	1,4	1,0				1,2	0,7	0,05	0,7	1,9	0,05	0,05-1,9			
	ländlicher Hintergrund	Referenz RGL								3,3	2,9	1,7	2,9	2,8	4,0	1,90	1,9	2,1	1,7-4				
Flughafen München (Wäber 2008, TÜV 2014/15)	ländlicher Hintergrund	Referenz RNL								3,7	2,7	1,7	2,0	3,3	4,5	2,5	2,5	2,5	1,7-4,5				
	farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %										95. Perzentil 2005-2014										2,6	95. Perzentil plus 30 %	
Wirkungsdauermess- programm NRW (LANUV) Grünkohl 100tägig gewaschen *arithmetische Mittelwerte	quellenah Maximum	Bottrop		4,4	1,8	1,4	3,7	2,0	2,8	3,5	2,2	1,0	3,8	1,5	3,1	1,3	1,9	4,9	2,1	0,98-4,89			
	quellenah Minimum	DU Hafen/Düsseld.		0,44	0,66	0,59	0,83	0,68	0,74	0,83	0,66	0,48	0,28		0,33	0,44	0,17	0,18	0,20	0,17-0,83			
	städtischer Hintergrund	Dortmund		0,37	0,33	0,28	1,18	0,57	0,37	0,35	0,29	0,33	0,29	0,26	0,26	0,39	0,16	0,16	0,19	0,16-0,39			
	ländlicher Hintergrund*	Hilchenbach, Eifel		0,09	0,17		0,68	0,26	0,26	0,20	0,29	0,64	0,11	0,24	0,11	0,15	0,19	0,18	0,18	0,11-0,64			

grau: LANUV-Grünkohl 100 Tage exponiert und vor Analyse gewaschen; kursiver Wert: Einzelwert; Kleinschrift: BaP-Werte kleiner Bestimmungsgrenze als deren halber Wert angegeben

Orientierender Vergleich mit Höchstgehalten

Im Lebensmittelrecht sind für verschiedene verzehrfertige Lebensmittel Höchstgehalte für PAK4 und Benzo[a]pyren festgelegt (VERORDNUNG (EU) NR. 835/2011 und VERORDNUNG (EU) NR. 2015/1933). Spannen für trockene pflanzliche Lebens- und Nahrungsergänzungsmittel gemäß VERORDNUNG (EU) NR. 2015/1933, wie für Bananenchips und getrocknete Kräuter und Gewürze, werden für einen hilfsweise orientierenden Vergleich herangezogen (vgl. Kapitel 2.4.2):

Der orientierende Vergleich mit Höchstgehalten (Tab. 14) zeigt, dass alle Ergebnisse in Bayern seit 1998 mit dem ungewaschenen Bioindikator Grünkohl unterhalb dieser Beurteilungsschwellen liegen:

- Für PAK4 wird der obere Wert der Spanne der Höchstgehalte in trockenen pflanzlichen Lebensmitteln unter Berücksichtigung der Messunsicherheit von 30 Prozent nicht übertroffen.
- Für BaP wird der obere Wert der Spanne der Höchstgehalte unter Berücksichtigung der Messunsicherheit ebenfalls nicht übertroffen.

Tab. 14: Orientierender Vergleich von PAK4 und Benzo[a]pyren in Grünkohl (in µg/kg Trockenmasse) mit Lebensmittel-Höchstgehalten

PAK4 an Messpunkten	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München (DBS)			61		18		35						48				
Augsburg	32		14		12		13	59	19	15		29	17	0	22	22	13
Eining	52	41	33		20		20	31	32	26		25	20		37	35	
Scheyern	28	21	18		18		11	33	26								
Grassau	28		27		10		12	21	21	20		25	22	9	29	43	14
Weibersbrunn	19		13		15		7	19	15	9		11	15	0	9	13	12
Weißensstadt			23														
Bidingen	22		14		10		8	13	10	12		17	11	0		18	9
Kulmbach			33		21		16	23	19	22		30	14		15	35	17
Möhrendorf										20		16	9	0	11	22	9
Höchstgehalte trockener Lebensmittel: 20-50 µg/kg (Bananenchips-Kräuter/Gewürze; Verordnung (EU) 2015/1933)													rot größer oberer Höchstgehalt + 30 %			65	
BaP an Messpunkten	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München (DBS)			7		1,1		3,8						3,9				
Augsburg	6,2		0,1		2,3		1,0	10,8	1,2	0,9		7,4	1,2	0,05	2	1,7	0,05
Eining	5,2	3,6	2,4		1,2		0,7	1,2	1,4	2		0,05	1,0		2,2	2,3	
Scheyern	4,4	1,8	2		1,9		0,6	2,2	1,6								
Grassau	3,2		1,8		1,4		0,5	1,0	1,4	1,6		1,2	0,9	0,05	0,05	2,5	0,05
Weibersbrunn	2,8		1		1,3		0,5	1,4	1,4	0,05		0,8	1,1	0,05	0,67	0,8	0,05
Weißensstadt			2,2														
Bidingen	3		0,1		0,7		0,4	4,6	0,4	0,05		1,3	0,05	0,05		1	0,05
Kulmbach			1,6		0,5		0,7	1,2	0,8	1,0		3,2	0,05		1,0	2,7	0,05
Möhrendorf										5,9		1,1	0,5	0,05	0,7	1,5	0,05
Höchstgehalte trockener Lebensmittel: 2-10 µg/kg (Bananenchips-Kräuter/Gewürze; Verordnung (EU) 2015/1933)													rot größer oberer Höchstgehalt + 30 %			13,0	

3.4 Ergebnisse der PAK-Untersuchungen mit Fichtennadeln

Die PAK-Ergebnisse von Fichtennadeln werden getrennt nach Untersuchungsintervallen ausgewertet, auch um saisonale PAK-Immissionseinflüsse differenzieren zu können (vgl. Tab. 4). Untersucht wurden Fichtennadeln von halbjährigen und einjährigen Trieben vom Herbst bzw. dem darauf folgenden Frühjahr.

Die **Mediane HG** und die Schwelle für Immissionswirkungen für den ländlichen Hintergrundbereich (95. Perzentil 2005–2013) wurden aus den Ergebnissen von elf Fichtenmesspunkten in naturnaher Lage und von den fünf ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (vgl. Tab. 3, Kap. 1.4.2) gebildet.

Aufgrund des unterschiedlichen Expositionszeitraumes und aufgrund anderer spezifischer Anreicherungseigenschaften können die PAK-Gehalte in Fichtennadeln nicht direkt mit denen in Graskulturen (Kapitel 3.2) oder Grünkohl (Kapitel 3.3) verglichen werden.

3.4.1 PAK in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst

Die Abbildung (Abb. 16) stellt die Summengehalte der 16 PAK nach EPA (16PAK) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse (TM) in Fichtennadeln halbjähriger Triebe vom Herbst 2005, 2008, 2010 und 2012 dar.

Die 16PAK-Ergebnisse von Grassau, Weibersbrunn, Andechs, Schnaitsee und Ruppertshütten sind unter Vorbehalt zu sehen, da mehr als die Hälfte der PAK-Einzelverbindungen kleiner Bestimmungsgrenze liegen und als deren halber Wert in die Summenwerte eingingen.

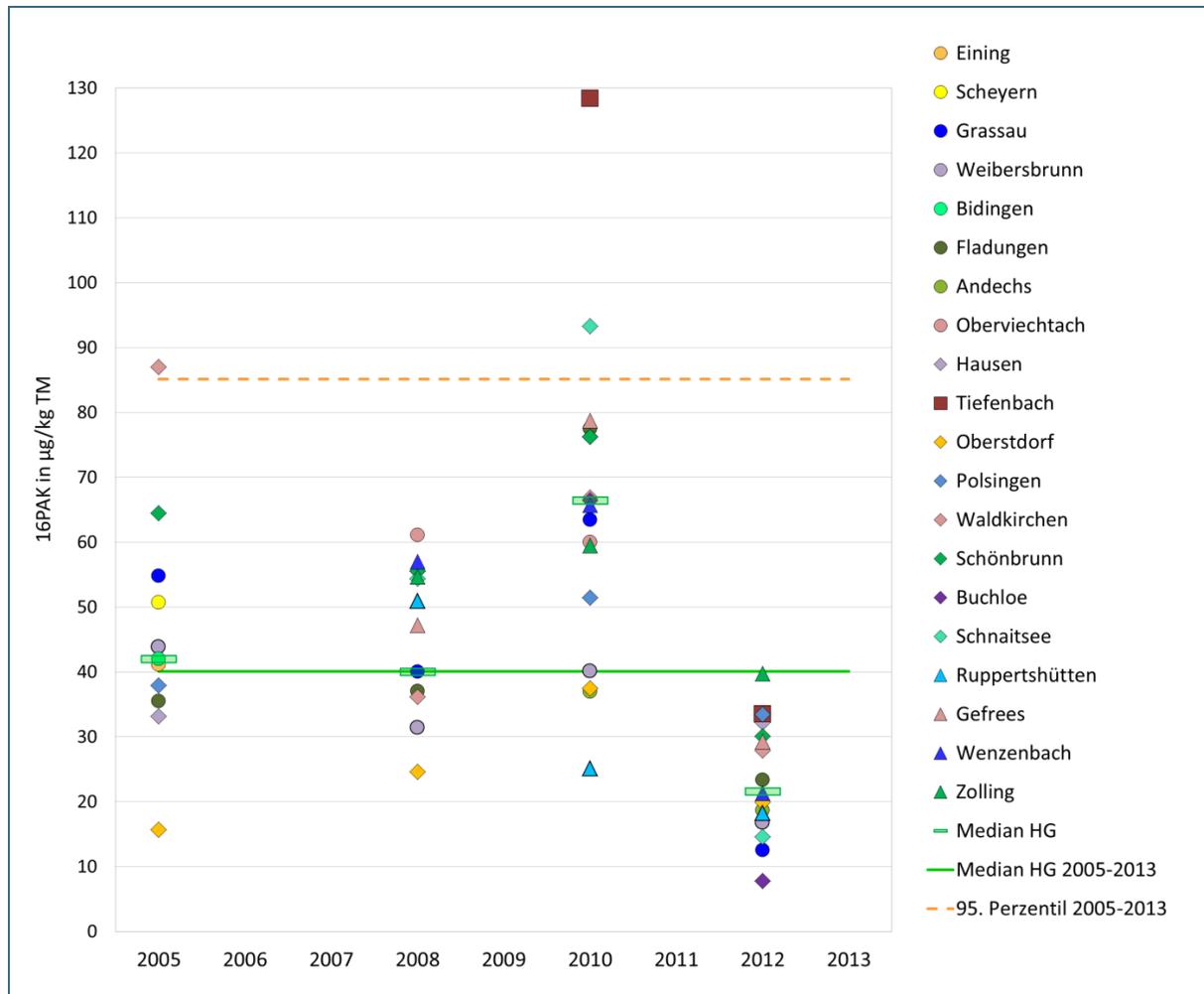


Abb. 16: 16PAK in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2012 (Dreiecke: siedlungsnah Lage)

Zeitliche Betrachtung

Die jährlichen Mediane HG liegen zwischen $22 \mu\text{g}/\text{kg}$ TM im Jahr 2012 und $66 \mu\text{g}/\text{kg}$ TM im Jahr 2010 (vgl. Abb. 16).

Die Einzelwerte schwanken über die Jahre uneinheitlich. Die Schwankungsbreite ist 2012 am geringsten.

Ländlicher Hintergrundbereich 2005–2013

- Der Median HG 2005–2013 der PAK-Belastung im ländlichen bayerischen Hintergrund beträgt $40 \mu\text{g}/\text{kg}$ TM und
- Die Schwelle für Immissionswirkungen (95. Perzentil 2005–2013) beträgt $85 \mu\text{g}/\text{kg}$ TM.

Belastungsabstufung 2005–2013

Die 16PAK-Ergebnisse an ländlichen Hintergrundmesspunkten liegen meist unterhalb der Schwelle für Immissionswirkungen (95. Perzentil). Diese Schwelle wird nur an den Messpunkten Waldkirchen im Jahr 2005 und Schnaitsee im Jahr 2010 mit 87 µg/kg TM bzw. 93 µg/kg TM knapp und im Jahr 2010 am Messpunkt Tiefenbach mit 128 µg/kg TM um mehr als 30 Prozent überschritten. Das Ergebnis von Oberstdorf fällt mit 16 µg/kg TM als besonders niedriger Wert der Herbstmessungen 2005 auf.

An den vier siedlungsnahen Fichtenmesspunkten (dreieckige Symbole in Abb. 16) liegen die 16PAK zwischen knapp 20 µg/kg TM im Jahr 2012 und 80 µg/kg TM im Jahr 2010 und damit innerhalb der Gesamtstreuung und unterhalb des 95. Perzentils.

In den drei Einzelfällen von Schwellenüberschreitungen können besondere Immissionsituationen wie zum Beispiel witterungsbedingte Verdriftungen aus industriellen oder anderen Quellen in der weiteren Umgebung als Ursache angenommen werden. Im 16PAK-Summenwert 2010 von Tiefenbach sind erhöhte PAK-Einzelverbindungen enthalten, die rechnerisch als Ausreißer erkannt wurden und den erhöhten Summenwert bedingten (im Anhang 8.4).

Vergleich von 12PAK, PAK4 und BaP mit den 16PAK-Ergebnissen (Daten siehe Anhang 8.3.1)

Bei Betrachtung der Summen der schwerer flüchtigen 12 PAK nach EPA, PAK4 und Benzo[a]pyren bestätigen sich im Wesentlichen die für 16PAK getroffenen Aussagen.

Das mit 67 µg/kg TM errechnete 95. Perzentil für 12PAK wurde 2010 am Messpunkt Fladungen knapp überschritten und – wie schon für PAK16 identifiziert – an den Messpunkten Schnaitsee knapp und Tiefenbach um mehr als 30 Prozent.

Die vereinzelt Überschreitungen der jeweiligen Schwelle für Immissionswirkungen fallen bei PAK4 und BaP deutlicher aus als bei 16PAK und 12PAK:

- Das 95. Perzentil für PAK4 (12 µg/kg TM) wurde 2010 an den ländlichen Hintergrundmesspunkten Tiefenbach mit 44 µg/kg TM und Fladungen mit 22 µg/kg TM sowie am siedlungsnahen Messpunkt Gefrees mit 18 µg/kg TM jeweils um mehr als 30 Prozent überschritten. Es wurde zudem 2010 an den ländlichen Hintergrundmesspunkten Waldkirchen mit 13 µg/kg TM und Schnaitsee mit 14 µg/kg TM sowie 2008 und 2010 am siedlungsnahen Messpunkt Wenzenbach mit jeweils 13 µg/kg TM knapp überschritten.
- Das 95. Perzentil für BaP (1,1 µg/kg TM) wurde von den Ergebnissen 2010 von Tiefenbach mit 6,8 µg/kg TM, von Fladungen mit 3,0 µg/kg TM und von Gefrees mit 2,0 µg/kg TM überschritten, außerdem vom Ergebnis 2005 von Fladungen mit 1,5 µg/kg TM – jeweils um mehr als 30 Prozent. Knappe Überschreitungen traten 2008 und 2010 an den ländlichen Hintergrundmesspunkten Schnaitsee und Schönbrunn jeweils mit 1,1 µg/kg TM auf.

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Für den Vergleich dienen die Ergebnisse des Abschlussberichts zum POPALP-Projekt (http://www.lfu.bayern.de/luft/schadstoffe_luft/projekte/index.htm#popalp, Stand 14.02.2017) und darin genannte Ergebnisse des vorangegangenen Projekts MONARPOP (KIRCHNER ET AL. 2011) – vorbehaltlich Abweichungen in der Verfahrensdurchführung. Die dafür geeigneten ländlichen Hintergrundmesspunkte befinden sich im geschlossenen Waldbestand im Nationalpark Berchtesgaden (BG) in Hanglagen auf 800 Meter Höhe (BG1) und 970 Meter Höhe (BG2). Die 16PAK-Ergebnisse dort sind auf Frischmasse bezogen. Sie sind hier mit dem Faktor 1 zu 0,44 auf Trockenmasse umgerechnet – entsprechend dem vom LfU-Labor angegebenen, durchschnittlichen Wassergehalt von 56 Prozent in Fichtennadelproben. In der Tabelle (Tab. 15) ist der LfU-Fichtenmesspunkt Oberstdorf gesondert von

den ländlichen Hintergrundmesspunkten dargestellt, da er hinsichtlich seiner Lage am besten mit der von BG1 und BG2 vergleichbar ist.

Tab. 15: Vergleich von 16PAK und Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) in Fichtennadeln vom Herbst

16PAK-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte (MP)	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2004-2013
Fichten im Freiland oder Bestandsrand Bayern hier vorgelegt	siedlungsnaher Hintergrund	Spanne (4 MP)					47-57		25-79		18-40		18-79
	ländlicher Hintergrund	Median HG		42			40		66		22		22-66
	ländlicher Hintergrund	Oberstdorf		16			25		37		20		16-37
Bestandsfichten Nat.park BGL (Kirchner te al. 2011)	ländlicher Hintergrund	BG1 (Hang Nord)	15	16			8	8					8-16
	ländlicher Hintergrund	BG2 (Hang, Südwest)	15	16			8	6					6-16
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %			95. Perzentil 2005-2013				85	95. Perzentil plus 30 %			111		
BaP-Ergebnisse	Belastungsklasse	Messpunkte (MP)	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2004-2013
Fichten im Freiland oder Bestandsrand Bayern hier vorgelegt	siedlungsnaher Hintergrund	Spanne (4 MP)					0,4-0,9		0,2-2,0		0,05		0,05-2,0
	ländlicher Hintergrund	Median HG		0,37			0,63		0,65		0,05		0,05-0,65
	ländlicher Hintergrund	Oberstdorf		0,05			0,20		0,18		0,05		0,05-0,2
Bestandsfichten Nat.park BGL (Kirchner te al. 2011)	ländlicher Hintergrund	BG1 (Hang Nord)	0,57	0,18			0,18	0,17					0,17-0,57
	ländlicher Hintergrund	BG2 (Hang, Südwest)	0,52	0,16			0,20	0,14					0,14-0,52
farbig unterlegte Werte: größer 95. Perzentil bzw. größer 95. Perzentil plus 30 %			95. Perzentil 2005-2013				1,1	95. Perzentil plus 30 %			1,4		

Die 16PAK-Werte im Nationalpark Berchtesgaden vom Herbst 2004, 2005, 2008 und 2009 reichen mit 6 bis 16 µg/kg TM an den Wertebereich von Oberstdorf (16 bis 37 µg/kg TM) heran und lagen niedriger als die Mediane der bayernweiten ländlichen Hintergrundmesspunkte. Hinsichtlich BaP überschneiden sich die Bereiche: 0,14 bis 0,57 µg/kg TM an BG1 und BG2 im Bestand gegenüber <0,1 bis 0,65 µg/kg TM an ländlichen Hintergrundmesspunkten in Bayern.

3.4.2 PAK in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr

Die Abbildung (Abb. 17) stellt die Summengehalte der 16 PAK nach EPA in µg/kg Trockenmasse (TM) in Fichtennadeln etwa einjähriger, im Frühjahr beprobter Triebe dar.

Die Ergebnisse im Jahr 2013 von Oberstdorf mit 15 µg/kg TM und von Weibersbrunn mit 59 µg/kg TM sind unter Vorbehalt zu sehen, da mehr als die Hälfte der PAK-Einzelverbindungen kleiner Bestimmungsgrenze liegen und als deren halber Wert in die Summenwerte eingingen.



Abb. 17: 16PAK in Fichtennadeln von einjährigen Trieben vom Frühjahr 2006 bis 2013 (Dreiecke: siedlungsnah Lage)

Zeitliche Betrachtung

Die Mediane HG liegen im schmalen Bereich von 67 bis 84 $\mu\text{g/kg TM}$. Die 16PAK Einzelwerte schwanken über die Jahre uneinheitlich.

Die Schwankungsbreite der Ergebnisse ist 2011 und, noch deutlicher, 2013 – bedingt durch die Werte von Oberstdorf und Andechs sowie Tiefenbach – höher als in den Jahren zuvor.

Die Frühjahrswerte der siedlungsnahen Messpunkte Ruppertshütten, Gefrees, Wenzenbach und Zolling liegen im Gegensatz zu den Herbstwerten (vor Hausbrandeinfluss) alle über den jeweiligen Jahresmedianen und dem Median HG 2005-2013.

Ländlicher Hintergrundbereich 2005–2013

- Der Median HG 2005–2013 beträgt 73 $\mu\text{g/kg TM}$ und
- die Schwelle für Immissionswirkungen (95. Perzentil 2005–2013) beträgt 110 $\mu\text{g/kg TM}$.

Belastungsabstufung 2005–2013

Die 16PAK-Ergebnisse von ländlichen Hintergrundmesspunkten übertreffen nur in zwei Fällen die Schwelle für Immissionswirkungen: Tiefenbach im Jahr 2011 mit 114 µg/kg TM knapp und 2013 mit 164 µg/kg TM um mehr als 30 Prozent. Auch in halbjährigen Fichtennadeln (Herbstbeprobung) von Tiefenbach wurde das 95. Perzentil bei einem von zwei Messwerten überschritten (vgl. Kapitel 3.4.1). Somit ist dort eine Immissionsbeeinflussung nicht auszuschließen.

In den als immissionsbedingt identifizierten 16PAK-Summenwerten von Tiefenbach sind erhöhte PAK-Einzelverbindungen enthalten, die rechnerisch als Ausreißer erkannt wurden (im Anhang 8.4).

Auffällig niedrige 16PAK-Gehalte wurden an den ländlichen Hintergrundmesspunkten Oberstdorf, Andechs und Weibersbrunn gemessen.

Die 16PAK-Ergebnisse aus dem siedlungsnahen Hintergrund liegen im ländlichen Hintergrundbereich. Die einzige Ausnahme davon ist die knappe Überschreitung der Schwelle für Immissionswirkungen im Jahr 2013 am Messpunkt Zolling mit 117 µg/kg TM. In diesem Fall kann ein in dieser Höhe besonderer Immissionseinfluss angenommen werden, beispielsweise aus Verbrennungsprozessen zu Heizzwecken.

Vergleich von 12PAK, PAK4 und BaP mit den 16PAK-Ergebnissen (Daten siehe Anhang 8.3.2)

Die Gehalte der Summen der schwerer flüchtigen 12 PAK nach EPA und von PAK4 bestätigen die für 16PAK getroffenen Aussagen.

Die Benzo[a]pyren -Ergebnisse fallen etwas anders aus: Das 95. Perzentil von 2,0 µg/kg TM wird im Jahr 2011 bei Tiefenbach mit 3,7 µg/kg TM und bei Fladungen mit 3,3 µg/kg TM um mehr als 30 Prozent überschritten, im Jahr 2013 hingegen nicht.

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Von den ländlichen Hintergrundmesspunkten BG1 und BG2 aus dem Waldbestand im Nationalpark Berchtesgaden liegen Vergleichswerte aus dem Jahr 2009 vor (KIRCHNER ET AL. 2011):

- von BG1 für 16PAK 9,3 µg/kg TM und für BaP 0,27 µg/kg TM,
- von BG2 für 16PAK 6,8 µg/kg TM und für BaP 0,16 µg/kg TM.

Die 16PAK-Frühjahrswerte sind niedriger als die von Oberstdorf und anderen ländlichen Hintergrundmesspunkten in Bayern. Für BaP überschneiden sich die Bereiche. Beide Ergebnisse bestätigen weitgehend die Aussagen für Fichtennadeln halbjähriger Triebe vom Herbst (Tab. 15 in Kapitel 3.4.1).

Erklärungen für den Unterschied hinsichtlich 16PAK könnten in der Lage der Fichten liegen:

- Die an BG1 und BG2 im Bestand beprobten Fichten könnten eher von Luftschadstoffeinträgen in die Umwelt abgeschirmt sein, als die frei oder am Rand von Beständen stehenden Fichten im Messnetz des LfU.
- Zudem berichten KIRCHNER ET AL. (2011) entlang des Höhenprofils „in der Regel eine Abnahme der Summe der PAH mit Entfernung vom Talbereich bis in mittlere Höhen [Anmerkung: entspricht Hanglage von BG1 und BG2]; darüber findet wieder eine leichte Zunahme statt“, und vermuten „höhere Konzentrationen unten sind möglicherweise auf Emissionen im Tal zurückzuführen, während das sekundäre Maximum in der Höhe auf Ferntransporte und einen verminderten Abbau auf Grund der tiefen Temperaturen erklärt werden kann“.

KIRCHNER ET AL. (2011) nehmen in ihrer Untersuchung Bezug zu PAK-Summenwerten in einjährigen Fichtennadeln aus dem Bayerischen Wald und aus dem Böhmerwald, die mit umgerechnet rund 20

bis 80 µg/kg TM höher als BG1 und BG2 lagen – und sich mit den hier vorgelegten Ergebnissen überschneiden (Abb. 17).

3.4.3 Saisonale Unterschiede von PAK in Fichtennadeln

Um den Unterschied zwischen halbjährigen, von Mai bis Oktober (Beginn der Heizperiode) exponierten Fichtennadeln, und einjährigen, während der Heizperiode bis April des Folgejahres exponierten Fichtennadeln quantitativ zu bestimmen und weiterhin etwaige Unterschiede zwischen Messpunkten erkennen zu können, wurden Quotienten (Verhältniszahlen) der 16PAK-Werte gebildet: FNA-Frühjahr / FNA-Herbst. Dabei sei darauf hingewiesen, dass von einer linear zunehmenden Anreicherung über längere Zeiträume nicht ausgegangen werden kann (KÖHLER UND PEICHL 2009).

Diese Quotienten sind pro Jahr und Messpunkt dargestellt (Abb. 18).

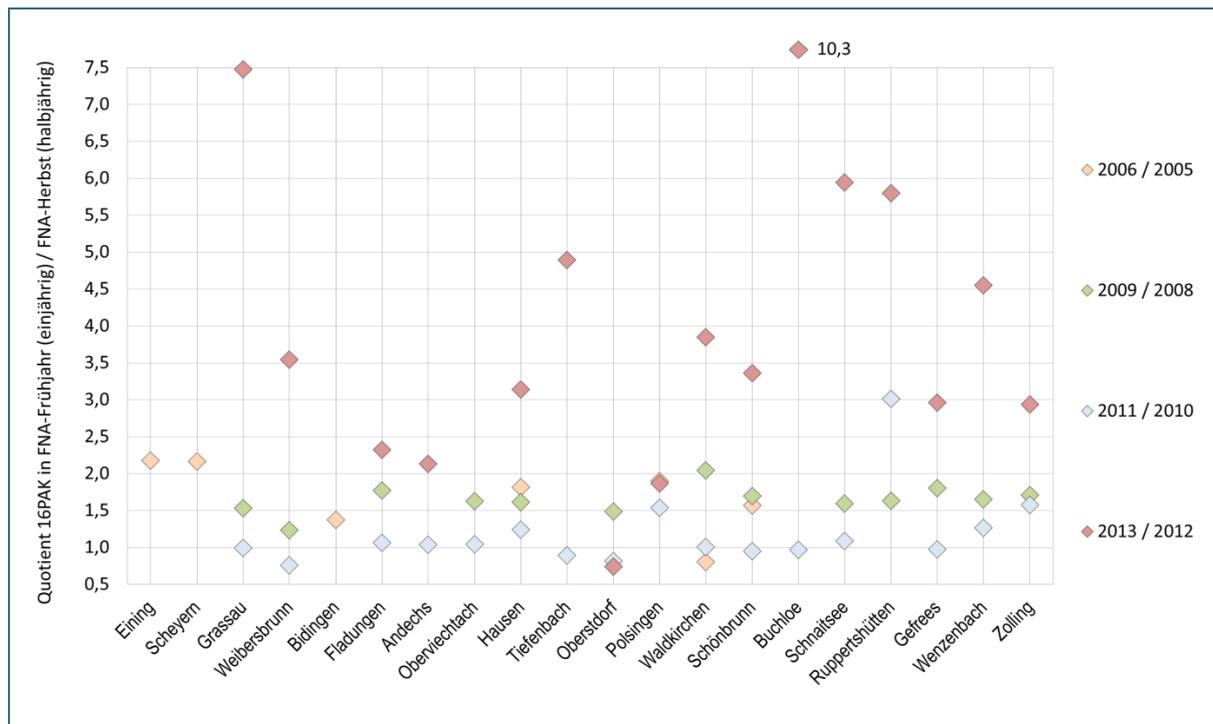


Abb. 18: Quotienten der 16PAK in Fichtennadeln im Frühjahr und Vorjahres-Herbst – Messpunktvergleich

Die Quotienten liegen in der Mehrzahl über 1 und erreichen Maximalwerte bis 10. Die PAK-Gehalte im Frühjahr sind also zumeist höher als im vorangegangenen Herbst.

Die Quotienten für den Abschnitt 2013/2012 weichen bei vornehmlich hohen Quotienten erheblich voneinander ab. Sie folgen damit der Schwankungsbreite der 16PAK-Werte vom Frühjahr 2013 bei vergleichsweise niedrigen, in einem engen Streubereich liegenden Werten vom Herbst 2012 (teilweise aus mehrheitlich unter der analytischen Bestimmungsgrenze liegenden PAK-Einzelverbindungen aufsummiert).

Wie für die saisonale Betrachtung von PAK in Graskulturen (Kapitel 3.2.4), wird auch für Fichtennadeln deutlich, dass am selben Messpunkt hohe und niedrige Quotienten auftreten und die Wertebereiche (Schwankungsbreiten) sich zwischen den Messpunkten überschneiden (in Abb. 18). Eine standorttypische Erhöhung für bestimmte Messpunkte kann nicht abgeleitet werden, was wegen der Einflüsse unterschiedlicher Witterungsverhältnisse – Windrichtung, Windstärke, Temperaturen im Winterhalbjahr, Niederschläge etc. – auf Heizintensität und Emissionsverteilung von Jahr zu Jahr auch nicht zu erwarten ist.

Ländlicher Hintergrundbereich 2005–2013

Die Tabelle (Tab. 16) vergleicht die durchschnittlichen Belastungen und die Schwellen für den ländlichen Hintergrundbereich für die halbjährigen Fichtennadeln vom Herbst mit denen von einjährigen Fichtennadeln vom Frühjahr.

16PAK Untersuchungsintervall	Median HG 2005–2013	95. Perzentil 2005–2013
halbjährig (FNA-Herbst)	40	85
einjährig (FNA-Frühjahr)	73	110

Tab. 16: Vergleich der Mediane HG 2005–2013 und 95. Perzentile 2005–2013 für 16PAK in Fichtennadeln (in µg/kg Trockenmasse)

Der Median HG 2005–2013 für einjährige Fichtennadeln vom Frühjahr ist rund doppelt so hoch wie der für halbjährige Fichtennadeln vom Herbst und das 95. Perzentil 2005–2013 vom Frühjahr ist rund 30 Prozent höher als das vom Herbst.

Vergleich von 12PAK, PAK4 und BaP mit den 16PAK-Ergebnissen

Die Gehalte der schwerer flüchtigen 12 PAK und PAK4 bestätigen die getroffenen Aussagen. Für Benz[a]pyren entfällt die Betrachtung, da zu viele BaP-Werte kleiner Bestimmungsgrenze liegen (Daten siehe Anhang 8.3.1 und 8.3.2).

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Die PAK-Werte in Fichtennadeln einjähriger Triebe vom Frühjahr sind mehrheitlich höher als in Fichtennadeln halbjähriger Triebe vom Herbst davor. Frühere Untersuchungen des LfU haben für Dioxine und Furane in Fichtennadeln ebenfalls diese Tendenz gezeigt (KÖHLER UND PEICHL 2009). Mit Werten von mehrjährigen Fichtentrieben konnte gezeigt werden, dass dies weniger ein Effekt der Expositionsdauer ist, sondern auf saisonale Immissionseinflüsse zurückgeht.

4 Übergreifende Bewertung und Ausblick

4.1 PAK-Immissionswirkungsmessungen 1998 bis 2014

Die Langzeituntersuchungen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe haben gezeigt, dass sich die PAK-Gehalte in Graskulturen, Grünkohl und Fichtennadeln 1998 bis 2014 im ländlichen Hintergrund Bayerns innerhalb einer für Hintergrundmessungen typischen Schwankungsbreite überwiegend auf niedrigem Niveau bewegen (vgl. Abb. 19). Signifikante Abnahmen der jährlichen Mediane der 16 PAK Summen bei Graskulturen und Grünkohl konnten für die unterschiedlichen Untersuchungsintervalle aufgezeigt werden. Sie sind vor allem auf höhere Werte in den früheren Untersuchungsintervallen zurückzuführen.

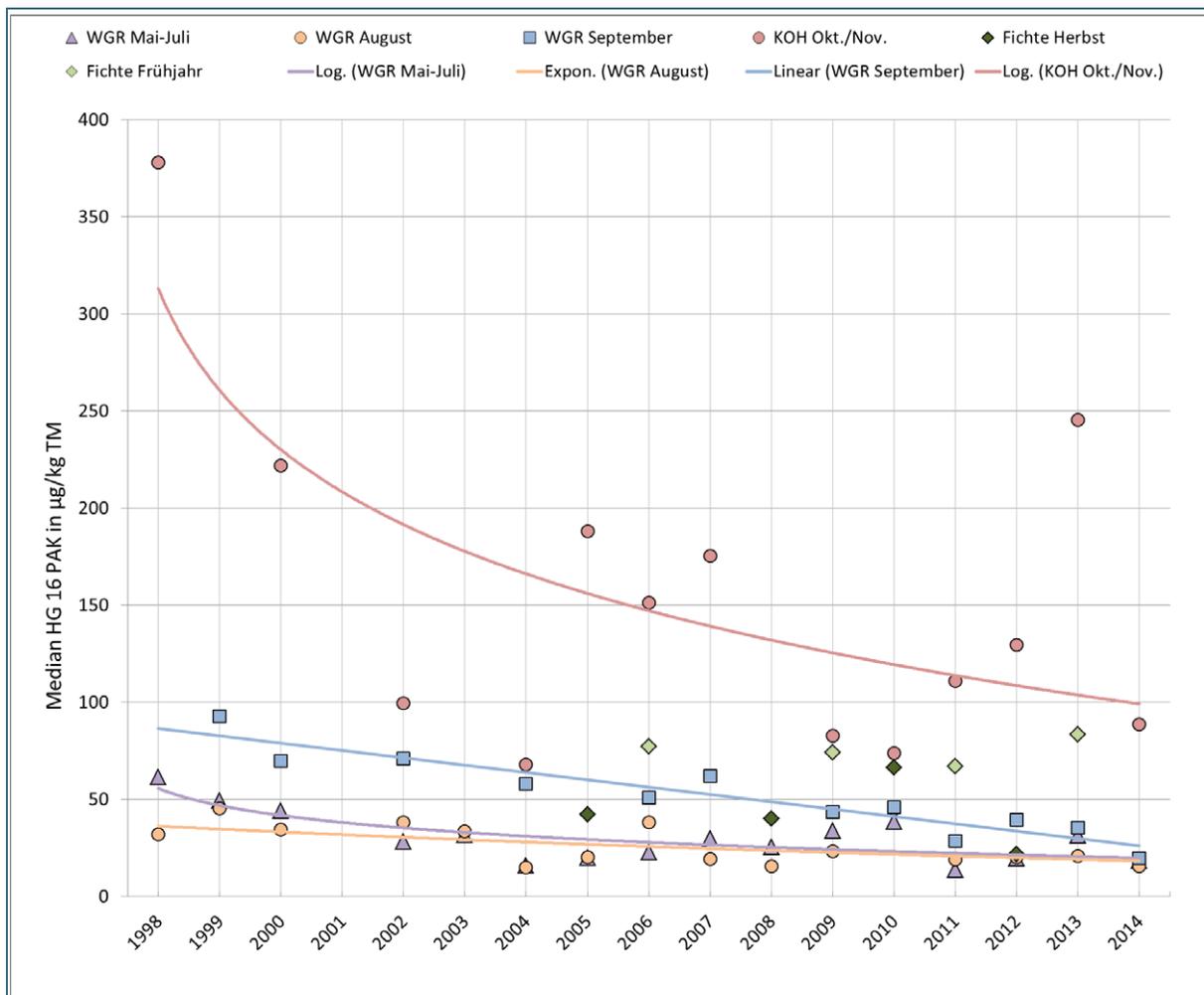


Abb. 19: Jährliche Mediane HG der 16PAK der verschiedenen Bioindikatoren (WGR – Standardisierte Graskultur, KOH – Grünkohl, Fichtennadeln) und Untersuchungsintervalle mit signifikanten Trendfunktionen

Das Umweltbundesamt bilanzierte die Entwicklung der PAK-Emissionen für den Zeitraum 1998 bis 2014 (UBA 2016a):

- Die UBA-Emissionswerte werden aus Statistikdaten und Einzelmessungen flächenhaft für ganz Deutschland hochgerechnet. Im Gegensatz dazu stellen die bayerischen Ergebnisse die Messung der Immissionswirkungen an mehreren repräsentativen Standorten dar.

- Die UBA-Werte prognostizieren die Emissionen in Deutschland im jeweiligen Gesamtjahr, während die gemessenen Immissionswirkungen die Situation an den bayerischen Standorten bezüglich der beschriebenen Zeitintervalle wiedergeben.

Nach UBA 2016a liegen die PAK-Emissionen in Deutschland (Abb. 20) im Zeitraum 1998 bis 2014 im Mittel bei 164 Tonnen, mit Minimalwerten von 146 Tonnen 2005 und 2007 bis maximal 208 Tonnen 2010.

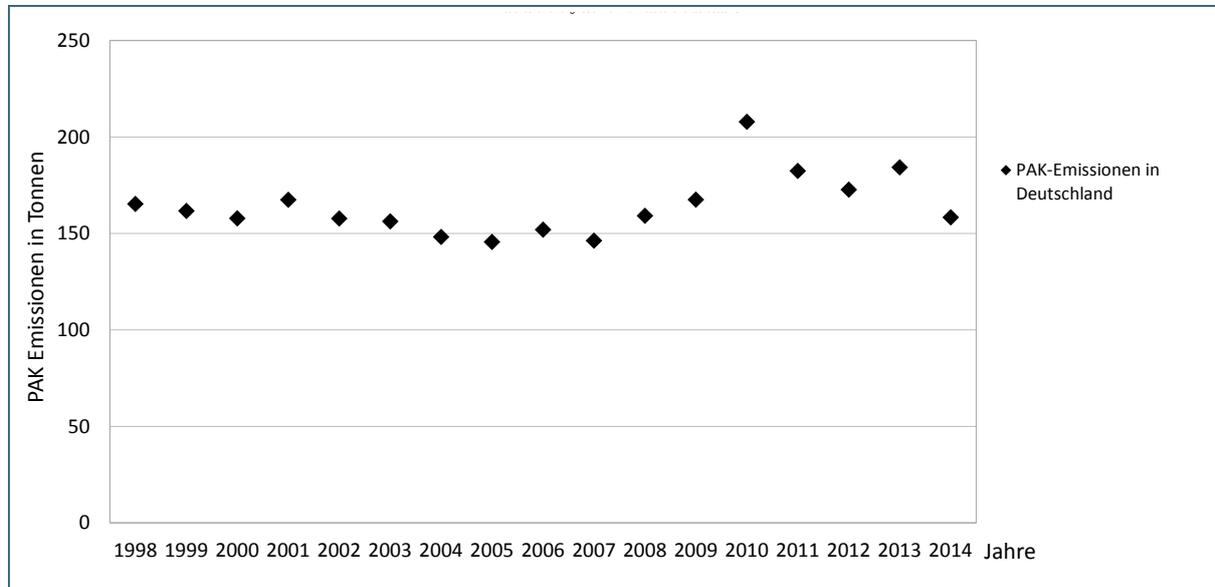


Abb. 20: PAK-Emissionsdaten für Deutschland 1998 bis 2014 (Quelle UBA 2016a)

4.2 PAK-Hintergrund und Beurteilungsmaßstäbe für aktuelle Immissionswirkungsforschungen

Fichten gelten als Vertreter der natürlichen Vegetation, Graskulturen als Vertreter von Tierfuttermitteln und Grünkohl als Vertreter von Lebensmitteln des Menschen.

Mit den umfangreichen langen Datenreihen konnten verfahrensspezifische Schwellen ermittelt werden, die für den 10-Jahreszeitraum 2005 bis 2014 den Hintergrundbereich abseits spezifischer Quellen von immissionsbedingten PAK-Werten unterscheiden lassen. Die **Mediane HG 2005–2014** werden als Maß für die durchschnittlichen ländlichen Hintergrundbelastungen herangezogen und die **95. Perzentile 2005–2014** als Schwellen, oberhalb deren Immissionseinflüsse identifiziert werden (Tab. 17). Um typischerweise saisonal auftretende Immissionssituationen zu erkennen, wurden die Messergebnisse nicht nur getrennt nach Bioindikator, sondern auch getrennt für die jeweiligen Expositionszeiträume (Untersuchungsintervalle) ausgewertet.

Das Landesamt für Umwelt, Natur und Verbraucherschutz in Nordrhein-Westfalen (LANUV) geht einen vergleichbaren Weg und stellt derartige Schwellen für den maximalen Hintergrundbereich zur Bewertung von Gras- und Grünkohl-Biomonitoring für emittentenbezogene Untersuchungen zur Verfügung (HOMBRECHER ET AL. 2015). Das LANUV konnte zeigen, dass das 95. Perzentil der Hintergrundbelastung – als robuste und vergleichsweise einfach zu berechnende Alternative – gut mit dem bisher angewendeten „Orientierungswert für den maximalen Hintergrundgehalt“ (OmH gemäß VDI 3857/2) vergleichbar ist.

Für NRW wurde für Benzo[a]pyren ein Median 2004–2011 und ein 95. Perzentil 2004–2011 für Graskulturen vorgelegt, allerdings aus dem ländlichen inklusive dem städtischen Hintergrund und ohne

saisonale Differenzierung (auf Basis von Mischproben von Mai bis September). Der Vergleich der nachfolgend dargestellten Hintergrund- und Schwellenwerten für Bayern (Tab. 17) und für Nordrhein-Westfalen (Tab. 18) zeigt:

- Die bayerischen Mediane HG 2005–2014 für BaP für Graskulturen von Mai bis Juli, vom August und auch für die vom September liegen niedriger als der Median 2004–2011 aus NRW.
- Das bayerische 95. Perzentil 2005–2014 für BaP für August ist niedriger und die für Mai bis Juli sowie für September sind mit dem 95. Perzentil 2004–2011 aus NRW vergleichbar.

Aus den PAK-Langzeituntersuchungen mit Biomonitoring in Bayern wurden aktuelle Hintergrundwerte und Beurteilungsmaßstäbe für die Summen der 16 PAK nach EPA (16PAK), die 12 schwerer flüchtigen PAK (12PAK) und den Leitparametern nach Lebensmittelrecht PAK4 aus Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen und Benzo[a]pyren sowie für BaP separat abgeleitet. Sie stehen nun für die standardisierten Verfahrensanwendungen von Graskultur (VDI 3957/2), Grünkohlexposition (VDI 3957/3) und Fichtennadel-Probenahme (VDI 3957/11) zur Verfügung – getrennt für unterschiedliche Untersuchungsintervalle und deren saisonal typische Belastungssituationen (Tab. 17).

Tab. 17: Durchschnittlicher ländlicher Hintergrund (Mediane HG) und 95. Perzentile als Schwellen für den ländlichen Hintergrundbereich für PAK (in µg/kg Trockenmasse) für Bayern 2005 bis 2014

Bioindikator	Beurteilungswert	16PAK	12PAK	PAK4	Benzo[a]pyren
Graskultur Mai bis Juli (WGR1-3)	Median HG 2005–2014	23	17	3,9	0,30
	95. Perzentil 2005-2014	44	36	8,6	1,7
Graskultur August (WGR4)	Median HG 2005–2014	21	15	3,8	0,27
	95. Perzentil 2005-2014	44	29	8,1	0,8
Graskultur September (WGR5)	Median HG 2005–2014	43	35	6,7	0,48
	95. Perzentil 2005-2014	107	87	16	2,1
Grünkohl Okt. bis Nov. (KOH)	Median HG 2005–2014	134	111	18	0,96
	95. Perzentil 2005-2014	276	252	35	2,6
Fichtennadeln halbjährig (FNA-Herbst)	Median HG 2005–2013	40	30	5,9	0,39
	95. Perzentil 2005-2013	85	67	12,5	1,1
Fichtennadeln einjährig (FNA-Frühjahr)	Median HG 2005–2013	73	61	10,4	0,41
	95. Perzentil 2005-2013	110	95	26	2,0

Bioindikator	Beurteilungswert NRW	Benzo[a]pyren
Graskultur Mai bis Sept. (WGR1-5 Mischprobe)	Median 2004-2011	0,95
	95. Perzentil 2004-2011	1,8
OmH berechnet gem. VDI 3857/2	OmH 2004-2011	2,1

Tab. 18: Durchschnittlicher Hintergrund (Median), 95. Perzentil und Orientierungswert für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH) für Benzo[a]pyren (in µg/kg Trockenmasse) für Nordrhein-Westfalen (HOMBRECHER ET AL. 2015)

Immissionsbeeinflusste Ergebnisse, die das 95. Perzentil 2005–2014 zu 30 Prozent und mehr – somit unter Berücksichtigung der Messunsicherheit – überschreiten, sind weiter zu differenzieren:

- Von einer standorttypischen Belastung ist auszugehen, wenn diese Immissionswirkungen an einem Messpunkt gehäuft auftreten.
- Auf saisonale oder zeitweise Quellen weisen sie hin, wenn sie in bestimmten Intervallen wiederholt auftreten.
- Treten immissionsbeeinflusste Ergebnisse hingegen einmalig oder vereinzelt auf, ist dies möglicherweise auf Einzelereignisse zurückzuführen, deren Ursachen kaum zu ermitteln sind.

4.3 Immissionsbedingte PAK-Anreicherungen und PAK-Quellen

Immissionseinflüsse können zum einen unabhängig von der messpunktspezifischen Immissionssituation überregional wirken. Zum Beispiel zeigten PAK-Immissionsmessungen im Nationalpark Berchtesgaden „einen großen Unterschied zwischen Sommer und Winter“ (KIRCHNER ET AL. 2011), welcher auf die hohe PAK-Winteremission durch Hausbrand in der gesamten Region zurückgeführt werden könnte. Zum anderen können Immissionseinflüsse aufgrund von Quellen im Nahbereich für einen Standort spezifisch sein.

Einschränkend für quellenferne Hintergrundmesspunkte gilt jedoch, dass ein direkter Emittenten-Nachweis für einzelne PAK nicht geführt werden kann, denn PAK-Immissionen:

- stammen aus einer Vielzahl an Quellen,
- unterliegen beim Transport durch die Luft unterschiedlichen Witterungseinflüssen,
- werden unterschiedlich weit transportiert, dabei durchmischt und teilweise umgewandelt,
- werden gasförmig und als Partikel während mehrerer Wochen von den Pflanzen akkumuliert
- und bei Regen teilweise abgewaschen.

4.3.1 Saisonale PAK-Anreicherungen

Der Vergleich von Graskulturergebnissen vom August mit denen vom September ermöglichte es, saisonale Unterschiede zu identifizieren (vgl. Kapitel 3.2.4). Die durchschnittliche ländliche Hintergrundbelastung im September im betrachteten Zeitraum 2005 bis 2014 betrug 43 µg/kg TM für 16PAK (Tab. 17: Median HG 2005–2015). Sie liegt damit auf Höhe des 95. Perzentils vom Vormonat, somit auf Höhe der Schwelle, die für das Untersuchungsintervall August immissionsbedingte PAK-Belastungen vom Hintergrund abgrenzt. Die mehrheitlich höheren PAK-Anreicherungen an allen Messpunkten im September weisen auf die einsetzende Heiztätigkeit als maßgebliche Ursache hin.

Ebenfalls verglichen wurden PAK-Gehalte halbjähriger Fichtennadeln, die von Mai bis Oktober, also vom Austrieb bis zum Beginn der Heizperiode Luftschadstoffe anreichern konnten, mit einjährigen Fichtennadeln, die im April des Folgejahres beprobt wurden. Einjährige und damit während der gesamten Heizperiode exponierte Fichtennadeln zeigten ebenfalls an allen Messpunkten mehrheitlich höhere PAK-Gehalte als die halbjährigen (vgl. Kapitel 3.4.3). Dies kann nicht allein der längeren Expositionsdauer zugeschrieben werden, sondern auch den höheren Immissionen während der Heizperiode (KÖHLER UND PEICHL 2009, KIRCHNER ET AL. 2011).

Die Erhöhungen gegenüber dem jeweils vorangegangenen Untersuchungsintervall liegen bei Graskulturen und bei Fichtennadeln in vergleichbaren Bereichen von 1 bis rund 10-fach – über alle Messpunkte hinweg (1: keine Erhöhung, Messwert gleich dem des vorangegangenen Untersuchungsintervalls). Diese Ergebnisse korrespondieren mit anderen, saisonal differenzierenden Biomonitoring-Untersuchungen (vgl. Kapitel 3.2.4).

Grundsätzlich können die Ergebnisse verschiedener Indikatorarten wegen unterschiedlicher Anreicherungseigenschaften nicht direkt miteinander verglichen werden. Es fällt jedoch besonders auf, dass die Hintergrundmediane aus den Oktober/November-Expositionen des Grünkohls, der Schadstoffe nicht so gut anreichert wie die Graskultur (mündl. Mitteilung LfU), insgesamt am höchsten ausfallen (vgl. Abb. 19, Kap. 4.1), was daran liegen dürfte, dass seine achtwöchige Expositionszeit im Gegensatz zu den anderen Methoden einen ausschließlich hausbrandintensiven Zeitraum abdeckt (vgl. Kap. 4.3.1).

4.3.2 Unterscheidung von Messpunkten und PAK-Quellen

In Einzelfällen überschritten Messwerte der quellenfernen Hintergrundmesspunkte das aus ihnen abgeleitete 95. Perzentil und sind als immissionsbeeinflusst zu werten. Das Auftreten solcher Einzelfälle ist normal und wurde auch vom LANUV für Graskulturen und Grünkohl in Nordrhein-Westfalen dokumentiert (HOMBRECHER ET AL. 2015).

Nur in wenigen Fällen wurden im betrachteten Zeitraum immissionsbeeinflusste Ergebnisse, die das 95. Perzentil 2005–2014 (bzw. 2005–2013 für Fichtennadeln) zu mehr als 30 Prozent überschreiten, an bestimmten Messpunkten gehäuft beobachtet. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 19) für 16PAK, 12PAK, PAK4 und Benzo[a]pyren (BaP) zusammengefasst.

- Die meisten Überschreitungen des jeweiligen 95. Perzentils traten im städtischen Hintergrund an der Dauerbeobachtungsstationen (DBS) München auf (in 28 von 52 Fällen) und am naturnahen Fichtenmesspunkt Tiefenbach (in 8 von 16 Fällen). Hier ist von standorttypischen Belastungen auszugehen, die auf die Wirkung von PAK-Quellen im Nahbereich hinweisen.
- Vereinzelte Überschreitungen, die mindestens fünf Prozent der Messungen seit 2005 aber weniger als die Hälfte an einem Messpunkt betrafen, traten an den ländlichen und naturnahen Messpunkten Fladungen, Scheyern und Eining auf, am siedlungsnahen Fichtenmesspunkt Gefrees sowie am städtischen Hintergrundmesspunkt Augsburg:
 - am Fichtenmesspunkt Fladungen zu 13 Prozent (bei 4 von 32 Werten),
 - an der DBS Scheyern zu 10 Prozent (bei 4 von 40 Werten),
 - am Fichtenmesspunkt Gefrees zu 8 Prozent (bei 2 von 24 Werten),
 - an der DBS Augsburg zu 7 Prozent (bei 11 von 156 Werten) und
 - an der DBS Eining zu 6 Prozent (bei 7 von 112 Werten).

Für die Überschreitungen wurden an keinem dieser Messpunkte Häufungen in bestimmten Untersuchungsintervallen offensichtlich, die Hinweise auf saisonale oder temporäre Immissionseinflüsse lieferten. Bei Fladungen, Scheyern, Gefrees und Eining ist jeweils nicht von einer standorttypischen Belastungssituation auszugehen, da die Überschreitungen nur vereinzelt auftraten. Vielmehr sind sie möglicherweise auf singuläre Einflüsse zurückzuführen. Ein Rückschluss auf deren Ursachen ist nicht möglich, da die Bioindikatoren während der Expositionszeiträume bedingt durch Wind- und Witterungsverhältnisse veränderlichen Mischimmissionen aus Ferntransport und näheren Quellen unterliegen.

Tab. 19: Messpunkte, an denen PAK-Gehalte (in µg/kg Trockenmasse) das 95. Perzentil 2005–2014 (Fichtennadeln: 2005–2013) mehrheitlich oder vereinzelt* zu mehr als 30 % überschritten (*: in mindestens 5 % der Anzahl Messungen)

Messpunkt	Bioindikator / Expositionszeit	Jahr	16PAK µg/kg TS	12PAK µg/kg TS	PAK4 µg/kg TS	BaP µg/kg TS	Anzahl aller Daten	Überschreitungen	
DBS München	Graskultur von Mai bis Juli	2007	98	87	18	2,7	48	54%	
	Graskultur von Mai bis Juli	2008	72	68	15				
	Graskultur von Mai bis Juli	2009	86	77					
	Graskultur von Mai bis Juli	2010	108	89	22	3,0			
	Graskultur von Mai bis Juli	2011		48					
	Graskultur von Mai bis Juli	2013	103	92	15				
	Graskultur vom August	2009	68	55	11				
	Graskultur vom August	2010	126	103	17	3,7			
	Graskultur vom August	2011		43					
	Graskultur vom September	2010		121					
	Grünkohl von Okt. bis Nov.	2010			48	3,9	4		
Tiefenbach	halbjährige Fichtennadeln im Herbst	2010	128	113	44	6,8	8	50%	
	einjährige Fichtennadeln im Frühjahr	2011				3,7	8		
	einjährige Fichtennadeln im Frühjahr	2013	164	143	39				
Fladungen	halbjährige Fichtennadeln im Herbst	2008				1,5	16	13%	
	halbjährige Fichtennadeln im Herbst	2010			22	3,0			
	einjährige Fichtennadeln im Frühjahr	2011				3,3			16
Scheyern	Graskultur vom September	2005	196	181	34	3,9	24	10%	
	Grünkohl von Okt. bis Nov.						8		
	Fichtennadeln						8		
Gefrees	halbjährige Fichtennadeln im Herbst	2010			18	2,0	12	8%	
	einjährige Fichtennadeln im Frühjahr						12		
Augsburg	Graskultur von Mai bis Juli	2006				2,4	116	7%	
	Graskultur von Mai bis Juli	2010				2,6			
	Graskultur vom August	2006				2,6			
	Graskultur vom August	2011				1,3			
	Graskultur vom September	2005		117	21				
	Graskultur vom September	2007		116	22				
	Grünkohl von Okt. bis Nov.	2005			59	10,8			40
	Grünkohl von Okt. bis Nov.	2009				7,4			
Eining	Graskultur vom September	2005	146	127	31	7,1	80	6%	
	Graskultur vom September	2008	141	133	26				
	Grünkohl von Okt. bis Nov.								28
	Fichtennadeln								4

Im städtischen Hintergrund an der DBS Augsburg lagen die PAK-Gehalte in den Bioindikatoren zu rund 90 Prozent im ländlichen Hintergrundbereich.

Für die als standorttypisch immissionsbedingten Ergebnisse an der DBS München dürften die für Großstädte typischen Quellen wie Hausbrand und insbesondere der Kfz-Verkehr verantwortlich sein.

Der Fichtenmesspunkt bei Tiefenbach wurde vom LfU als naturnah-hausbrandferner Messpunkt ausgewählt. Die als standorttypisch immissionsbeeinflusst zu wertenden Ergebnisse lagen regelmäßig über denen anderer Fichtenmesspunkte dieser Region, wie die vom nur rund 10 Kilometer entfernten Messpunkt bei Oberviechtach oder diejenigen von Waldkirchen und Gefrees (vgl. Abb. 3). Die Ursache dürfte daher weniger in großräumigen Verdriftungen von PAK-Emissionen zu finden sein, vielmehr kann ein direkter Einfluss lokaler Verbrennungsanlagen nicht ausgeschlossen werden.

Wie wichtig die Auswahl repräsentativer Standortsituationen für die Einrichtung von Dauermesspunkten ist, haben die Ergebnisse, gerade auch die von Tiefenbach gezeigt. Messpunkte ideal auf die zu-

grundlegende Fragestellung zugeschnitten festzulegen, ist allerdings äußerst schwierig. Typischerweise liegen auch an naturnahen Messpunkten Mischeinflüsse vor.

Graskulturen und Grünkohl von ländlichen bayerischen Dauerbeobachtungsstationen wiesen niedrige PAK-Hintergrundgehalte auf. Dieses Ergebnis wird durch den Vergleich mit anderen aktuellen und langjährigen Untersuchungen an ländlichen Hintergrundmesspunkten bestätigt (vgl. Kapitel 3.2.1 bis 3.3). Es ist auch auf die Ergebnisse für Fichtennadeln übertragbar: PAK-Gehalte in Fichtennadeln von DBS und solche von anderen naturnahen Fichtenmesspunkten liegen im niedrigen Bereich (vgl. Kapitel 3.4.1 und 3.4.2).

Der Vergleich der 16PAK-Gehalte in Graskulturen vom September mit Messpunkten verschiedener Belastungsklassen (Abb. 21) illustriert, dass alle bayerischen Dauerbeobachtungsergebnisse unterhalb des Bereichs eines großindustriellen Emittenten (hier Lech-Stahlwerke) liegen.

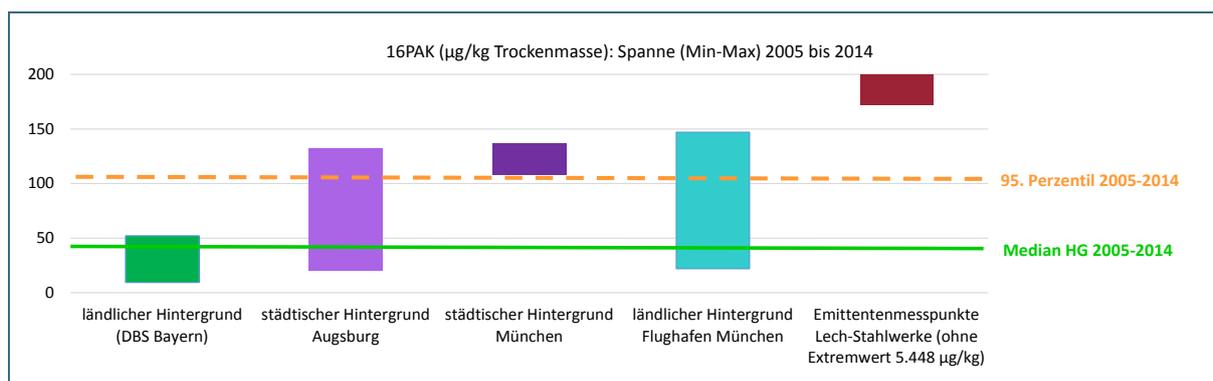


Abb. 21: Spanne (Minimum–Maximum) der 16PAK in Graskulturen vom September 2005 bis 2014 (in µg/kg Trockenmasse) (Quellen: TÜV 2014 UND 2015 für Flughafen München, LFU 2009 für Lech-Stahlwerke)

4.4 Fazit und Ausblick

Biomonitoring ist das einzige Instrumentarium mit dem Wirkungen von Luftschadstoffen auf die Umwelt direkt gemessen und Gefährdungen für die Schutzgüter Pflanzen, Tiere und Mensch bewertet werden können (VDI 3957/1). Beim aktiven Biomonitoring werden einheitlich vorbereitete Bioindikatoren ausgebracht, um die PAK-Anreicherungen eindeutig der aktuellen Luftgütesituation zuzuordnen: Graskulturen vom Frühjahr bis zum Beginn der Heizperiode im Herbst und Grünkohl bis in den Winter hinein. Mit Hilfe der Exposition von Graskulturen mehrmals nacheinander konnten saisonal auftretende Immissionsbeeinflüsse aufgespürt werden – hier aus Heizungen im September. Mit Grünkohl wird die Heizungstätigkeit im Herbst erfasst. Das Blattgemüse als Lebensmittelvertreter lässt ansatzweise die Gefährdung des Menschen abschätzen. In keinem Fall von in Bayern exponiertem Grünkohl werden im betrachteten Zeitraum 2005 bis 2014 Höchstgehalte für Lebensmittel überschritten, auch nicht im regelmäßig immissionsbeeinflussten städtischen Hintergrund in München – dabei wird der Bioindikator Grünkohl sogar ungewaschen und nicht, wie üblicherweise als Lebensmittel gewaschen zubereitet, analysiert. Beim passiven Biomonitoring werden in der Umwelt vorhandene Bioindikatoren untersucht, was retrospektive Betrachtungen möglich macht. Mit Fichtennadeln ist dies auch außerhalb der Vegetationsperiode möglich und bei Bedarf über mehrere Jahre hinweg – bei Beprobung von Trieben mit mehreren Nadeljahrgängen (KÖHLER UND PEICHL 2009).

Langjährige Messreihen von dauerhaft betriebenen Messpunkten sind wertvoll, um die zeitliche Entwicklung der Hintergrundbelastung verfolgen zu können und die Auswirkung von Luftschadstoffquellen auf die Umwelt und ihre Veränderungen bewerten zu können.

Die Ergebnisse des Langzeit-Biomonitoring von PAK-Immissionswirkungen zeigen: Die PAK-Hintergrundbelastungen der Umwelt in Bayern liegen auf niedrigem Niveau konstant.

Wie wird sich die Immissionssituation in den kommenden Jahren entwickeln? Sicherlich tragen strengere Abgasnormen, weiter verbesserte und breiter angewendete Filtertechniken und effizientere Motoren, Heizkraftwerke und Hausbrandanlagen dazu bei, die Freisetzung von PAK aus Verbrennungsprozessen zu vermindern. Dennoch kann für die Zukunft nicht unbedingt eine Abnahme der PAK-Hintergrundbelastung erwartet werden, wenn die Emissionen an anderer Stelle oder aus anderen Gründen ansteigen. Die zunehmende Mobilität der Bevölkerung und der Transport von immer mehr Waren schaffen ein insgesamt höheres Verkehrsaufkommen mit unter Umständen – trotz Reduktionsmaßnahmen – steigenden Emissionen. Beispielsweise sind der Fahrbahnabrieb sowie der Straßenbau gewichtige Quellen von PAK-Emissionen (UBA 2016). Auch höhere Energiekosten können kontraproduktiv zur Minderung von Emissionen beitragen, beispielsweise wenn Privathaushalte im Bestreben kostengünstig zu heizen, vermehrt auf Holz zurückgreifen.

Auch zukünftig wird es daher eine wichtige Aufgabe sein, die PAK-Hintergrundbelastung in Bayern langfristig zu dokumentieren – im Dienste der Umweltinformation der Bürger und als Entscheidungsgrundlage für die Umweltschutzpolitik.

Das Biomonitoring des LfU leistet, mit seinen Erfahrungen und Ergebnissen, seinen Beitrag bei der Fortentwicklung von Standards, wie VDI-Richtlinien und EU-Normen (DIN EN). Das 95. Perzentil als Wirkungsschwelle wird künftig europaweit etabliert (Entwurf der europäischen Richtlinie des Graskulturverfahrens) und auf die Anwendung für das Grünkohlverfahren erweitert werden (künftig VDI 3857/3), um den aufwändiger zu ermittelnden OmH abzulösen.

Für Bioindikatoren sind zwar (noch) keine direkten Grenzwerte festgelegt – vergleichbar den für Luftkonzentrationen festgelegten Grenzwerten oder den für Lebensmittel festgelegten Höchstgehalten. Dafür ermöglichen die hier vorgelegten Beurteilungsmaßstäbe eine differenzierte Beurteilung – bereits weit unterhalb gefährdender Belastungen. Ihr Wert ist daher nicht zu unterschätzen. Hier wurden sie als Grundlage zur Bewertung der bayernweiten Ergebnisse genutzt. Darüber hinaus sollen sie einem breiten Anwenderkreis als Beurteilungsmaßstab dienen, um in emittentenbezogenen Untersuchungen angewendet zu werden. Den Bedarf dafür haben bereits einige emittentenbezogene PAK-Untersuchungen gezeigt, darunter beispielsweise das „Biomonitoring Lech-Stahlwerke 2007 und 2008“ (LfU 2009), das „Biomonitoring im Umfeld des Flughafens München“ seit 2006 (WÄBER 2008, TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE 2014 und 2015) und auch außerhalb Bayerns das Biomonitoring im Umfeld des Flughafens Schönefeld (WÄBER ET AL. 2015).

5 Abkürzungen

½ BG	50 % der analytischen Bestimmungsgrenze
12PAK	Summe von 12 schwerer flüchtigen PAK als Teilsumme der 16 PAK nach EPA
16PAK	Summe der 16 nach EPA als „prioritäre Schadstoffe“ definierten PAK
BaP	Benzo[a]pyren
BG	analytische Bestimmungsgrenze
BGL	hier: Nationalpark Berchtesgaden
CHR	Chrysen
CYC	Cyclohexan
DBS	immissionsökologische Dauerbeobachtungsstation des LfU
DIN	Deutsches Institut für Normung
EFSA	European Food Safety Authority (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit)
EG	Europäische Gemeinschaft
EPA	Environmental Protection Agency (US Umweltbehörde)
EU	Europäische Union
FM	Frischmasse
FNA	Fichtennadelproben
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HG	Hintergrund, ländlicher und naturnaher
IQR	Interquartile Range (Interquartilsabstand)
KOH	standardisierte Exposition von Grünkohl nach VDI 3957/3
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
LB	Lower Bound (Untergrenze)
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
NRW	Nordrhein-Westfalen
OmH	Orientierungswerte für maximale Hintergrundgehalte
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAK4	Summe der vier PAK Benzo[a]anthracen, Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen
PBT	PBT-Stoff: persistenter, bioakkumulierender und toxischer Stoff
POP	Persistent Organic Pollutant (schwer abbaubarer organischer Schadstoff)
TA	TA-Luft: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TM	Trockenmasse
TOL	Toluol

TRI Triphenylen

UB Upper Bound (Obergrenze)

UBA Umweltbundesamt, Deutschland

US United States (Vereinigte Staaten von Amerika)

VDI Verein Deutscher Ingenieure e. V.

VDLUFA Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e. V.

WGR standardisierte Graskulturen (Weidelgras) nach VDI 3957/2

µg Mikrogramm

6 Glossar

(alphabetisch; Begriffe nach VDI 3857/2 und Richtlinienreihe VDI 3957 sowie weitere Begriffe)

95. Perzentil 2005–2014:

Schwelle für den ländlichen Hintergrundbereich, umfasst 95 Prozent der Messwerte ländlicher und naturnaher → Hintergrund-Messpunkte im aktuellen 10-Jahres-Zeitraum und beschreibt die Obergrenze der Stoffgehalte in → Akkumulationsindikatoren an → Hintergrund-Messpunkten, das heißt ohne unmittelbaren → Emittenteneinfluss. Überschreitungen weisen auf Emittenteneinflüsse hin (VDI 3857/2).

Akkumulation:

Anreicherung von Stoffen; Veränderung der chemischen Zusammensetzung von → Bioindikatoren.

Akkumulationsindikatoren:

Für eine Nutzung oder ein Ökosystem repräsentative und standardisierte → Bioindikatoren, die auf Stoffgehalte analysiert werden; reichern Stoffe meist ohne erkennbare Schädigung an und sind daher besonders geeignet → Immissionswirkungen anzuzeigen.

Ausreißer:

Messwert aus einer Grundgesamtheit, der sich deutlich (signifikant) von der Verteilung der übrigen Messwerte unterscheidet (hier potenziell verursacht durch z. B. singuläre, nicht repräsentative Immissionseinflüsse, Artefakte oder Übertragungsfehler).

Bioindikatoren:

Organismen, die Umweltbedingungen und deren Veränderungen anzeigen können; bislang als Überbegriff für Akkumulationsindikator, Reaktionsindikator und Zeigerorganismus (VDI 3957/1).

Biomonitoring:

Nutzung biologischer Systeme (Organismen oder Organismengemeinschaften) zur räumlichen und zeitlichen Überwachung von Umweltveränderungen (VDI 3957/1).

→ Biomonitoring, aktives:

Überwachung durch → Exposition von Bioindikatoren unter genormten Bedingungen.

→ Biomonitoring, passives:

Überwachung durch Untersuchung oder Beprobung von Bioindikatoren am natürlichen Standort.

Emissionen:

Freisetzungen unerwünschter Stoffe in die Umgebungsluft.

Emittenten:

Quellen unerwünschter Stoffe (z. B. Hausfeuerungsanlagen, Verkehr, industrielle Prozesse, Landwirtschaft).

Exposition:

Aufstellen von → Bioindikatoren in der Umwelt für einen definierten Zeitraum.

Hintergrund (HG):

Quellenferner Bereich ohne unmittelbaren Einfluss lokaler → Emissionen (VDI 3857/2).

Höchstgehalte:

Nach Paragraph 6 der VERORDNUNG (EG) NR. 1881/2006: „Um einen wirksamen Schutz der öffentlichen Gesundheit sicherzustellen, sollten Erzeugnisse mit einem Gehalt an Kontaminanten, der über dem zulässigen Höchstgehalt liegt, weder als solche noch nach Vermischung mit anderen Lebensmitteln oder als Lebensmittelzutat in den Verkehr gebracht werden“. Als Kontaminant gilt dabei jeder Stoff, der dem Lebensmittel nicht absichtlich hinzugefügt wird, aber als Rückstand z. B. der Gewinnung, Fertigung oder als Verunreinigung durch die Umwelt im Lebensmittel vorhanden ist.

Immissionen:

Einwirkungen unerwünschter Stoffe auf die Umwelt.

Immissionsbedingt (immissionsbeeinflusst):

Hier: Messwerte, die das → 95. Perzentil 2005–2014 als Schwelle für den ländlichen Hintergrundbereich überschreiten.

Immissionswirkungen:

Durch luftgetragene Stoffe verursachte → Wirkungen.

Interquartilsabstand:

wird durch das 25. und 75. → Perzentil begrenzt und umfasst 50 Prozent aller Messwerte (BORTZ 1999): $IQR = \text{Quartil}_{0,75} \text{ minus } \text{Quartil}_{0,25}$.

Intervall (Untersuchungsintervall):

Zeitabschnitt, während dessen die → Bioindikatoren am Ort der → Exposition aufgestellt sind beziehungsweise den → Immissionswirkungen ausgesetzt sind.

Lower Bound:

Gehalte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze werden gleich „null“ gesetzt.

Median:

Der Median ist der mittlere Wert eines Wertebereichs, unter- und oberhalb dem jeweils 50 Prozent der Werte liegen.

Median HG 2005–2014:

→ Median der Messwerte ländlicher und naturnaher → Hintergrund-Messpunkte im aktuellen 10-Jahres-Zeitraum.

Messunsicherheit:

Gibt an, in welchem Wertebereich der Messwert um den wahren Wert streut.

PAK:

Zu den schwer abbaubaren organischen Schadstoffen (POP) zählende, chemische Verbindungsgruppe aus zwei bis sieben Ringen von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, die in Fetten und Ölen gut löslich (= lipophil) sind; hier: die aufgrund ihrer Häufigkeit und Umweltrelevanz als „prioritäre Schadstoffe“ definierten 16 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach EPA.

Perzentil:

Das x-te Perzentil schneidet x Prozent der Verteilung ab (BORTZ 1999).

Trockenmasse (TM):

Bezugsgröße für Konzentrationsangaben von Stoffgehalten – hier: PAK-Werte in standardisierten Graskulturen, Grünkohl und Fichtennadeln, ermittelt durch Trocknung bis zur Gewichtskonstanz.

Upper Bound:

Gehalte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze werden gleich dieser analytischen Grenze gesetzt.

Wirkungen:

Reaktionen von Organismen, Teilen von Organismen oder von Organismengemeinschaften (= Biozönosen) auf stoffliche und physikalische Umwelteinflüsse sowie deren Veränderung in ihrer chemischen Zusammensetzung (→ Akkumulation) (VDI 3957/1).

7 Literatur

7.1 Gesetze, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften

TA-LUFT: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002, GMBI. 2002, Heft 25–29, S. 511–605

VERORDNUNG (EG) NR. 1881/2006: Verordnung zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln vom 19. Dezember 2006, Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 364, S. 5

VERORDNUNG (EU) NR. 835/2011: Verordnung (EU) DER KOMMISSION vom 19. August 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 im Hinblick auf Höchstgehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln, Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 215, S. 4-8

VERORDNUNG (EU) NR. 2015/1933: Verordnung (EU) DER KOMMISSION vom 27. Oktober 2015 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Kakaofasern, Bananenchips, Nahrungsergänzungsmitteln, getrockneten Kräutern und getrockneten Gewürzen, Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 282, S. 11

7.2 Technische Regeln

DIN ISO 12884:2000-12: Außenluft; Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe; Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer / massenspektrometrischer Analyse. Berlin, Beuth, 25 S.

VDI-RICHTLINIE 3857 BLATT 2:2014-02: Beurteilungswerte für immissionsbedingte Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen - Orientierungswerte für maximale Hintergrundgehalte ausgewählter an-organischer Luftverunreinigungen. Berlin, Beuth, 20 S.

VDI 3957 BLATT 1:2014-09: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Biomonitoring); Grundlagen und Zielsetzung. Berlin, Beuth, 18 S.

VDI 3957 BLATT 2:2016-03: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Biomonitoring); Verfahren der standardisierten Graskultur. Berlin, Beuth, 43 S.

VDI 3957 BLATT 3:2008-12: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation); Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl. Berlin, Beuth, 30 S.

VDI 3957 BLATT 11:2006-07: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation); Probenahme von Blättern und Nadeln zum Biomonitoring in immissionsbedingten Stoffanreicherungen (passives Biomonitoring). Berlin, Beuth, 26 S.

7.3 Fachliteratur

Bortz, J. (1999) : Statistik für Sozialwissenschaftler. Springer, Berlin, 5. Auflage, ISBN 3-540-65088-1, 836 S.

EFSA (2008): Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. European Food Safety Authority (EFSA), EFSA Journal 6 (8):724, Parma (Italien), 114 S.

HOMBRECHER, K., R. BOTH, A. MÜLLER-UEBACHS, J. SCHMIDT, L. RADERMACHER (2015): Immissionsbedingte Hintergrundbelastung von Pflanzen in NRW – Schwermetalle und organische Verbindungen. LANUV-Fachbericht 61, Recklinghausen 2015; ISSN 1864-3930, 65 S.

KIRCHNER, M., G. JAKOBI, W. LEVY, G. KOCSIS, B. HENKELMANN, G. PFISTER, S. BERNHÖFT, N. FISCHER, K.-W. SCHRAMM, E. HANGEN, W. KÖRNER, H. KRONAWITTER (2011): Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum – Projekt: POPALP Endbericht, Teil Boden, Nadeln, Deposition, Luft. Helmholtz Zentrum München GmbH (Hrsg.), Neuherberg, 147 S.

KLEIN, R., M. QUACK (2014): Biomonitoring von Luftschadstoffen mit standardisiertem Grünkohl (VDI 3597/3, 2008), Stadt Mörfelden-Walldorf. Stadt Mörfelden-Walldorf – Amt für Umwelt, Nachhaltigkeit und Energie (Hrsg.), Trier, 53 S.

KÖHLER, J., L. PEICHL (2009): 30 Jahre Immissionsökologie am Bayerischen Landesamt für Umwelt. LfU UmweltSpezial, Augsburg, 67 S.

LFU (2009): Biomonitoring Lech-Stahlwerke 2007 - 2008. LfU UmweltSpezial, Augsburg, 94 S.

OFFENTHALER, I., J. REISENBERGER, P. SCHRÖDER, C. TRIMBACHER, J. WIMMER, P. WEISS (2009): Bioindikation durch Blatt- und Nadelanalysen von Bäumen im Raum Linz. Umweltbundesamt GmbH, Wien (Österreich), ISBN 3-85457-908-X, 339 S.

PEICHL L., M. WÄBER, W. REIFENHÄUSER (1994): Schwermetallmonitoring mit der standardisierten Gras- kultur im Untersuchungsgebiet München – Kfz-Verkehr als Antimonquelle? UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 6 (2), S. 63-69

RADERMACHER, L., H. RUDOLPH (1994): Grünkohl als Bioindikator: Ein Verfahren zum Nachweis von organisch-chemischen Substanzen in Nahrungsmitteln. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 6 (6), S. 384-386

TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE (2014): Biomonitoring und Depositionsuntersuchungen (Bergerhoff) in der Umgebung des Flughafens München – Zusammenfassende Dokumentation 2010. Flughafen München GmbH (Hrsg.), München; Quelle im Internet: http://munich-airport.de/media/download/bereiche/umw/biom_depober_10.pdf, Stand 13.9.2016

TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE (2014): Biomonitoring und Depositionsuntersuchungen (Bergerhoff) in der Umgebung des Flughafens München – Zusammenfassende Dokumentation 2011. Flughafen München GmbH (Hrsg.), München; Quelle im Internet: http://munich-airport.de/media/download/bereiche/umw/biom_depober_11.pdf, Stand 13.9.2016

TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE (2014): Biomonitoring und Depositionsuntersuchungen (Bergerhoff) in der Umgebung des Flughafens München – Zusammenfassende Dokumentation 2012. Flughafen München GmbH (Hrsg.), München; Quelle im Internet: http://munich-airport.de/media/download/bereiche/umw/biom_depober_12.pdf, Stand 13.9.2016

TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE (2015): Biomonitoring und Depositionsuntersuchungen (Bergerhoff) in der Umgebung des Flughafens München – Zusammenfassende Dokumentation 2013. Flughafen München GmbH (Hrsg.), München; Quelle im Internet: http://munich-airport.de/media/download/bereiche/umw/biom_depober_13.pdf, Stand 13.9.2016

TÜV SÜD INDUSTRIE SERVICE (2015): Biomonitoring und Depositionsuntersuchungen (Bergerhoff) in der Umgebung des Flughafens München – Zusammenfassende Dokumentation 2014. Flughafen München GmbH (Hrsg.), München; Quelle im Internet: http://munich-airport.de/media/download/bereiche/umw/biom_depober_14.pdf, Stand 13.9.2016

UBA (2016): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe – Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? Umweltbundesamt UBA-Hintergrund, Dessau-Roßlau, 26 S.

UBA (2016a): UBA-Daten zu Luftschadstoff-Emissionen in Deutschland - „Emissionsentwicklung 1990 - 2014 für persistente organische Schadstoffe“. Umweltbundesamt Excel-Tabelle; Quelle im Internet: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luftbelastung/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland>, Stand 31.08.2016

VDI (2016): Agenda – Biomonitoring: VDI-Richtlinien zur Zielerreichung. VDI (Hrsg.), Düsseldorf, ISBN 978-3-931384-85-2, 8 S.

WÄBER, M. (2016): Biomonitoring im Umfeld des Flughafens Berlin Schönefeld mit standardisierten Graskulturen 2015. Flughafen Berlin Brandenburg GmbH (Hrsg.), Schönefeld; Quelle im Internet: http://www.berlin-airport.de/de/_dokumente/unternehmen/umwelt/Biomonitoring-Bericht-2011-2015.pdf, Stand 13.9.2016

WÄBER, M. (2008): Biomonitoring und Depositionsuntersuchungen in der Nachbarschaft des Flughafens München 2006 und 2007. Flughafen München GmbH (Hrsg.), München; Quelle im Internet: http://munich-airport.de/media/download/bereiche/umw/biom_depober_0607.pdf, Stand 13.9.2016

WÄBER, M., S. AUST, K. JOHANNSEN, F. POMPE, J. HEIMBERG (2015): Biomonitoring mit Grünkohl und Graskultur im Umfeld des zukünftigen Flughafens Berlin Brandenburg – Langfristige Untersuchung möglicher Umweltwirkungen von Luftverkehr und Flughafenbetrieb. Gefahrstoffe – Reinh. Luft 4, S. 137-142

8 Anhang

In den Kapiteln 8.1 bis 8.3 sind die Ergebnisse der PAK-Untersuchungen mit Graskulturen, Grünkohl und Fichtennadeln getrennt nach Untersuchungsintervallen tabellarisch dargestellt – jeweils für:

- 16PAK, die Summen der 16 PAK nach EPA,
- 12PAK, die Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK,
- PAK4, die Summen von Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren und Chrysen,
- BaP, von Benzo[a]pyren als PAK-Einzelverbindung.

Die Summenbildung ist in Kapitel 2.3.2 beschrieben (Tab. 6), die Kennzeichnung von Besonderheiten in Kapitel 3.1 (Tab. 8).

Eine Besonderheit für PAK4 ist, dass Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren und Chrysen kleiner Bestimmungsgrenze mit "0" in die Summe PAK4 eingehen. Liegen alle vier PAK in einer Probe unterhalb der Bestimmungsgrenze (< BG), tritt der Wert „Null“ auf.

Benzo[a]pyren-Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze sind in der tabellarischen Darstellung als Zahlenwert der BG angegeben und mit „<“ markiert.

Die Legende (Tab. 20) erläutert alle Tabellen für Graskulturen (Kapitel 8.1) und Grünkohl (Kapitel 8.2). Die Legenden für die Tabellen für Fichtennadeln (Kapitel 8.3) sind den entsprechenden Tabellen direkt unten angefügt.

Tab. 20: Legende für die Ergebnistabellen der PAK-Untersuchungen

<p>HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Möhrendorf)</p> <p>grau: Werte mit mind. 50 % der PAK-Einzelverbindungen kleiner Bestimmungsgrenze</p> <p>*: auffällige Einzelwerte</p> <p>farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2014, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)</p> <p><i>kursiv: HG-Werte 2005-2015, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2014 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand</i></p>

In Kapitel 8.4 sind alle Proben zusammengestellt, die als Ausreißer detektierte PAK-Einzelverbindungen enthalten.

8.1 Ergebnistabellen der PAK-Untersuchungen mit Graskulturen

8.1.1 Ergebnistabellen für PAK in Graskulturen von Mai bis Juli

Tab. 21: Summen der 16 PAK nach EPA in Graskulturen von Mai bis Juli 1998 bis 2014 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München		222*	118		81	69	41		48	98	72	86	108	48		103	
Augsburg		46	31		34	47	16	19	28	33	28	33	46	17	35	40	16
Eining	222*	68	55		42	34	19	23	21		35		48		44	44	30
Scheyern	51	45	42		36	29	17	22	23								
Grassau	82	49	56		31	34	17	24	21		27		39	28	34	36	19
Weibersbrunn	72	39	49		22	22	13	16	24		19		33	9	18	23	12
Weißensstadt	47	51	44														
Bidingen	45		28		26	27	14	17	24	30	23	34		13		17	17
Kulmbach			33		24	37	14	18	22	27	18	29		14	18	33	20
Möhrendorf										33	28	52		15	20	30	14
Median HG pro Jahr	61	49	44		28	32	16	20	23	30	25	34	39	14	20	31	18
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014	66																
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil	49 von 49																
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund																
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte																
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit																
	57																

Tab. 22: Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Graskulturen von Mai bis Juli 1998 bis 2014 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München		161*	90		62	46	35		37	87	68	77	89	48		92	
Augsburg		35	23		21	28	12	13	16	27	24	26	32	17	28	36	11
Eining	216*	56	34		25	21	14	17	11		31		34		37	39	22
Scheyern	46	32	24		19	16	14	17	14								
Grassau	77	37	35		21	16	14	20	13		25		26	18	20	30	13
Weibersbrunn	67	28	29		13	13	8	10	11		17		21	9	13	18	7
Weißensstadt	42	37	24														
Bidingen	40		19		16	15	10	13	14	24	22	26		13		7	12
Kulmbach			23		16	25	11	12	10	21	16	20		13	13	27	13
Möhrendorf										26	23	43		15	15	27	9
Median HG pro Jahr	57	37	24		18	16	12	15	12	24	23	26	26	13	15	27	12
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014	59																
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil	49 von 49																
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund																
	17																

Tab. 23: Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Graskulturen von Mai bis Juli 1998 bis 2014 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München		24,0	8,0		8,7	7,7	4,0		7,0	18,0	15,0	10,2	22,0	8,4		15,3	
Augsburg		5,5	2,2		2,9	6,3	2,2	2,6	4,9	6,3	6,5	6,4	11,1	3,8	6,4	6,8	1,5
Eining	63*	15,5	4,5		3,8	3,7	2,6	3,8	2,3		8,8		8,8		7,3	8,2	3,3
Scheyern	6,4	6,0	3,7		2,6	3,3	2,6	3,8	2,9								
Grassau	11,2	6,9	4,6		2,8	2,8	2,7	5,3	2,1		7,0		6,9	4,4	3,4	6,0	2,0
Weibersbrunn	28,3	5,4	4,4		2,2	2,3	2,0	2,7	1,8		5,3		7,9	2,0	2,5	4,2	1,4
Weißensstadt	5,3	5,0	3,3														
Bidingen	7,0		1,6		2,8	3,1	2,4	4,0	5,4	7,4	6,1	5,9		3,1		0,0	2,4
Kulmbach			5,3		2,9	6,9	2,9	2,8	1,4	6,5	4,5	4,1		3,0	2,7	5,3	1,8
Möhrendorf										7,6	7,0	16,1		2,7	3,5	3,9	1,8
Median HG pro Jahr	9,1	6,0	4,4		2,8	3,2	2,6	3,8	2,2	7,4	6,5	5,9	7,9	3,0	3,4	4,7	1,9
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014	16,4																
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil	49 von 49																
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund										3,9						
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte										8,6						
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit										11,1						

Tab. 24: Benzo[a]pyren in Graskulturen von Mai bis Juli 1998 bis 2014 (BaP in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München		3,30	1,40		1,11	1,19	0,50		0,40	2,70	2,17	1,30	3,00	0,30		1,40	
Augsburg		0,80	< 0,3		0,47	0,98	0,25	0,20	2,40	1,15	0,91	0,86	2,60	0,43	0,93	0,78	< 0,1
Eining	10*	4,40	0,50		0,60	0,54	0,63	0,30	< 0,1		1,65		1,80		0,50	0,59	< 0,1
Scheyern	1,70	1,40	0,50		0,39	0,56	0,30	0,90	0,19								
Grassau	1,80	1,20	0,50		0,37	0,35	0,34	1,10	0,10		0,88		< 0,1	0,31	0,32	0,44	< 0,1
Weibersbrunn	2,90	0,80	0,70		0,42	0,25	0,19	0,60	0,11		0,73		1,80	< 0,1	0,34	0,41	< 0,1
Weißensstadt	1,40	0,90	0,50														
Bidingen	1,70		< 0,3		0,46	0,31	0,28	1,50	3,00	0,34	0,68	0,58		< 0,1		< 0,1	< 0,1
Kulmbach			1,00		0,45	0,77	0,65	0,20	< 0,1	0,30	< 0,1	0,53		< 0,1	< 0,1	0,36	< 0,1
Möhrendorf										1,44	1,13	2,30		< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Median HG pro Jahr	1,75	1,20	0,50		0,44	0,44	0,32	0,75	0,10	0,34	0,80	0,58	1,80	< 0,1	0,32	0,39	< 0,1
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014	2,55																
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil	48 von 49																
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund										0,30						
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte										1,75						
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit										2,27						

8.1.2 Ergebnistabellen für PAK in Graskulturen vom August

Tab. 25: Summen der 16 PAK nach EPA in Graskulturen vom August 1998 bis 2014 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München	179	165	169		53		59					68	126	52			
Augsburg	59	41	35		35	32	18	38	30	24	24	25	38	27	24	17	
Eining		103	69		41	38	20	23	23		16		45				
Scheyern	43	45	33		33		13	13	36								
Grassau	26	42	46		28		15	22	25		14		46	19	23	21	
Weibersbrunn	51	38	35		37	27	14	17	42		12		31	20	18	24	14
Weißensstadt	32		29														
Bidingen	30	62	35		41		15	21	43	32	17	23		15			
Kulmbach			32		39	33	16	20	40	19	20	22		18		21	
Möhrendorf										19		25		32		21	17
Median HG pro Jahr	32	45	35		38	33	15	20	38	19	16	23	45	19	20	21	-
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014												47					
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil												39 von 39					
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund											21					
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte											44					
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit											57					

Tab. 26: Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Graskulturen vom August 1998 bis 2014 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München	174	145	153		35		52					55	103	43			
Augsburg	55	31	29		24	23	13	24	20	20	21	18	28	26	21	15	
Eining		80	56		29	25	16	17	12		13		35				
Scheyern	39	34	25		21		9	9	19								
Grassau	23	32	37		19		11	14	12		12		35	12	18	15	
Weibersbrunn	46	27	27		24	16	10	9	21		9		22	19	13	19	10
Weißensstadt	29		22														
Bidingen	27	44	27		29		11	13	27	28	11	15		13			
Kulmbach			26		23	23	13	13	20	16	17	15		11		16	
Möhrendorf										16		18		27		17	12
Median HG pro Jahr	29	34	27		23	23	11	13	19	16	12	15	35	13	15	16	-
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014												38					
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil												39 von 39					
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund											15					
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte											29					
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit											37					

Tab. 27: Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Graskulturen vom August 1998 bis 2014 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München	13,2	13,7	13,0		10,5		7,0					10,6	17,2	4,9			
Augsburg	20,4	5,4	3,5		3,6	4,4	2,0	4,9	6,6	4,6	5,9	4,3	4,9	10,1	2,5	4,5	
Eining		20,7	7,5		4,7	4,5	2,5	4,8	2,7		2,9		6,3				
Scheyern	6,2	7,7	3,3		3,8		1,7	2,6	3,6								
Grassau	4,3	6,5	6,8		3,5		2,3	2,9	4,0		2,7		7,8	2,4	3,3	4,0	
Weibersbrunn	6,4	4,2	4,2		2,5	3,5	2,4	2,1	4,8		0,6		4,8	4,8	1,9	6,9	1,5
Weißensstadt	4,9		3,7														
Bidingen	5,3	7,3	3,4		4,9		2,0	2,9	10,4	6,5	2,9	4,1		2,3			
Kulmbach			5,0		4,2	4,1	2,2	3,8	3,9	4,1	4,7	3,5		1,9		4,2	
Möhrendorf										5,0		3,8		11,0		4,8	1,7
Median HG pro Jahr	5,3	7,3	4,2		4,0	4,1	2,2	2,9	3,9	5,0	2,9	3,8	6,3	2,4	2,6	4,5	-
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014													11,1				
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil													39 von 39				
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund												3,8				
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte												8,1				
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit												10,5				

Tab. 28: Benzo[a]pyren in Graskulturen vom August 1998 bis 2014 (BaP in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München	2,60	1,70	2,50		2,40		1,07						3,70	< 0,1			
Augsburg	2,00	0,70	< 0,3		1,04	0,53	0,25	0,90	2,60	0,50	< 0,1	0,50	0,40	1,30	0,25	< 0,1	
Eining		5,60	0,60		1,35	0,37	0,22	0,60	0,23		< 0,1		0,53				
Scheyern	1,40	1,40	< 0,2		1,14		0,14	0,30	0,30								
Grassau	0,90	1,10	0,70		1,12		0,15	0,20	2,10		< 0,1		0,92	< 0,1	0,24	< 0,1	
Weibersbrunn	1,40	0,60	0,70		0,41	0,48	0,28	0,20	0,46		< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,76	< 0,1
Weißensstadt	1,00		0,60														
Bidingen	1,00	1,10	< 0,3		1,53		0,18	0,30	3,60	0,66	< 0,1	0,69		< 0,1			
Kulmbach			0,70		0,53	0,42	0,17	0,50	0,35	0,33	0,68	0,38		< 0,1		< 0,1	
Möhrendorf										0,78		0,38		0,77		< 0,1	< 0,1
Median HG pro Jahr	1,00	1,10	0,60		1,13	0,42	0,18	0,30	0,35	0,66	< 0,1	0,38	0,53	< 0,1	0,15	< 0,1	-
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014													2,11				
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil													38 von 39				
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund												0,27				
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte												0,80				
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit												1,04				

8.1.3 Ergebnistabellen für PAK in Graskulturen vom September

Tab. 29: Summen der 16 PAK nach EPA in Graskulturen vom September 1998 bis 2014 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München		609*	259				125					108	137				
Augsburg			95			55	53	132	50	125	105	48	48	27	38	30	20
Eining		103	69		81		142	146	58	98	141	52	58		39	46	43
Scheyern		84	93				58	196	44								
Grassau		93	87				51	133	42	51		44	45	28	40	35	18
Weibersbrunn		85	61		51		41		38			40	45	19	26		19
Weißensstadt		149	70														
Bidingen			70				85		62			44	43	31			20
Kulmbach			88		71	47	58		75	58	107	26	63				21
Möhrendorf										66		43	47	29		29	15
Median HG pro Jahr		93	70		71	-	58	-	51	62	-	43	46	28	39	35	20
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014								143									
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil								41 von 43									
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund							43									
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte							107									
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit							138									

Tab. 30: Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Graskulturen vom September 1998 bis 2014 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München		526*	234				114					99	121				
Augsburg			82			41	44	117	40	116	100	34	40	18	34	24	13
Eining		87	58		64		125	127	45	86	133	45	51		36	43	34
Scheyern		66	77				50	181	26								
Grassau		78	71				40	102	31	40		36	36	17	36	32	14
Weibersbrunn		66	46		32		33		28			33	39	11	22		14
Weißensstadt		130	56														
Bidingen			57				76		48			33	35	23			14
Kulmbach			74		52	40	49		61	53	101	14	54				14
Möhrendorf										62		36	38	22		25	10
Median HG pro Jahr		78	58		52	40	49	-	38	58	-	35	38	19	36	32	14
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014								126									
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil								40 von 43									
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund							35									
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte							87									
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit							113									

Tab. 31: Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Graskulturen vom September 1998 bis 2014 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München		34,8	16,7				14,1					15,7	15,4				
Augsburg			7,2			5,2	10,4	21,2	8,8	22,3	18,5	8,4	6,4	2,7	6,5	6,0	2,2
Eining		13,0	11,1		10,3		24,6	30,7	9,4	15,8	26,2	6,0	11,0		7,7	10,2	7,3
Scheyern		9,9	13,7				8,3	34,3	5,2								
Grassau		12,8	9,1				6,0	18,3	6,7	8,3		5,8	6,3	4,4	8,8	9,0	2,4
Weibersbrunn		9,5	7,1		4,5		6,1		6,4			5,1	7,5	3,7	3,2		1,5
Weißensstadt		10,6	10,4														
Bidingen			7,6				11,9		12,2			6,6	6,3	10,2			2,0
Kulmbach			9,8		6,4	5,9	7,2		11,3	6,7	21,1	3,3	8,6				2,4
Möhrendorf										9,3		6,7	6,1	6,8		4,9	1,7
Median HG pro Jahr		10,6	9,8		6,4	5,9	7,7	-	8,1	8,8	-	5,9	6,9	5,6	7,7	9,0	2,2
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014	23,8																
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil	40 von 43																
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund																
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte																
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit																

Tab. 32: Benzo[a]pyren in Graskulturen vom September 1998 bis 2014 (BaP in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München		7,20	2,40				2,11					2,30	1,90				
Augsburg			0,90			0,62	1,08	1,10	1,50	1,60	2,10		0,90	< 0,1	0,56	< 0,1	< 0,1
Eining		1,50	1,50		1,64		1,79	7,10	0,80	1,20	2,50	0,54	1,00		0,26	< 0,1	< 0,1
Scheyern		1,60	1,90				0,76	3,90	0,28								
Grassau		1,30	0,80				0,50	5,10	0,70	0,69		0,49	0,47	< 0,1	0,63	1,20	< 0,1
Weibersbrunn		1,30	1,30		0,71		0,90		1,70			0,40	1,20	< 0,1	< 0,1		< 0,1
Weißensstadt		1,20	1,80														
Bidingen			0,80				1,65		3,30			0,71	< 0,1	< 0,1			< 0,1
Kulmbach			1,40		0,88	0,45	0,71		0,94	0,71	2,10	0,32	0,72				< 0,1
Möhrendorf										0,94		0,83	0,37	< 0,1		< 0,1	< 0,1
Median HG pro Jahr		1,30	1,40		0,88	0,45	0,83	-	0,87	0,83	-	0,52	0,60	< 0,1	0,26	< 0,1	< 0,1
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014	3,73																
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil	40 von 43																
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund																
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte																
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit																

8.2 Ergebnistabellen der PAK-Untersuchungen mit Grünkohl

Tab. 33: Summen der 16 PAK nach EPA in Grünkohl 1998 bis 2014 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München			1013*		84		156						325				
Augsburg	518		243		68		63	223	170	144		120	118	132	189	167	99
Eining	658	594	347		79		132	212	217	185		120	113		224	236	
Scheyern	499	229	161		122		73	185	178								
Grassau	378		279		62		63	192	152	151		95	174	152	308	294	161
Weibersbrunn	246		188		120		58	121	111	73		42	64	84	76	105	84
Weißensstadt			222														
Bidingen	369		170		67		42	98	68	238		75	65	73		150	80
Kulmbach			471		150		132	207	150	227		91	83		130	322	141
Möhrendorf										166		67	57	138	122	255	89
Median HG pro Jahr	378	-	222		100		68	188	151	175		83	74	111	130	245	89
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014	487																
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil	50 von 50																
Median HG 2005-2014	Median für den ländlichen Hintergrund																
	134																
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte																
	276																
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit																
	359																

Tab. 34: Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Grünkohl 1998 bis 2014 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
München			957*		66		149						316				
Augsburg	505		216		55		58	193	146	121		112	112	114	176	150	94
Eining	630	553	319		66		124	197	191	129		113	107		211	211	
Scheyern	485	206	142		106		66	169	157								
Grassau	355		250		47		56	179	127	89		87	168	131	269	273	155
Weibersbrunn	226		151		103		49	110	87	56		37	59	68	60	92	79
Weißensstadt			192														
Bidingen	348		147		56		38	88	53	216		70	56	58		131	76
Kulmbach			431		134		117	192	127	171		85	72		109	302	135
Möhrendorf										125		62	51	119	105	232	83
Median HG pro Jahr	355	-	192		84		61	174	127	127		78	65	93	109	221	83
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014	444																
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil	50 von 50																
Median HG 2005-2014	Median für den ländlichen Hintergrund																
	111																
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte																
	252																
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit																
	328																

Tab. 35: Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Grünkohl 1998 bis 2014 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
München			61		18		35						48					
Augsburg	32		14		12		13	59	19	15		29	17	0	22	22	13	
Eining	52	41	33		20		20	31	32	26		25	20		37	35		
Scheyern	28	21	18		18		11	33	26									
Grassau	28		27		10		12	21	21	20		25	22	9	29	43	14	
Weibersbrunn	19		13		15		7	19	15	9		11	15	0	9	13	12	
Weißensstadt			23															
Bidingen	22		14		10		8	13	10	12		17	11	0		18	9	
Kulmbach			33		21		16	23	19	22		30	14		15	35	17	
Möhrendorf										20		16	9	0	11	22	9	
Median HG pro Jahr	28	-	23		17		12	22	20	20		21	14	0	15	29	12	
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014													64					
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil													50 von 50					
Median HG 2005-2014	Median für den ländlichen Hintergrund												18					
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte												35					
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit												46					

Tab. 36: Benzo[a]pyren in Grünkohl 1998 bis 2014 (BaP in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt (DBS)	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
München			7,0		1,1		3,8						3,9					
Augsburg	6,2		< 0,2		2,3		1,0	10,8	1,2	0,9		7,4	1,2	< 0,1	2,0	1,7	< 0,1	
Eining	5,2	3,6	2,4		1,2		0,7	1,2	1,4	2,0		< 0,1	1,0		2,2	2,3		
Scheyern	4,4	1,8	2,0		1,9		0,6	2,2	1,6									
Grassau	3,2		1,8		1,4		0,5	1,0	1,4	1,6		1,2	0,9	< 0,1	< 0,1	2,5	< 0,1	
Weibersbrunn	2,8		1,0		1,3		0,5	1,4	1,4	< 0,1		0,8	1,1	< 0,1	0,7	0,8	< 0,1	
Weißensstadt			2,2															
Bidingen	3,0		< 0,2		0,7		0,4	4,6	0,4	< 0,1		1,3	< 0,1	< 0,1		1,0	< 0,1	
Kulmbach			1,6		0,5		0,7	1,2	0,8	1,0		3,2	< 0,1		1,0	2,7	< 0,1	
Möhrendorf										5,9		1,1	0,5	< 0,1	0,7	1,5	< 0,1	
Median HG pro Jahr	3,2	-	1,8		1,3		0,6	1,3	1,4	1,0		1,2	0,7	< 0,1	0,7	1,9	< 0,1	
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2014													5,5					
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2014 und 95. Perzentil													49 von 50					
Median HG 2005-2014	Median für den ländlichen Hintergrund												1,0					
95. Perzentil 2005-2014	Schwelle für immissionsbedingte Werte												2,6					
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2014 zzgl. Messunsicherheit												3,4					

8.3 Ergebnistabellen der PAK-Untersuchungen mit Fichtennadeln

8.3.1 Ergebnistabellen für PAK in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst

Tab. 37: Summen der 16 PAK nach EPA in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2013 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Ruppertschütten				51		25		18	
Gefrees				47		79		29	
Wenzenbach				57		66		21	
Zolling				55		60		40	
Eining	41								
Scheyern	51								
Grassau	55			40		63		13	
Weibersbrunn	44			31		40		17	
Bidingen	42								
Fladungen	36			37		78		23	
Andechs						37		19	
Oberviechtach				61		60			
Hausen	33			56		76		32	
Tiefenbach						128		34	
Oberstdorf	16			25		37		20	
Polsingen	38					51		33	
Waldkirchen	87			36		67		28	
Schönbrunn	64			56		76		30	
Buchloe						66		8	
Schnaitsee				54		93		15	
Median HG pro Jahr	42			40		66		22	
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2013							146		
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2013 und 95. Perzentil						45	von	45	
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund						40		
95. Perzentil 2005-2013	Schwelle für immissionsbedingte Werte						85		
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2013 zzgl. Messunsicherheit						111		
HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Schnaitsee)									
grau: Werte mit mind. 50 % der PAK-Einzelverbindungen kleiner Bestimmungsgrenze									
*: auffällige Einzelwerte									
farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2013, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)									
kursiv: HG-Werte 2005-2013, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2013 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand									

Tab. 38: Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2013 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Ruppertshütten				46		18		18	
Gefrees				42		67		23	
Wenzenbach				52		53		21	
Zolling				49		48		29	
Eining	22								
Scheyern	35								
Grassau	34			36		52		12	
Weibersbrunn	20			27		30		11	
Bidingen	24								
Fladungen	19			32		68		20	
Andechs						26		10	
Oberviechtach				56		48			
Hausen	23			50		64		25	
Tiefenbach						113		33	
Oberstdorf	8			20		26		14	
Polsingen	24					40		26	
Waldkirchen	32			32		53		27	
Schönbrunn	43			50		62		26	
Buchloe						51		8	
Schnaitsee				49		75		11	
Median HG pro Jahr	24			36		52		17	
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2013							128		
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2013 und 95. Perzentil						45	von	45	
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund						30		
95. Perzentil 2005-2013	Schwelle für immissionsbedingte Werte						67		
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2013 zzgl. Messunsicherheit						88		
HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Schnaitsee)									
grau: Werte mit mind. 50 % der PAK-Einzelverbindungen kleiner Bestimmungsgrenze									
*: auffällige Einzelwerte									
farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2013, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)									
kursiv: HG-Werte 2005-2013, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2013 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand									

Tab. 39: Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2013 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Ruppertschütten				10,4		4,2		2,5	
Gefrees				11,1		18,4		6,4	
Wenzenbach				12,7		12,7		5,3	
Zolling				10,0		8,7		7,0	
Eining	4,5								
Scheyern	6,1								
Grassau	6,6			7,9		10,8		1,7	
Weibersbrunn	2,6			4,3		5,6		1,3	
Bidingen	3,8								
Fladungen	5,7			10,0		21,6		5,6	
Andechs						5,4		1,0	
Oberviechtach				12,5		9,8			
Hausen	5,1			11,7		10,4		5,2	
Tiefenbach						43,9		12,2	
Oberstdorf	1,5			4,2		5,1		3,0	
Polsingen	4,3					8,3		6,3	
Waldkirchen	4,1			6,3		12,5		6,5	
Schönbrunn	6,8			9,6		12,3		5,6	
Buchloe						10,1		0,0	
Schnaitsee				10,3		13,6		1,2	
Median HG pro Jahr	4,5			9,6		10,2		4,1	
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2013							27,7		
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2013 und 95. Perzentil							44	von	45
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund						5,9		
95. Perzentil 2005-2013	Schwelle für immissionsbedingte Werte						12,5		
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2013 zzgl. Messunsicherheit						16,2		
HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Schnaitsee)									
Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Chrysen kleiner Bestimmungsgrenze gehen mit "0" in Summe PAK4 ein									
*: auffällige Einzelwerte									
farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2013, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)									
kursiv: HG-Werte 2005-2013, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2013 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand									

Tab. 40: Benzo[a]pyren in Fichtennadeln von halbjährigen Trieben im Herbst 2005 bis 2013 (BaP in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	
Ruppertshöfen				0,41		0,20		< 0,1		
Gefrees				0,82		2,00		< 0,1		
Wenzenbach				0,50		0,59		< 0,1		
Zolling				0,91		0,45		< 0,1		
Eining	0,39									
Scheyern	0,49									
Grassau	0,26			0,52		0,65		< 0,1		
Weibersbrunn	0,16			0,31		0,60		< 0,1		
Bidingen	0,15									
Fladungen	0,66			1,50		3,00		< 0,1		
Andechs						0,44		< 0,1		
Oberviechtach				0,85		0,92				
Hausen	0,48			0,54		0,75		0,27		
Tiefenbach						6,80		< 0,1		
Oberstdorf	< 0,1			0,20		0,18		< 0,1		
Polsingen	0,30					0,58		< 0,1		
Waldkirchen	0,37			0,63		1,00		< 0,1		
Schönbrunn	0,49			1,10		0,88		< 0,1		
Buchloe						0,52		< 0,1		
Schnaitsee				1,10		0,78		< 0,1		
Median HG pro Jahr	0,37			0,63		0,65		< 0,1		
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2013							2,49			
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2013 und 95. Perzentil						43	von	45		
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund						0,39			
95. Perzentil 2005-2013	Schwelle für immissionsbedingte Werte						1,09			
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2013 zzgl. Messunsicherheit						1,42			
HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Schnaitsee)										
"<": Messwert kleiner Bestimmungsgrenze										
*: auffällige Einzelwerte										
farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2013, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)										
kursiv: HG-Werte 2005-2013, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2013 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand										

8.3.2 Ergebnistabellen für PAK in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr

Tab. 41: Summen der 16 PAK nach EPA in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr 2005 bis 2013 (16PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Ruppertshütten					83		76		106
Gefrees					85		77		87
Wenzenbach					94		83		97
Zolling					93		94		117
Eining		90							
Scheyern		110							
Grassau					61		63		94
Weibersbrunn					39		31		59
Bidingen		58							
Fladungen					66		82		54
Andechs							38		40
Oberviechtach		82			99		63		
Hausen		60			90		94		101
Tiefenbach							114		164*
Oberstdorf					37		31		15
Polsingen		72					79		62
Waldkirchen		70			74		67		107
Schönbrunn		101			94		72		101
Buchloe							64		80
Schnaitsee					87		101		87
Median HG pro Jahr		77			74		67		84
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2013							195		
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2013 und 95. Perzentil						42	von	42	
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund						73		
95. Perzentil 2005-2013	Schwelle für immissionsbedingte Werte						110		
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2013 zzgl. Messunsicherheit						142		
HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Schnaitsee)									
grau: Werte mit mind. 50 % der PAK-Einzelverbindungen kleiner Bestimmungsgrenze									
*: auffällige Einzelwerte									
farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2013, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)									
kursiv: HG-Werte 2005-2013, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2013 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand									

Tab. 42: Summen der 12 schwerer flüchtigen PAK in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr 2005 bis 2013 (12PAK in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Ruppertschütten					77		68		88
Gefrees					76		67		74
Wenzenbach					86		72		88
Zolling					86		83		107
Eining		67							
Scheyern		64							
Grassau					54		54		84
Weibersbrunn					33		20		50
Bidingen		34							
Fladungen					57		75		47
Andechs							31		35
Oberviechtach		54			90		52		
Hausen		43			81		82		92
Tiefenbach							103		143*
Oberstdorf					29		24		15
Polsingen		44					71		53
Waldkirchen		43			67		58		95
Schönbrunn		79			84		64		91
Buchloe							55		69
Schnaitsee					78		92		77
Median HG pro Jahr		49			67		58		73
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2013							190		
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2013 und 95. Perzentil							42	von	42
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund						61		
95. Perzentil 2005-2013	Schwelle für immissionsbedingte Werte						95		
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2013 zzgl. Messunsicherheit						123		
HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Schnaitsee)									
grau: Werte mit mind. 50 % der PAK-Einzelverbindungen kleiner Bestimmungsgrenze									
*: auffällige Einzelwerte									
farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2013, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)									
kursiv: HG-Werte 2005-2013, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2013 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand									

Tab. 43: Summen der vier PAK Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen und Chrysen in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr 2005 bis 2013 (PAK4 in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Ruppertschütten					7,7		11,1		14,1
Gefrees					14,4		16,2		14,1
Wenzenbach					11,4		13,4		15,4
Zolling					10,1		13,5		13,4
Eining		6,0							
Scheyern		5,9							
Grassau					8,1		9,5		15,2
Weibersbrunn					5,5		2,7		3,7
Bidingen		2,5							
Fladungen					14,7		25,9		14,2
Andechs							10,5		6,9
Oberviechtach		5,4			11,1		10,4		
Hausen		4,0			10,4		12,9		16,5
Tiefenbach							27,4		38,9
Oberstdorf					6,7		4,0		0,0
Polsingen		5,6					13,7		10,3
Waldkirchen		4,8			9,0		10,3		19,5
Schönbrunn		8,1			11,2		13,5		14,1
Buchloe							11,2		15,7
Schnaitsee					9,5		16,5		17,8
Median HG pro Jahr		5,5			9,5		11,2		14,7
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2013							38,9		
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2013 und 95. Perzentil						42	von	42	
Median HG pro Jahr							Median für den ländlichen Hintergrund		10,4
95. Perzentil 2005-2013							Schwelle für immissionsbedingte Werte		25,6
95. Perzentil plus 30 %							95. Perzentil 2005-2013 zzgl. Messunsicherheit		33,3
HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Schnaitsee)									
Benzo[a]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthen, Chrysen kleiner Bestimmungsgrenze gehen mit "0" in Summe PAK4 ein									
*: auffällige Einzelwerte									
farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2013, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)									
kursiv: HG-Werte 2005-2013, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2013 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand									

Tab. 44: Benzo[a]pyren in Fichtennadeln von einjährigen Trieben im Frühjahr 2005 bis 2013 (BaP in µg/kg Trockenmasse)

Messpunkt	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Ruppertshöfen					0,56		< 0,1		1,30
Gefrees					1,60		1,30		< 0,1
Wenzenbach					0,80		0,76		0,71
Zolling					0,56		0,82		< 0,1
Eining		0,18							
Scheyern		0,23							
Grassau					0,43		< 0,1		< 0,1
Weibersbrunn					0,39		< 0,1		< 0,1
Bidingen		< 0,1							
Fladungen					2,00		3,30		1,80
Andechs							< 0,1		< 0,1
Oberviechtach		0,48			0,87		< 0,1		
Hausen		0,24			1,00		0,51		1,30
Tiefenbach							3,70		< 0,1
Oberstdorf					1,30		< 0,1		< 0,1
Polsingen		0,23					0,91		< 0,1
Waldkirchen		0,22			0,49		0,76		2,00
Schönbrunn		0,35			0,67		1,40		< 0,1
Buchloe							0,45		< 0,1
Schnaitsee					0,49		1,40		1,10
Median HG pro Jahr		0,23			0,67		0,51		< 0,1
75. Perzentil plus 3x Interquartilsabstand der HG-Werte 2005-2013							3,76		
Zahl verwendeter Werte für Median HG 2005-2013 und 95. Perzentil						42	von		42
Median HG pro Jahr	Median für den ländlichen Hintergrund						0,41		
95. Perzentil 2005-2013	Schwelle für immissionsbedingte Werte						2,00		
95. Perzentil plus 30 %	95. Perzentil 2005-2013 zzgl. Messunsicherheit						2,60		
HG: ländliche Hintergrundmesspunkte (Eining bis Schnaitsee)									
"<": Messwert kleiner Bestimmungsgrenze									
*: auffällige Einzelwerte									
farbig unterlegte Werte: alle Werte 2005-2013, größer 95. Perzentil (blassorange) bzw. größer 95. Perzentil plus 30 % (orange)									
kursiv: HG-Werte 2005-2013, die nicht in 95. Perzentil und Median HG 2005-2013 eingehen, da größer als 75. Perzentil + 3x Interquartilsabstand									

8.4 Proben mit als Ausreißer detektierten PAK-Einzelverbindungen

In der Tabelle 45 sind alle Proben aufgelistet, die rechnerisch als Ausreißer detektierte, erhöhte PAK-Einzelverbindungen enthalten. Sie gingen in die Summen ein, weil keine Anhaltspunkte für Kontaminationen oder Verfahrensfehler vorliegen und singuläre Immissionseinflüsse nicht auszuschließen sind (vgl. Kapitel 2.3.2; VDI 3957/2). Systematiken, die sich bestimmten Messpunkten oder Intervallen zuordnen ließen, sind in der Zusammenstellung dieser Ausnahmefälle nicht erkennbar.

Tab. 45: Proben mit als Ausreißer detektierten PAK-Einzelverbindungen

Messpunkt	Probe	Jahr	PAK-Einzelverbindungen in Graskulturen (WGR1–3, WGR4, WGR5), Grünkohl (KOH) und Fichtennadeln (FNA-Herbst, FNA-Frühjahr)														
München	WGR4	1998		ANT									FLA				PYR
München	WGR1-3	1999	ANE	ANT		BaA					CHR	FLA	FLU		NAP	PHE	PYR
München	WGR4	1999		ANT								FLA					PYR
München	WGR5	1999	ANE	ANT	ANY	BaA	BaP			BghiP	CHR	FLA	FLU	IND	NAP	PHE	PYR
München	WGR4	2000		ANT								FLA					PYR
München	WGR5	2000		ANT								FLA				PHE	PYR
München	KOH	2000		ANT				DBA		BghiP		FLA				PHE	PYR
München	WGR1-3	2010						DBA	Bb+kF								
Augsburg	KOH	1998		ANT													PHE
Eining	WGR1-3	1998				BaA	BaP		Bb+kF		CHR	FLA	FLU	IND			PYR
Eining	KOH	1998		ANT								FLA					PHE
Eining	WGR1-3	1999					BaP										
Eining	WGR4	1999		ANT			BaP										
Eining	KOH	1999										FLA					PHE
Eining	WGR5	2004							Bb+kF		CHR	FLA					PYR
Eining	WGR5	2005					BaP		Bb+kF		CHR	FLA					
Eining	WGR5	2008						DBA	Bb+kF		CHR	FLA					PYR
Scheyern	KOH	1998															PHE
Scheyern	WGR5	2005				BaA		DBA	Bb+kF		CHR	FLA					PHE
Grassau	WGR5	2005					BaP			BghiP						NAP	
Weibersbrunn	WGR1-3	1999				BaA					CHR						
Weißensadt	WGR5	1999		ANT													PHE
Tiefenbach	FNA-Herbst	2010				BaA	BaP	DBA	Bb+kF	BghiP							
Tiefenbach	FNA-Frühjahr	2011					BaP		Bb+kF	BghiP				IND			
Tiefenbach	FNA-Frühjahr	2013				BaA		DBA	Bb+kF	BghiP				IND			

ANE: Acenaphthen
ANT: Anthracen
ANY: Acenaphthylen
BaA: Benzo[a,h]anthracen
BaP: Benzo[a]pyren
DBA: Dibenzo[a,h]anthracen
Bb+kF: Benzo[k]fluoranthren und Benzo[b]fluoranthren (vom Labor als Summenwert angegeben)
BghiP: Benzo[g,h,i]perylene
CHR: Chrysen
FLA: Fluoranthren
FLU: Fluoren
IND: Indeno[1,2,3,-cd]pyren
NAP: Naphthalin
PHE: Phenanthren
PYR: Pyren

