



Schredderanlagen und Abfaldeponien – relevante Sekundärquellen für dioxin-ähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe

Impressum

Schredderanlagen und Abfalldeponien – relevante Sekundärquellen für dioxin-ähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: (0821) 90 71 - 0
Fax: (0821) 90 71 - 55 56
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Eine Behörde im Geschäftsbereich des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt und Gesundheit.

Bearbeitung/Text/Konzept:

Dr. Silke Schädel, Dr. Jürgen Diemer, Dr. Jutta Köhler, Arnold Rupprich, Karl-Johann Drexler, Dr. Reinhard Kostka-Rick, PD Dr. Wolfgang Körner

Bildnachweis:

LfU: S. 16, 17, 18
ortho-Foto @ bayerische Vermessungsverwaltung: S. 12, 13, 14

Druck:

Eigendruck Bayer. Landesamt für Umwelt

1. Auflage:

50, 2009

© Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg, 2009

Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck und Wiedergabe – auch auszugsweise – nur mit Genehmigung des Herausgebers.

Kurzfassung

Hintergrund für die Durchführung dieses Projektes waren die in den letzten Jahren gewonnenen Erkenntnisse über das ubiquitäre Vorkommen der dioxinähnlichen polychlorierten Biphenyle (PCB) in der Umwelt, insbesondere in der Luft. Durch die starke Anreicherung in Nahrungsketten ist die Exposition der Bevölkerung gegenüber dioxinähnlichen Substanzen in Bayern wie in vielen europäischen Regionen immer noch zu hoch. Durch das Projekt sollte geklärt werden, ob Emissionen aus dem Betrieb von Schredderanlagen und diffuse gasförmige Emissionen aus Abfalldeponien zu einem messbaren Eintrag dioxinähnlicher PCB und verwandter persistenter organischer Schadstoffe in die Umwelt führen. Bei den Schredderanlagen wurden zahlreiche Schwermetalle in die Untersuchungen einbezogen.

In den Jahren 2005 und 2006 wurde die Immissionssituation auf dem Werksgelände von drei bayerischen Schredderanlagen und in ihrer unmittelbaren Umgebung durch ein Biomonitoring mit jeweils fünf vierwöchigen Serien von standardisierten Weidelgraskulturen nach VDI-Richtlinie 3957-2 erfasst. Neben dioxinähnlichen PCB, Indikator-PCB, polychlorierten Dioxinen und Furanen (PCDD/PCDF), polybromierten Diphenylethern (PBDE) und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wurden zahlreiche Schwermetalle analysiert. Zusätzlich wurde die Deposition der Schwermetalle mit der Bergerhoff-Methode gemessen.

An den jeweils drei Messpunkten auf den Werksarealen wurden in den Gräsern in beiden Jahren überwiegend hohe Gehalte aller untersuchten organischen Stoffgruppen gemessen. Für PCB und PBDE lagen die Werte durchweg ein bis zwei Größenordnungen über dem oberen Konzentrationsbereich der an ländlichen Dauerbeobachtungsstationen gefunden wird. In ähnlicher Weise waren die Konzentrationen der meisten Schwermetalle ebenso wie ihre Depositionsraten erhöht.

Auch an den jeweils zwei Messpunkten außerhalb in der Nähe der Werksareale waren die Gehalte in den Weidelgräsern meist noch deutlich erhöht; für PCB, PBDE und einige Schwermetalle (auch deren Depositionsraten) etwa eine Größenordnung über dem Bereich von ländlichen Dauerbeobachtungsstationen. Zwei in 2006 an der Anlage mit den höchsten Immissionen zusätzlich eingerichtete Messpunkte in etwas größerer Entfernung zeigten eine starke Abnahme der Gehalte, sodass angenommen werden kann, dass erhöhte, offensichtlich staubgebundene Immissionen auf den näheren Umkreis einer Schredderanlage beschränkt bleiben. Als mögliche Ursachen für erhöhte Immissionen kommen fehlende Ablufferfassung(en) an zwei Schredderanlagen ebenso wie offene Sekundäraktivitäten wie Schneidbrennen, Sieben und Umschlag der Schredderleichtfraktion etc. in Frage.

Durch eine konsequente und auf die konkrete Schredderanlage angepasste Umsetzung der in der TA Luft '02 genannten emissionsmindernden Maßnahmen ist von einer deutlichen Verringerung der Emissionen an persistenten organischen Stoffen und Schwermetallen auszugehen. Aufgrund der im Bereich von zwei Anlagen außerhalb der Werksareale gemessenen hohen Immissionen ist davon auszugehen, dass nur die in der TA Luft '02 genannten höherwertigen Maßnahmen (z.B. weitgehende Einhausung) geeignet sind, wirksame Emissionsminderungen zu erzielen. Dies betrifft insbesondere die diffusen Emissionen.

In allen untersuchten Proben von geführtem Deponiegas aus drei Abfalldeponien konnten im Vergleich zu Außenluft neben Hexachlorbenzol hohe Konzentrationen an tri- und tetrachlorierten PCB und leichter flüchtigen PAK gemessen werden. Mit abnehmender Flüchtigkeit nahmen die Gehalte in beiden Stoffgruppen drastisch ab. Aus den gemessenen PCB-Konzentrationen lässt sich für die bayerischen Abfalldeponien durch diffus entweichendes Deponiegas eine insgesamt geringe Emissionsmenge von ca. 30 g Gesamt-PCB pro Jahr abschätzen. Die vergleichsweise schwer flüchtigen PCDD/PCDF und PBDE waren im Deponiegas nicht nachweisbar.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Probenahme und Analytik	11
2.1	Probenahmen in der Umgebung der Schredderanlagen	11
2.2	Anlagen und Probenahmestandorte	12
2.2.1	Anlage A	12
2.2.2	Anlage B	13
2.2.3	Anlage C	14
2.2.4	Zeitplan	15
2.3	Deponiegas	16
2.4	Analytik	19
2.4.1	Schwermetalle	19
2.4.2	Organische Schadstoffe	19
3	Bewertungsgrundlagen für Stoffgehalte in standardisierten Graskulturen	22
3.1	Einführung	22
3.2	Unterschiedliche Bewertungsstrategien	22
3.2.1	Beurteilungswerte anhand von Nahrungsmittel- und Futtermittel-Höchstwerten	22
3.2.2	Beurteilung anhand von Schwellenwerten	27
4	Ergebnisse und Diskussion Schredderanlagen	33
4.1	Standardisierte Weidelgraskulturen	33
4.1.1	Schwermetalle	33
4.1.2	Organische Verbindungen	51
4.1.3	Übersichtsdarstellung: Stoffgehalte in Weidelgraskulturen	61
4.1.4	Stoffkonzentrationen in Graskulturen relativ zum Schwellenwert	65
4.2	Niederschlagsproben (Bergerhoff)	67
4.3	Zusammenhang der Metallgehalte in Weidelgraskulturen und im Staubniederschlag	85
4.3.1	Auswertung auf der Basis von Mittelwerten (über zehn Serien)	85
4.3.2	Zeitliche Differenzierung über zehn Serien	88

4.4	Vergleich mit der typischen Zusammensetzung der Schredderleichtfraktion	91
4.5	Schredderanlage C und Umgebung	96
5	Ergebnisse und Diskussion Deponiegase	99
6	Zusammenfassung und Ausblick	104
7	Literatur	110
8	Abkürzungsverzeichnis	116
9	Danksagung	117

1 Einleitung

Organische und anorganische Schadstoffe werden in erster Linie bei diversen industriellen Prozessen, bei der Herstellung und Verwendung von Produkten ebenso wie beim Betrieb von Feuerungsanlagen in die Umwelt emittiert. All diese Quellen werden in der Umweltchemie zusammenfassend als *Primärquellen* bezeichnet.

Darüber hinaus können Schadstoffe aber auch nach dem Gebrauch von Produkten bei der entsprechenden Behandlung und Lagerung von Abfällen in die Umwelt freigesetzt werden. Solche zusammenfassend auch als *Sekundärquellen* bezeichneten Quellen können z.B. Abfalldeponien und Schredderanlagen sein.

Der Hintergrund für die Durchführung dieses Projektes waren die in den letzten Jahren gewonnenen Erkenntnisse über das ubiquitäre Vorkommen dioxinähnlicher PCB in der Umwelt insbesondere auch in Luft. Durch die starke Anreicherung in Nahrungsketten ist die nahrungsbedingte Exposition der Bevölkerung gegenüber dioxinähnlichen Substanzen in Bayern wie in vielen europäischen Regionen immer noch zu hoch. Durch das Projekt sollte geklärt werden, ob Emissionen aus dem Betrieb von Schredderanlagen und diffuse Emissionen von Deponiegasen aus Abfalldeponien zu einem messbaren Eintrag dioxinähnlicher PCB und verwandter organischer Schadstoffe in die Umwelt führen. Im Falle der Schredderanlagen wurden zahlreiche Schwermetalle in die Untersuchungen einbezogen.

Polychlorierte Biphenyle

Technische Gemische von polychlorierten Biphenylen (PCB) wurden seit den 30er Jahren bis in die 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts für eine Vielzahl von technischen Zwecken in offenen und geschlossenen Systemen eingesetzt. Weltweit wurden insgesamt etwa eineinhalb Millionen Tonnen PCB produziert, die ihre Anwendung u.a. als Weichmacher, Isolierflüssigkeiten oder Hydrauliköle fanden oder zur Imprägnierung und Stabilisierung eingesetzt wurden [DFG 1988]. PCB sind in der Umwelt außerordentlich persistent und sind aufgrund ihrer Fähigkeit zum atmosphärischen Ferntransport global verbreitet. Wegen der guten Fettlöslichkeit zeigen zahlreiche PCB-Kongenere auch eine ausgeprägte Neigung zur Bioakkumulation, sodass sich in Lebewesen, welche die letzten Glieder der Nahrungsketten bilden, dazu gehört insbesondere der Mensch, erhebliche Konzentrationen dieser Schadstoffe anreichern können [Umweltbundesamt 2001]. PCB sind Bestandteil der 2004 in Kraft getretenen internationalen Stockholm-Konvention zur weltweiten Eliminierung von POPs (= persistent organic pollutants, persistente organische Schadstoffe).

In der Umwelt sind bisher über 130 der 209 möglichen PCB-Kongenere nachgewiesen worden. Hauptbestandteil der technischen Gemische sind PCB-Kongenere, bei denen an zwei oder mehr der Kohlenstoffatome 2, 2', 6 und 6' - also an den sogenannten ortho-Positionen - Chloratome gebunden sind. Dazu gehören auch die sechs Indikatorkongenere, die in Umwelt- und Lebensmittelproben nach den bislang geltenden Vorschriften in Deutschland ausschließlich zu bestimmen sind. Zur näherungsweise Ermittlung der PCB-Gesamtgehalte in Altöl- und Umweltproben wird nach DIN EN 12766 [2000] die Summe dieser sechs Indikatorkongenere mit dem Faktor 5 multipliziert.

Sind an den ortho-Kohlenstoffatomen des PCB-Gerüsts keine oder ist nur ein Chlorsubstituent vorhanden, so sind die beiden Phenylringe um die C-C-Einfachbindung frei drehbar und die Einnahme einer planaren Molekülgeometrie ist leicht möglich. Solche nicht- und mono-ortho-substituierten PCB zeigen vergleichbare biologische und toxische Wirkungen wie die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine

(PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Vier nicht-ortho- und acht mono-ortho-substituierten PCB-Kongeneren wurden daher in einem neuen Konzept der WHO [Van den Bergh et al. 1998] Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) relativ zum 2,3,7,8-TCDD zugewiesen. PCB 126 ist mit einem TEF von 0.1 die toxikologisch bedenklichste Verbindung unter den dioxinähnlichen PCB.

Untersuchungen u.a. des Bayerischen LfU haben in den letzten Jahren gezeigt, dass die dioxinähnlichen PCB in verschiedenen Umweltmatrices, z.B. in Graskulturen, eine ähnliche Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) haben wie die PCDD/PCDF [Kerst & Körner 2003a; Kerst et al. 2003; Körner et al. 2007a]. EU-weite Untersuchungen von Lebensmitteln tierischen Ursprungs bestätigen, dass der Beitrag dieser dioxinähnlich wirkenden PCB zum Gesamt-TEQ oft höher liegt als der TEQ der PCDD/PCDF [European Commission 2000] und damit die durchschnittliche ernährungsbedingte Aufnahme an Gesamt-TEQ in der EU im Bereich von 1.2–3 pg TEQ/kg Körpergewicht pro Tag liegt [Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2001]. Dies bedeutet, dass ein beträchtlicher Teil der Bevölkerung gegenwärtig die duldbare tägliche Aufnahme (TDI; tolerable daily intake) an dioxinähnlichen Substanzen noch überschreitet.

Auf dem LfU-Statuskolloquium „Dioxinähnliche PCB in der Umwelt“ im Januar 2003 waren sich die eingeladenen Experten deshalb einig, dass eine weitere Absenkung der Exposition mit diesen Schadstoffen angezeigt ist.

Auch wegen der aktuellen Neubewertung der Toxizität der nicht-dioxinähnlichen PCB, die zu einem 50- bis 60fach niedrigeren TDI-Wert führt als der bisher geltende Wert, muss die Verminderung der PCB-Exposition weiter betrieben werden [Körner 2005].

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, weitere bislang unbekannte Primär- und Sekundärquellen der (dioxinähnlichen) PCB und deren Eintragspfade in die Nahrungsketten aufzuspüren, um deren Bedeutung abschätzen zu können und somit die Grundlagen für weitere wirksame und zugleich kosteneffiziente Emissionsminderungsmaßnahmen zu schaffen.

Polybromierte Diphenylether

Um Elektrogeräte (z.B. Fernsehgeräte, Computer) schwer entflammbar zu machen, werden Kunststoffteilen (Leiterplatten, Gehäuse), aber auch vielen Textilien (Polstermöbel, Autositze, Matratzen, Zelte) Flammenschutzmittel (FSM) zugesetzt. 25 % aller FSM sind polybromierte Substanzen, die ihre flammhemmende Wirkung in der Gasphase zeigen. Unter den bromierten FSM stehen die polybromierten Diphenylether (PBDE) mengenmäßig an erster Stelle, eine Substanzklasse mit insgesamt 209 Einzelverbindungen (Kongeneren). Kommerzielle Verwendung finden technische Gemische von Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether. In Europa wurden im Jahr 1999 8 200 t PBDE als technische Gemische (Penta-, Octa- und DecaBDE-Gemisch) verbraucht [Morf et al. 2002]. Aktuellere Daten dazu sind leider nicht erhältlich.

Zahlreiche Studien belegen, dass diese persistenten Verbindungen inzwischen ubiquitär verteilt sind [Strandberg et al. 2001; Ikonomou et al. 2002; Vives et al. 2004; Tuerk et al. 2005]. PBDE konnten u.a. in Südschweden in Immissions- und Depositionsproben nachgewiesen werden [Ter Schure & Larsson 2001]. Dabei zeigte sich, dass der atmosphärische Transport der höher bromierten PBDE hauptsächlich partikelgebunden erfolgt, während TetraBDE überwiegend in der Gasphase vorliegen. Auch in Südbayern wurden im Rahmen von zwei LfU-Forschungsprojekten PBDE einschließlich des DecaBDE in Immissions- und Depositionsproben gefunden, wenngleich die Konzentrationen etwa eine Größenordnung niedriger als die der PCB lagen [Kerst & Körner 2003b; Körner et al. 2007b].

Insbesondere die Tetra- und PentaBDE sind aufgrund ihrer hohen Lipophilie stark bioakkumulierend. PBDE sind in Humanmilch weltweit nachgewiesen [Schechter et al. 2003; Vieth et al. 2005]. Im Gegensatz zu PCDD/PCDF und PCB sind die PBDE-Gehalte in Muttermilchproben aus Schweden, aber

auch in Humanproben, Fischen und Robben in Nordamerika, seit den frühen 70ern kontinuierlich gestiegen mit einer Verdopplung etwa alle drei bis sechs Jahre [Meironyté et al. 1999; Hites 2004]. Seit 1997 gehen die PBDE-Konzentrationen in der Muttermilch schwedischer Frauen offensichtlich wieder langsam zurück [Meironyté & Norén 2001], während der steigende Trend in Proben aus Nordamerika anhält [Hites 2004]. PBDE erfüllen die eng gefassten Kriterien zur Aufnahme in die POP-Konvention.

Aufgrund dieser problematischen Eigenschaften und dem Potential zur Bildung polybromierter Dibenzofurane (PBrDF) bei Herstellung, Gebrauch (Erwärmung), Recycling und Verbrennung PBDE-haltiger Kunststoffe dürfen seit 15.8.2004 in der EU Stoffe und Zubereitungen mit Gehalten von Penta- oder Octabromdiphenylether von mehr als 0.1 % nicht mehr in Verkehr gebracht werden [Richtlinie 2003/11/EG]. Die beiden PBDE-Gemische wurden auch in den Anhang X der EU-Wasserrahmenrichtlinie [Richtlinie 2000/60/EG] aufgenommen. Für DecaBDE besteht lt. Richtlinie 2003/11/EG noch Forschungsbedarf. Das Umweltbundesamt hat eine Empfehlung herausgegeben, auch auf den Einsatz von DecaBDE ganz zu verzichten [Leisewitz & Schwarz 2000].

Zur Toxikologie der PBDE gibt es noch erhebliche Kenntnislücken. Neurotoxische, endokrine und reproduktionstoxische Wirkungen sind im Tierversuch belegt worden [Eriksson et al. 2001; Kuriyama & Chahoud 2003; Talsness et al. 2003] und es hat sich gezeigt, dass bei Ratten bereits bei relativ geringer einmaliger prä- und perinataler Exposition gegenüber BDE 99 eine Störung des Hormonhaushalts auftritt und die dazugehörigen Gewebekonzentrationen nicht weit von Werten entfernt sind, die auch in menschlichem Gewebe nachgewiesen wurden [Kuriyama et al. 2007]. Insofern müssen insbesondere das ungeborene Leben und der sich entwickelnde Säugling als Risikogruppen angesehen werden.

Sekundärquellen

Als sogenannte Sekundärquellen für PCB, PBDE und verwandte persistente organische Schadstoffe sowie Schwermetalle kommen prinzipiell Orte in Frage, an denen Produkte und Abfälle, die solche Schadstoffe enthalten, bearbeitet oder gelagert werden. Es ist davon auszugehen, dass z.B. der in einer Schredderanlage verarbeitete Auto- und Elektronikschrott auch erhebliche Mengen der als FSM verwendeten PBDE enthält, die gasförmig und partikelgebunden in die Atmosphäre gelangen können, insbesondere bei Schredderschüssen. Weiterhin werden an den meisten bayerischen Schredderanlagen auch Haushaltselektrogeräte, meist als sogenannte „weiße Ware“, verarbeitet. Da Haushaltsgeräte oft sehr lange in Gebrauch sind, können daher auch Geräte anfallen, die vor 1990 (In-Kraft-Treten der PCB-Verbots-Verordnung) oder in anderen Ländern gekauft wurden. Diese können noch PCB-haltige Kleinkondensatoren enthalten.

In Nordrhein-Westfalen wurden im Umfeld einer Schredderanlage, in der Elektronikschrott verarbeitet wurde, stark erhöhte PCB-Gehalte in der Außenluft und in standardisierten Grünkohlkulturen gemessen. Erste Untersuchungen von PBDE in der Außenluft im Umfeld der Shredderanlage wiesen auf erhöhte PBDE-Immissionskonzentrationen im Vergleich zum „normalen“ städtischen Hintergrund hin [Hiester 2003, Hiester 2005].

In Nachbarschaft einer Schredderanlage in Bayern wurden in den letzten Jahren im Rahmen eines Biomonitoringprogrammes an einer benachbarten Sonderabfallverbrennungsanlage (SAV) deutlich erhöhte Immissionen (zahlreiche Schwermetalle, PCDD/PCDF und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) gemessen, die zumindest an einem der Immissionsorte wesentlich von der Schredderanlage beeinflusst sein können. Aufgrund des Verdachts erhöhter Emissionen und um die Daten speziell für die freigesetzten organischen Stoffe zu erhärten, wurde im Jahr 2004 vom LfU an dieser Schredderanlage an drei Standorten auf dem Werksgelände und an weiteren in der unmittelbaren Nachbarschaft ein standardisiertes aktives Biomonitoring durchgeführt. Die mittlerweile vorliegenden Analysen für Weidelgras und Grünkohl zeigen im Vergleich zu ländlichen und städtischen Hinter-

grundstandorten stark erhöhte Gehalte sowohl für PCB, insbesondere der dioxinähnlichen PCB, PBDE, PCDD/PCDF sowie PAK, als auch für zahlreiche Schwermetalle.

Die Ergebnisse unterstrichen die Notwendigkeit, das Monitoring an dieser Schredderanlage fortzusetzen und auf weitere Anlagen mit anderer verfahrenstechnischer Ausstattung auszuweiten, um eine umfassende und sachgerechte Bewertung der Problematik zu ermöglichen.

Bei drei ausgewählten Schredderanlagen mit unterschiedlicher verfahrenstechnischer Ausstattung wurde in den Jahren 2005 und 2006 durch aktives Biomonitoring mit standardisierten Weidelgraskulturen auf dem Gelände der Anlagen und in verschiedenen Entfernungen, ergänzt durch Depositionsmessungen für Schwermetalle, die Immissionssituation ermittelt.

Auch aus Abfalldeponien können nachweislich nennenswerte Mengen an PCB ausgasen. Bei der Untersuchung des geführten Deponiegases an sechs bayerischen Deponien wurden sehr unterschiedliche Gesamt-PCB-Gehalte zwischen 60 und 4500 ng/m³ gefunden [LfU 1999]. Über dioxinähnliche PCB und PBDE gibt es keine Daten. Es ist möglich, dass zumindest die nieder- und mittelbromierten PBDE auf ähnlichem Wege über die Gasphase aus der Deponie entweichen. Während das geführte Deponiegas verbrannt wird und damit die PCB und andere organische Stoffe weitgehend thermisch zerstört werden, entweicht ein erheblicher Teil des Deponiegases auf diffusem Wege unkontrolliert. Je nach Deponie kann der Anteil der diffusen Emissionen zwischen 10 und 90 % betragen, der mittlere Anteil wird auf 40 % geschätzt. An drei bayerischen Abfalldeponien wurden die geführten Deponiegase beprobt und die in ihnen enthaltenen Konzentrationen an PCDD/PCDF, PCB, PBDE und PAK bestimmt.

2 Probenahme und Analytik

2.1 Probenahmen in der Umgebung der Schredderanlagen

Die Ermittlung der emittentennahen Anreicherung von persistenten organischen Stoffen und Schwermetallen erfolgte an drei Schredderanlagen durch aktives Biomonitoring mit standardisierten Kulturen von Weidelgras gemäß VDI 3957 Blatt 2 [VDI 2003]. Es wurden von Mai bis Oktober fünf Serien jeweils 28 Tage lang exponiert. Dieses Verfahren wird vom Bayerischen LfU seit über zehn Jahren bayernweit an Dauerbeobachtungsstationen (DBS) zum Langzeitmonitoring an Hintergrundstandorten routinemäßig eingesetzt [Immissionsökologischer Bericht, LfU 2003]. Die neue Richtlinie VDI 3957 Blatt 10 [VDI 2004] gibt ergänzende Empfehlungen für einen emittentenbezogenen Einsatz der Bioindikatoren. Graskulturen liefern durch die große Oberfläche und gute Anströmbarkeit ihrer Blätter günstige Bedingungen für die Anreicherung nicht nur von Metallen, sondern auch der meist lipophilen organischen Substanzen aus der Atmosphäre.

Auf dem Gelände aller Anlagen wurden, soweit möglich, jeweils drei Probenahmestandorte festgelegt. Zusätzlich wurde das Biomonitoring an je zwei Standorten außerhalb der Anlage in unterschiedlicher Entfernung zur Schredderanlage durchgeführt. Davon sollte wenigstens ein Standort in Hauptwindrichtung liegen. An einer der Anlagen wurden im Laufe des Jahres 2006 ein Messpunkt in den Außenbereich der Anlage verlegt und zwei zusätzliche Messpunkte in größerer Entfernung zur Schredderanlage eingerichtet.

Zur Bewertung des Wirkungspfades Luft-Boden wurden Depositionsmessungen der Staubinhaltsstoffe (Schwermetalle) nach dem Bergerhoff-Verfahren [VDI 2119 Blatt 2, (VDI 1996a)] durchgeführt. Hierzu wurden an allen Standorten parallel zum Biomonitoring Sammelgefäße ausgebracht und, wie die Graskulturen, nach jeweils 28 Tagen gewechselt.

Aus organisatorischen Gründen musste bei den ersten vier Serien von der Expositionsdauer von 28 Tagen meist abgewichen werden. Tatsächlich wurden Graskulturen und Bergerhoff-Becher zwischen 25 und 29 Tagen ausgebracht; bei der 4. Serie an Anlage C betrug die Expositionsdauer nur 22 Tage.

Die Gräser wurden vor Ort mit einer Keramikscheren geschnitten, um einen Schwermetalleintrag durch möglichen Metallabrieb zu verhindern. Die Gräser für die Analytik organischer Stoffe wurden jeweils in Aluminiumfolie gewickelt und in einen Polyethylen-Beutel gepackt; die Proben für die Schwermetallanalytik wurden direkt in PE-Beutel gepackt. Der Transport der Proben ins LfU Augsburg erfolgte gekühlt. Die Grasproben wurden bis zur Aufbereitung bei -25 °C gelagert; übriges Grasmaterial wird weiterhin als Rückstellprobe aufbewahrt.

2.2 Anlagen und Probenahmestandorte

2.2.1 Anlage A

Anlage A hat, wie bei den meisten Schredderanlagen bisher üblich, einen trockenen Austrag der Schredderleichtfraktion. Der maximale Schredderdurchsatz beträgt 45 t/h bei einer Leistung von etwa 1600 kW. Die Anlage hat eine mittlere tägliche Gesamtbetriebszeit von neun Stunden.

Bei der Schredderanlage A wurden Weidelgraskulturen und Bergerhoff-Gefäße an den Stellen A1–A3 auf dem Werksgelände ausgebracht sowie außerhalb des Betriebsgeländes an den Standorten A4 und A5 die beide nordöstlich der Schredderanlage liegen (s. Abb. 1).

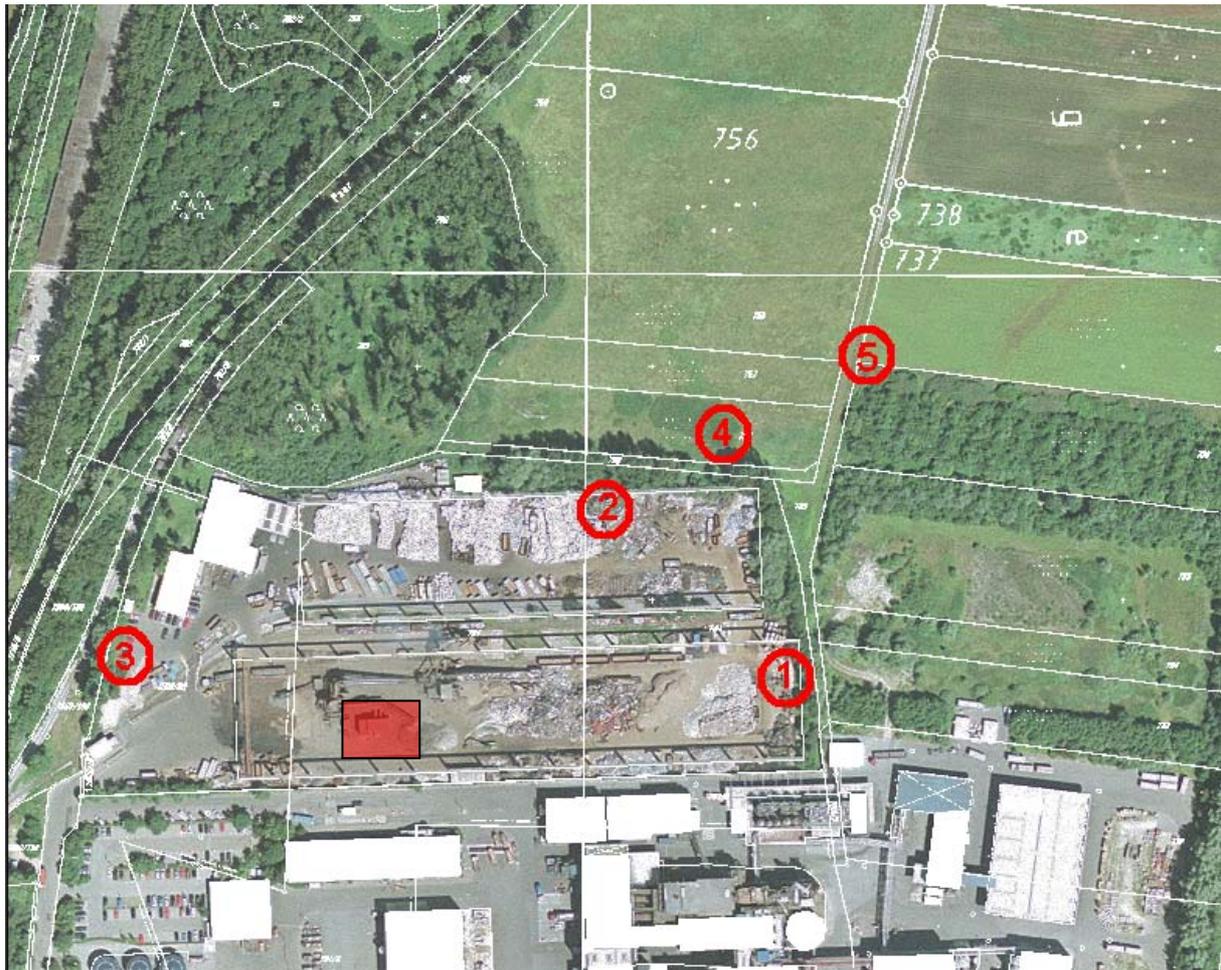


Abb. 1 Luftbildaufnahme der Schredder-Anlage A mit der Lage des Schredders und der Probenahmestandorte A1 bis A5

2.2.2 Anlage B

Anlage B ist eine Anlage mit einem nassen Austrag der Schredderleichtfraktion. Der Durchsatz der Anlage an Schrott beträgt 80 t/h bei einer Rotor-Leistung von 1250 kW. Zusätzlich ist die Anlage mit einem Absaugzyklon ausgestattet. Der größte Teil der Anlage ist eingehaust.

Am Standort B1 wurde aufgrund der sehr schwierigen Zugänglichkeit und der möglichen starken Gefährdung der Probenahmestelle durch Zugverkehr keine Probenahme durchgeführt. Ein Probenahmestandort liegt auf dem Werksgelände unmittelbar neben dem Einfahrtstor (B2), der Standort B5 unmittelbar westlich des Schredders auf dem Bahngelände. Die Standorte B3 und B4 liegen beide direkt außerhalb des Betriebsgeländes auf einer Wiese, die als Schafweide genutzt wird (s. Abb. 2).

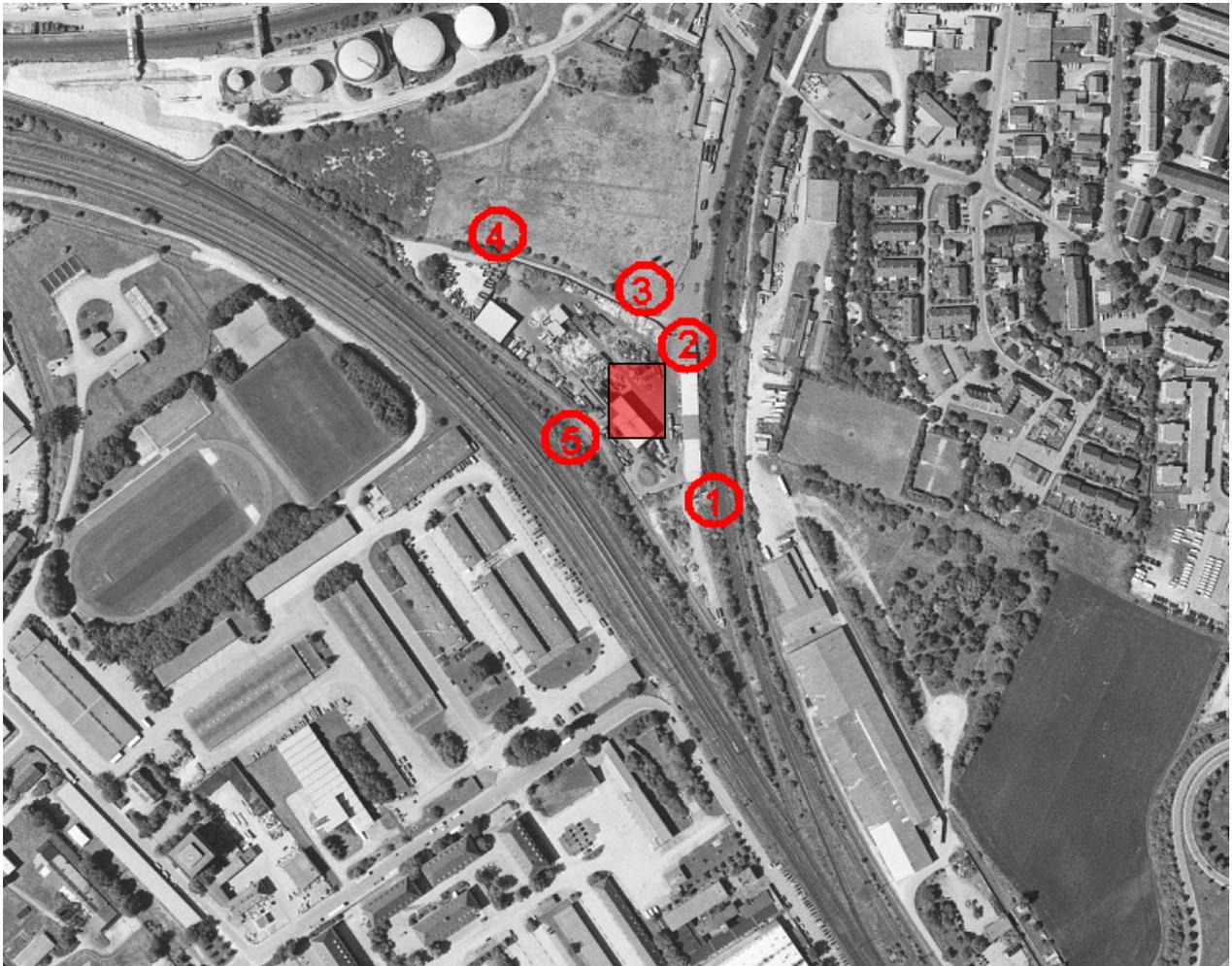


Abb. 2 Luftbildaufnahme der Schredder-Anlage B mit der Lage des Schredders und der Probenahmestandorte B1 (nicht beprobt) bis B5

2.2.3 Anlage C

Die Anlage C entspricht in der grundlegenden Technik der Anlage A, ist allerdings älter. Bei einer Antriebsleistung des Schredders von 2 000 PS liegt der mittlere Durchsatz bei etwa 85 t/h. Die Standorte C1–C3 befinden sich auf dem Werksgelände; C1 liegt unmittelbar an der Schredderanlage im Bereich der Bahnverladung (s. Abb. 3). Hier konnte wegen des zunächst zu geringen Abstandes zum Bahngleis für die ersten beiden Zeiträume 2005 keine Probenahme durchgeführt werden. Im Verlauf des Jahres 2006 (nach der 2. Serie) wurde ein Standort (C2) nordöstlich der Schredder aufgelöst und drei weitere Standorte außerhalb der Anlage neu eingerichtet: Standort C2a nordwestlich des Werksgeländes und die Standorte C6 und C7 südöstlich und südsüdöstlich des Werksareals.

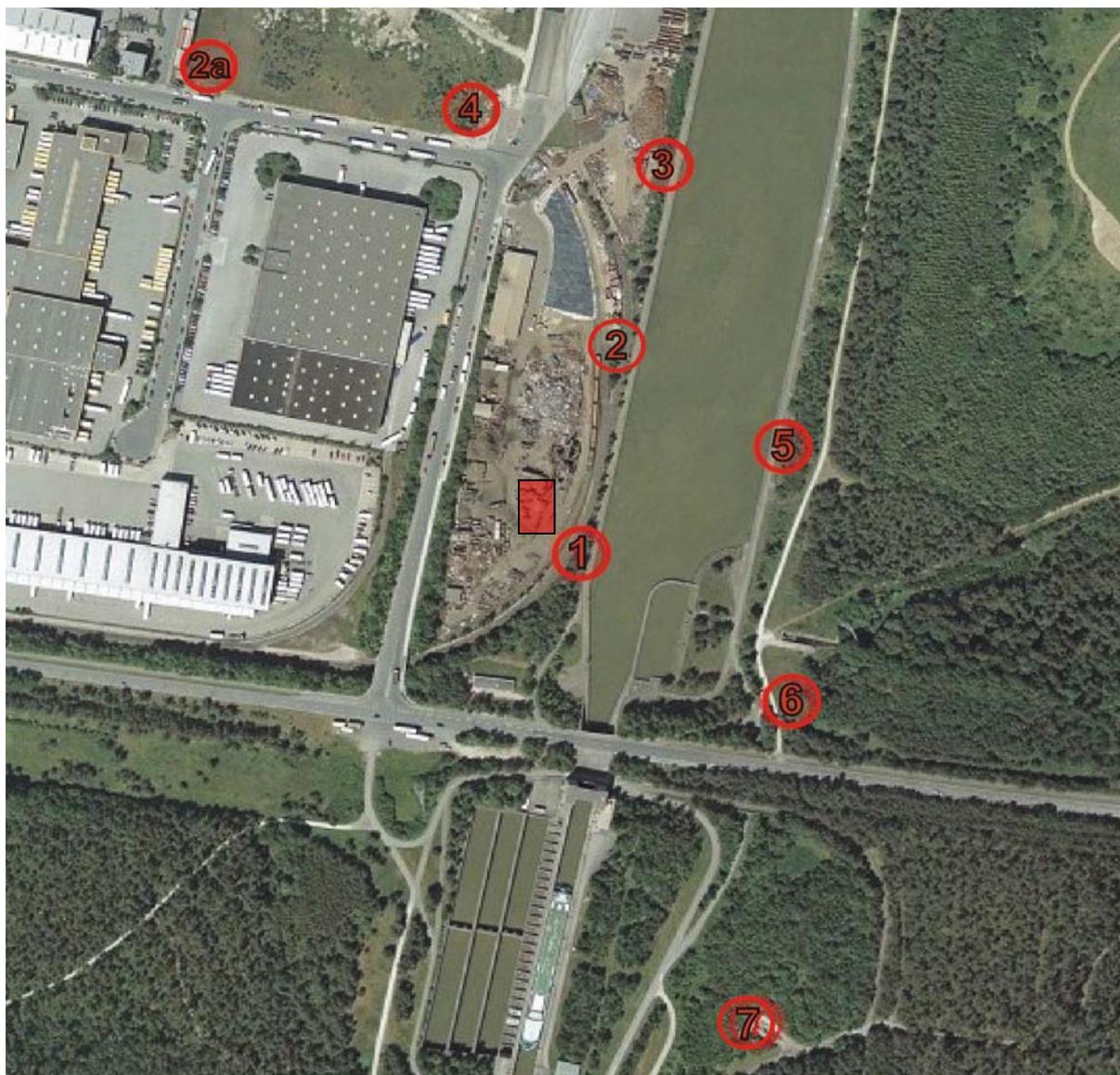


Abb. 3 Luftbildaufnahme der Schredder-Anlage C mit der Lage des Schredders und der Probenahmestandorte C1 bis C7

2.2.4 Zeitplan

Die Kurzbezeichnung der Probenahmestandorte und ihre Lage zum Schredder der jeweiligen Anlage sind gemeinsam mit der Belegung im Zeitverlauf der Untersuchung in Tab. 1 zusammengefasst. Die Station C1 konnte im Jahr 2005 wegen des zunächst zu geringen Abstandes zu einem Bahngleis im Bereich der Schrottverladung erst von der 3. Serie an bestückt werden. Nach der 2. Expositionsserie 2006 wurde der Standort C2 aufgegeben und dafür außerhalb des Anlagengeländes drei weitere Standorte (C2a, C6, C7) eingerichtet.

Tab. 1 Kurzbezeichnung und Lage der Probenahmestandorte relativ zum Schredder sowie zeitliche Belegung der Standorte während der zehn Expositions- bzw. Sammelintervalle

Standort-Kürzel	Entfernung vom Schredder [m]	Richtung vom Schredder	Serie 06/2005	Serie 07/2005	Serie 08/2005	Serie 09/2005	Serie 10/2005	Serie 06/2006	Serie 07/2006	Serie 08/2006	Serie 09/2006	Serie 10/2006
			18.05. - 15.06.	15.06. - 13.07.	13.07. - 10/11.08.	10/11.08. - 07/08.09.	07/08.09. - 05/06.10.	16/17.05. - 13/14.06.	13/14.06. - 11/12.07.	11/12.07. - 08/09.08.	08/09.08. - 05/06.09.	05/06.09. - 05/06.10
A1	170	O										
A2	130	NO										
A3	110	WNW										
A4	200	NO										
A5	250	NO										
B2	60	NO										
B3	80	N										
B4	130	NW										
B5	40	WSW										
C1	30	SO										
C2	110	NNO										
C2a	330	NW										
C3	230	NNO										
C4	230	NNW										
C5	150	ONO										
C6	210	SO										
C7	340	SSO										

2.3 Deponiegas

Zur Abschätzung der diffusen Emissionen von persistenten organischen Stoffen aus Abfalldeponien wurden im zweiten Halbjahr 2007 auf drei bayerischen Deponien Proben der geführten Deponiegase genommen und untersucht. Bei der Deponie A handelt es sich um eine ehemalige Hausmülldeponie, die seit dem 1. Juni 2005 geschlossen ist. Auf den anderen Deponien B und C werden inerte, reaktionslose Abfälle (gemäß AbfAbIV, Deponieklasse I bzw. II) abgelagert. Abb. 4 zeigt eine Übersichtsaufnahme der Deponie C.



Abb. 4 Übersichtsaufnahme der Deponie C

Die Probenahme zur Bestimmung der Gehalte an PCDD/PCDF und PCB und weiteren organischen Substanzen (PBDE, PAK) im Deponiegas erfolgte in Anlehnung an die Europäische Norm DIN EN 1948 Teil 1 [2006a] nach der Filter/Kühler-Methode. Hierzu wurde aus dem gefassten Deponiegas (Gassammelleitung vor der Gasaufbereitung durch Partikelabscheidung und Kondensation und der Gasverdichtung (Unterdruck-Bereich)) ein Teilvolumenstrom entnommen. Das Probengas wurde mit einem 10 m langen Edelstahl-Wellenschlauch aus dem Ex-Schutz-Bereich der Verdichterstation geführt und durch die Probenahmeapparatur gesaugt (s. Abb. 5).



Abb. 5 Deponiegas-Aufbereitung (Kondensatabscheidung/Trocknung, Verdichtung) an der Deponie B (rechts vorne: Probenahmestelle PCDD/PCDF-Beprobung des Deponiegases)

Das Probengas wurde über einen Quarzwattfilter zur Staubabscheidung, einen Intensivkühler zur Abscheidung kondensierbarer Gasbestandteile, zwei Impingergaswaschflaschen mit Diethylenglykol zur nasschemischen Anreicherung, einen Tropfenfänger, einen Planfilter zur Aerosolabscheidung sowie eine Quarzglaskartusche mit Feststoffadsorbens (XAD-2) zur adsorptiven Abscheidung geleitet (s. Abb. 6). Im Anschluss daran wird das Gas mit Hilfe eines Silicagel-Festbetts getrocknet und über eine regulierbare, gasdichte Drehschieberpumpe durch eine Trockengasuhr zur Bestimmung des Gasvolumens geführt. Die Probenahmedauer betrug etwa sechs Stunden, das Probenvolumen ca. 10-11 Nm³.



Abb. 6 PCDD/PCDF-Probenahme des Deponiegases an der Deponie C

Die Probe, bestehend aus den beiden Filtern, dem Adsorptionsmittel sowie der Probenflüssigkeit (Kondensat + Adsorptionsmittel + Spülflüssigkeiten), wurde in Anlehnung an DIN EN 1948 Teil 2 [2006b] mit Toluol extrahiert bzw. ausgeschüttelt, die Extrakte vereinigt und säulenchromatographisch aufgearbeitet. Vorher wurde ein Aliquot von 10 % für die Bestimmung der PAK abgetrennt.

2.4 Analytik

2.4.1 Schwermetalle

Das LfU-Labor in Augsburg verfügt durch das Langzeitmonitoring an den LfU-Dauerbeobachtungs- und Luftüberwachungsstationen über langjährige Erfahrungen im Bereich der Schwermetallanalytik von Weidelgräsern und Staubniederschlagsproben. Obwohl im Bereich Schwermetallanalytik keine formale Akkreditierung besteht, werden die zur Akkreditierung erforderlichen Anforderungen bezüglich Analytik, Dokumentation sowie interner und externer Qualitätssicherung erfüllt.

Zur Bestimmung der Schwermetalle in den Weidelgrasproben werden die Proben zunächst bei 40 °C mehrere Tage lang im Umlufttrockenschrank getrocknet. Das Probenmaterial wird mit einer Schneidmühle analysenfein gemahlen. Die Bestimmung von Quecksilber erfolgt durch direkte Analytik der gemahlene Weidelgrasproben mit Hilfe eines Feststoff-Quecksilberanalysators (AMA 254 „Advanced Mercury Analyzer“, Fa. LECO). Hierzu werden 50-100 mg Probenmaterial in Nickelschiffchen eingewogen und in einen Ofen eingebracht, wo die quecksilberhaltigen Verbindungen bei 750 °C im Sauerstoffstrom zersetzt werden. Das dabei freigesetzte elementare Quecksilber wird an einem Goldfilter adsorbiert und anschließend atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.

Zur Analyse der übrigen Schwermetalle werden 0.3 g des Probenmaterials mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid mit einem Mikrowellendruckaufschluss vollständig mineralisiert. Die Schwermetallanalytik erfolgt nach Aliquotierung und Zugabe von Rh und Lu als internem Standard per ICP-MS („Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry“) nach DIN 38406 E29 [1999].

Zur Bestimmung der Schwermetalle in den Staubniederschlagsproben erfolgt nach der gravimetrischen Bestimmung der Staubmenge ein offener Aufschluss mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid nach VDI 2267 Blatt 15, Variante C [VDI 2005a]. Analog zu den Weidelgrasproben erfolgt die Schwermetallanalytik nach Zugabe von Rhodium (Rh) und Lutetium (Lu) als internem Standard per ICP-MS nach DIN 38406 E29 bzw. nach VDI 2267 Blatt 15.

Zur Qualitätssicherung wird bei der Schwermetallanalytik mittels ICP-MS mit jeder Analysenserie zur Überprüfung der Gerätekalibration ein zertifiziertes Referenzmaterial untersucht und die Ergebnisse mittels Kontrollkarte dokumentiert. Zusätzlich wird bei der Analytik der Weidelgrasproben an ca. 25 % aller Proben eine Doppelbestimmung über das Gesamtverfahren inkl. Aufschluss durchgeführt.

Bei der Quecksilberbestimmung in Weidelgräsern mit Hilfe des Feststoff-Quecksilberanalysators wird in jeder Analysenserie mehrfach ein zertifiziertes Referenzmaterial ähnlicher Matrix (NIST 1573a) analysiert und die Ergebnisse mittels Kontrollkarte dokumentiert.

2.4.2 Organische Schadstoffe

Das LfU-Labor in Augsburg ist seit 2002 nach DIN EN ISO/IEC 17025 [2000a] für die Analytik der PCDD/PCDF und PCB in Feststoffproben und seit 2007 auch für Emissionsproben nach EN-1948 und Immissionsproben akkreditiert.

Die Bestimmung der PCDD/PCDF, Indikator-PCB, dioxinähnlichen PCB und PBDE erfolgt aus einem Extrakt. Bei den Proben vom Biomonitoring 2005 wurden 100–200 g Originalmaterial (feucht) gefriergetrocknet und anschließend mit einer Schere möglichst klein geschnitten. Bei den Proben aus dem Biomonitoring 2006 wurde die für die gesamte organische Analytik erforderliche Menge Probenmateri-

al aus dem Gefrierschrank entnommen, in einer Edelstahlschüssel mit flüssigem Stickstoff übergossen und mit einem Pistill fein zerkleinert und homogenisiert. Anschließend erfolgte für die Teilprobe zur Analytik der PCDD/PCDF, PCB und PBDE eine Gefrierdrying.

Die Analytik der PCDD/PCDF erfolgt nach DIN 38414-24 [2000b] bzw. für Deponiegasproben nach DIN EN 1948 Teil 2 und 3 [2006b,c]. Für die PCB und PBDE gibt es lediglich für die Bestimmung dioxinähnlicher PCB in Emissionsproben eine Vornorm [DIN CEN/TS 1948-4].

Zur gefriergetrockneten Probe werden ein Gemisch aller 17 2,3,7,8-substituierten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDD- und PCDF-Kongenere sowie ^{13}C -markierte Standards der sechs Indikator-PCB und der zwölf dioxinähnlichen PCB und nahezu aller relevanten PBDE-Kongenere zugesetzt. Anschließend wird die Probe 24 h im Soxhlet mit Toluol extrahiert. Die Aufreinigung erfolgt zunächst über eine Schwerkraftsäule mit saurem und basischem Kieselgel, gefolgt von einer Gelpermeationschromatographie an Bio-Beads SX-3. Anschließend werden an einer Säule mit 25 g basischem Aluminiumoxid alle PCB von den PCDD/PCDF abgetrennt. Die meisten PBDE-Kongenere befinden sich in der PCDD/PCDF-Fraktion. Letztere wird an einer Säule mit 2.5 g basischem Aluminiumoxid weiter aufgereinigt und mittels hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) nach Zusatz eines Wiederfindungsstandards auf einer schwach polaren DB-XLB Kapillarsäule (60 m) analysiert.

Die PCB-Fraktion wird nach weiterer Aufreinigung über eine Säule mit saurem und basischem Kieselgel auf einer Säule mit 5 g Aluminiumoxid in zwei Fraktionen getrennt. Die erste Fraktion enthält die mono- und höher-ortho substituierten PCB, die andere Fraktion die nicht-ortho-substituierten dioxinähnlichen PCB. Diese Abtrennung ist aufgrund der geringen Konzentrationen der nicht-ortho PCB im Vergleich zu den ortho-substituierten PCB nötig. Anschließend werden beide PCB-Fraktionen mittels HRGC/HRMS auf einer DB-XLB Kapillarsäule getrennt voneinander untersucht. Die Details zur instrumentellen Analytik sind bei Kerst & Körner [2003a], Kerst et al. [2003] und Körner et al. [2005] beschrieben. Die PBDE werden mit HRGC/MS an einer unpolaren kurzen Kapillarsäule (DB-5MS, 15 m) analysiert. Details zur instrumentellen Analytik sind von Schütz [2004] beschrieben.

Für jeden Chlorierungsgrad der PCDD bzw. PCDF und PCB werden jeweils die Massenspuren der zwei intensivsten Molekülionennmassen für die nativen Verbindungen und die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards aufgenommen. Bei den PBDE werden analog für jeden Bromierungsgrad die Massenspuren der zwei bzw. drei intensivsten Molekülionennmassen aufgenommen (für DecaBDE: Massen des $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ -Fragmentations). Die Quantifizierung erfolgt über die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren (PCDD/PCDF: Vier-Punkt-Kalibrierung, PCB: Ein-Punkt-Kalibrierung, PBDE: Drei-Punkt-Kalibrierung). Vor jeder Messserie erfolgte eine Überprüfung der Responsefaktoren durch Messung einer Kalibrierlösung. Die maximal zulässige Abweichung beträgt 25 % bzw. 20 % für die PBDE.

Die Nachweisgrenze ist definiert als das Dreifache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Die Bestimmungs- oder Quantifizierungsgrenze ist definiert als das Zehnfache der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Einzelkongenere sind diese Bestimmungsgrenzen in den Ergebnistabellen angegeben. Die Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) der PCDD/PCDF ist ohne und mit Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Kongenere angegeben. Für die PCB-TEQ-Werte wurde die Nachweisgrenze nicht berücksichtigt, da alle dioxinähnlichen PCB-Kongenere quantifizierbar waren. Die Empfindlichkeit der GC/MS-Analyse nimmt innerhalb einer Substanzgruppe mit steigendem Chlorierungsgrad ab, wodurch die Bestimmungsgrenzen entsprechend ansteigen. Von Probe zu Probe kann die Empfindlichkeit der Messung auch bei gleicher Probenmatrix und ähnlicher Probenmenge schwanken, sodass sich bei jeder Probe unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergeben.

Die Ergebnisunsicherheit der TEQ beträgt für die PCDD/PCDF etwa 25 %. Dies wird durch regelmäßige Aufarbeitung und Analyse eines zertifizierten Sediment- bzw. Klärschlamm-Referenzmaterials sichergestellt. Bei einzelnen Kongeneren kann die Ergebnisunsicherheit auch über 25 % liegen. Bei feingemahlten Proben von Fichten- und Kieferntrieben konnte durch Doppelbestimmungen gezeigt werden, dass die Ergebnisunsicherheit des PCDD/PCDF-TEQ-Wertes von 25 % im Konzentrationsbereich von etwa 1 ng TEQ/kg TS eingehalten wird [Körner et al. 2005]. Aus den Analysen des zertifizierten Sediment-Referenzmaterials ergibt sich auch für den PCB-TEQ eine Ergebnisunsicherheit von 25 %.

Für die Bestimmung der 16 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) nach US-EPA muss bei Feststoffproben eine separate Aufarbeitung einer Teilprobe durchgeführt werden. Dazu werden ca. 60 g originales Probenmaterial aus dem Gefrierschrank entnommen, in einer Edelstahlschüssel mit flüssigem Stickstoff übergossen und mit einem Pistill fein zerkleinert und homogenisiert. Anschließend erfolgt eine Lufttrocknung bei Raumtemperatur. Zu 5 g getrockneter Probe wird eine Lösung aller 16 deuterierten PAK als interner Standard zugesetzt und anschließend eine Soxhlet-Extraktion mit Cyclohexan durchgeführt. Der Extrakt wird zunächst an einer Säule mit 3 g Kieselgel (deaktiviert mit 25 % Wasser) und anschließend durch Flüssig-flüssig-Verteilung gereinigt. Bei den Deponiegasproben wurde aus den gesamten Rohextrakten jeweils ein 10 %-Aliquot für die PAK-Analytik abgetrennt.

Die PAK werden mit HRGC/MS an einer unpolaren Kapillarsäule (DB-5MS, 30 m) analysiert. Für jede Einzelsubstanz wird jeweils die Massenspur der intensivsten Molekülionenmasse für die nativen Verbindungen und die internen deuterierten Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen deuterierten Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren, die jeweils zu Beginn einer Probenserie durch Messung einer Kalibrierlösung aktuell bestimmt werden.

Zur Qualitätssicherung wird regelmäßig ein laborinternes Grasreferenzmaterial aufgearbeitet und analysiert. Bei einer Zwölfachbestimmung, die in zwei Aufarbeitungsserien innerhalb von zwei Wochen durchgeführt wurde, ergab sich für die PAK-Summe ein Variationskoeffizient (VK) von 4.2 %. Bei den einzelnen PAK lag der VK zwischen 4.5 und 19.3 %.

3 Bewertungsgrundlagen für Stoffgehalte in standardisierten Graskulturen

3.1 Einführung

Die Belastung des Menschen durch die hier betrachteten Schadstoffe erfolgt ganz überwiegend, häufig zu über 90 %, auf dem oralen Aufnahmepfad und damit überwiegend über die Nahrung. Dies gilt für die beruflich nicht spezifisch exponierte Normalbevölkerung, während an Arbeitsplätzen mit spezifischer Belastung, z.B. durch kontaminierte Stäube, die Aufnahme über die Atmung unter Umständen ein weiterer, wichtiger Expositionspfad sein kann.

Für den Übergang von Immissionsbelastungen auf den Menschen spielt daher insbesondere bei partikelförmigen bzw. staubgebundenen persistenten Schadstoffen die Vegetation eine zentrale Rolle bei der Abschätzung der Exposition der Normalbevölkerung. Dies gilt sowohl für den direkten Weg über die pflanzliche Ernährung (z.B. Gemüse, insbesondere Blattgemüse) als auch über die Nahrungskette "Futterpflanze – Nutztier – tierische Nahrungsmittel".

Die Weidelgraskultur repräsentiert einen (Futter-)Grasbestand, dessen Schadstoffgehalt – in einem einheitlichen, schadstoffarmen Bodensubstrat und mit kontrollierter Bewässerung – ganz überwiegend von Immissionseinträgen bestimmt wird. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die immissionsbedingte Stoffanreicherung in Graskulturen sich ebenso verhält wie in anderen grasartigen krautigen Pflanzen, z.B. in Futterpflanzen, sowie in blattreichen Nahrungspflanzen, insbesondere in Blattgemüse, dass also die immissionsbedingten Stoffgehalte in Graskulturen repräsentativ für die (Blatt-)Gemüse und Futterpflanzen sind.

3.2 Unterschiedliche Bewertungsstrategien

Stoffgehalte in Graskulturen können zunächst durch Vergleiche mit Werten von gering belasteten Standorten innerhalb einer Untersuchung, in einem weiteren Schritt mit Erfahrungswerten (Referenzwerten, Hintergrundwerten, Grundgehalten) aus anderen Untersuchungen mit derselben Methodik, bewertet werden (= **Relativbewertung**). Durch die zentrale Bedeutung als Repräsentant der menschlichen und tierischen Nahrungskette können aber auch weitere, z.T. gesetzlich bindende, Beurteilungswerte für pflanzliche Nahrungsmittel und Futtermittel zur Bewertung von Stoffgehalten in Graskulturen herangezogen werden (= **Absolutbewertung**).

3.2.1 Beurteilungswerte anhand von Nahrungsmittel- und Futtermittel-Höchstwerten

Zur Bewertung von Stoffanreicherungen in Weidelgraskulturen, insbesondere in Hinblick auf mögliche Gesundheitsrisiken für den Menschen, können grundsätzlich die Grenz- bzw. Höchstwerte sowie Richt- und Orientierungswerte für Schadstoffgehalte in pflanzlichen Futtermitteln sowie in pflanzlichen Nahrungsmitteln herangezogen werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die hier betrachteten Stoffe aus Immissionen in Futterpflanzen bzw. Nahrungspflanzen in ähnlichem Maße anreichern wie in zeitgleich exponierten Graskulturen am selben Standort. In einem Forschungsprojekt des LfU konnte gezeigt werden, dass die PCB und PCDD/PCDF-Gehalte in Proben von Weidelgraskulturen an

zwei Dauerbeobachtungsstationen von einem Faktor 2 niedriger bis zu einem Faktor 4 höher lagen als die Gehalte in zeitgleich an den gleichen Standorten gemähten Wiesenaufwuchsproben [Körner et al. 2006]. An einer Station wurden Proben von bodennahen Weidelgraskulturen auch auf Schwermetalle untersucht. Die Gehalte unterschieden sich nicht signifikant von denen, die in den in 150 cm Höhe exponierten Gräsern gefunden wurden.

Für die hier untersuchten Stoffe sind – soweit verfügbar – Höchstgehalte in pflanzlichen Lebensmitteln (Gemüse) und in Futtermitteln bzw. Futtermischungen entsprechend der aktuellen EU-Richtlinien bzw. Futtermittelverordnung sowie Werte der Maximalen Immissions-Dosis MID zum Schutz landwirtschaftlicher Nutztiere aus der Richtlinienreihe VDI 2310 in Tab. 2 und Tab. 3 zusammengestellt. Hierbei ist die unterschiedliche Bezugsfeuchte von Nahrungspflanzen (mit einem angenommenen durchschnittlichen Trockensubstanzgehalt (TS) von 8 %) und von Futtermitteln (88 % TS-Gehalt) und Graskulturen (100 % TS-Gehalt) zu berücksichtigen.

Auf dieser Basis können Beurteilungswerte für die Metallelemente Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Quecksilber (Hg), Thallium (Tl), Vanadium (V) und Zink (Zn) sowie für die chlororganischen Stoffgruppen der PCB und der PCDD/PCDF abgeleitet werden. Dabei sind **Höchstgehalte** aus toxikologischer Sicht festgelegte Begrenzungen, die z.B. in Futtermitteln nicht überschritten werden dürfen. **Aktionsgrenzwerte** oder auch **Auslösewerte** sind dagegen Instrumente für die zuständigen Behörden und Unternehmen, um diejenigen Fälle herauszustellen, in denen die Quelle für die Verunreinigung gefunden und Maßnahmen zu ihrer Eindämmung oder Beseitigung getroffen werden sollten. Sie sollten regelmäßig angepasst werden, um dem Rückgang z.B. vom PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCBs in den entsprechenden Umweltmedien bzw. Pflanzen Rechnung zu tragen.

Tab. 2 Höchstgehalte anorganischer Schadstoffe in pflanzlichen Lebensmitteln und Futtermitteln als Grundlage für die Beurteilung von Stoffgehalten in Graskulturen. Die Werte in den grau unterlegten Feldern werden hier zur Beurteilung genutzt (Forts.).

anorganische Elemente

Element	Futtermittel	Tierart / Nahrungsmittel	Höchstgehalt in Lebens- mitteln [mg/kg]	Höchstgehalt in Futtermitteln [mg/kg]		Quelle
				bei 88 % Trockensub- stanzgehalt	umgerechnet auf 100 % Trockensub- stanzgehalt	
			Frischsubstanz (Annahme: 8 % TS)			
As	Einzelfutter- mittel; Allein- futtermittel			2	2,3	Höchstgehalt laut Futtermittelverordnung vom 24.05.2007
Cd	Futter- Gesamtration	Pferd		0.4	0.45	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-28 [1996b]
Cd	Allein- futtermittel	Rinder, Schafe, Ziegen Kälber, Lämmer, Ziegenlämmer		1 0.5	1.15 0.57	Höchstgehalt laut Futtermittelverordnung vom 24.05.2007
Cd	Futter- Gesamtration	Rind >24 Monate		0.6	0.68	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-28 [1996b]
Cd	Gemüse	<u>außer</u> : Blatt-, Stängel-, Wurzelgemüse, Kräuter, Pilze	0.05		0.63	Höchstgehalt nach EU Verordnung 1881/2006
Cd	Gemüse	Stängel-, Wurzelgemüse, Kartoffeln	0.10		1.25	Höchstgehalt nach EU Verordnung 1881/2006
Cd	Gemüse	Blattgemüse, Kulturpilze, Knollensellerie	0.20		2.5	Höchstgehalt nach EU Verordnung 1881/2006
Hg	Alleinfutter- mittel	alle, <u>außer</u> Hunde, Katzen		0.1	0.115	Höchstgehalt laut Futtermittelverordnung vom 24.05.2007
Hg	in <u>organischer</u> Bindungsform im Futter	Huhn Schafe Schwein Rind		0.02 0.05 0.08 0.1	0.023 0.057 0.09 0.115	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-33 [1996c]

Tab. 2 (Forts.) Höchstgehalte anorganischer Schadstoffe in pflanzlichen Lebensmitteln und Futtermitteln als Grundlage für die Beurteilung von Stoffgehalten in Graskulturen. Die Werte in den grau unterlegten Feldern werden hier zur Beurteilung genutzt.

anorganische Elemente

Element	Futtermittel	Tierart / Nahrungsmittel	Höchstgehalt in Lebens- mitteln [mg/kg]	Höchstgehalt in Futtermitteln [mg/kg]		Quelle
				bei 88 % Trockensub- stanzgehalt	umgerechnet auf 100 % Trockensub- stanzgehalt	
			Frisch- substanz (8 % TS)			
Mo	Futter- Gesamtration	Mastrind, Milchkuh		10	11.5	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-37 [1998]
Mo	Futter- Gesamtration	Schaf Pferd		50 100	57 115	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-37 [1998]
Ni	Futter- Gesamtration	Rinder, Schafe, Schweine, Hühner		50	57	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-30 [2005b]
Pb	Gemüse	außer: Kohl-, Blatt- gemüse-, Kräuter, Pilze	0.10		1.25	Höchstgehalt nach EU Verordnung 1881/2006
Pb	Futter- Gesamtration	Rind <6 Monate		1.1 (0.9-1.3)	1.25	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-27 [1995a]
Pb	Gemüse	Kohl-, Blattgemüse, Kulturpilze	0.30		3.8	Höchstgehalt nach EU Verordnung 1881/2006
Pb	Alleinfutter- mittel	alle		5	5.7	Höchstgehalt laut Futtermittelverordnung vom 24.05.2007
Pb	Futter- Gesamtration	Schaf/Ziege <6 Monate		5 (4-6)	5.7	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-27 [1995a]
Tl	Futter- Gesamtration	Mastküken		0.4	0.45	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-29 [2000]
Tl	Futter- Gesamtration	Mastschweine Schafe		1.0 0.5	1.15 0.57	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-29 [2000]
V	Futter- Gesamtration	Mastküken		2	2.3	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-34 [1996]
V	Futter- Gesamtration	Legehennen Schaf		5 10	5.7 11.5	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-34 [1996]
Zn	Futter- Gesamtration	Schafe, Gehegewild		300	340	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-31 [2005c]
Zn	Futter- Gesamtration	Rinder, Pferde		500	570	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-31 [2005c]

Chrom (als Cr(III)) ist ein essenzielle Spurenelement mit geringer Toxizität; es existieren keine Höchstgehalte für Nahrungs- oder Futtermittel

Tab. 3 Höchstgehalte organischer und chlororganischer Schadstoffe in pflanzlichen Lebensmitteln und Futtermitteln als Grundlage für die Beurteilung von Stoffgehalten in Graskulturen. Die Werte in den grau unterlegten Feldern werden hier zur Beurteilung genutzt.

organische Verbindungen

Komponente / Stoffklasse	Futtermittel	Tierart / Nahrungsmittel	Höchstgehalt in Lebensmitteln [ng/kg]	Höchstgehalt in Futtermitteln [ng/kg]		Quelle
				bei 88 % Trockensubstanzgehalt	umgerechnet auf 100 % Trockensubstanzgehalt	
			Frischsubstanz (8 % TS)			
PCDD/F	Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs außer Öle + Nebenerzeugnisse		0.75 als WHO-TEQ	0.85 als WHO-TEQ	Höchstgehalt nach FuttermittelVO Stand 24.05.2007
	Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs außer Öle + Nebenerzeugnisse		0.5 als WHO-TEQ	0.57 als WHO-TEQ	Aktionsgrenzwert nach FuttermittelVO Stand 24.05.2007
	Obst, Gemüse, Getreide		0.4 als WHO-TEQ		5 als WHO-TEQ	Empfehlung der Kommission 06.02.2006 2006/88/EG Auslösewert
	Futter-Gesamtration	Milchkühe an Zielwert "Mensch" (TDI 1 pg WHO-TEQ/ kg KG*d) orientiert		0.1 als WHO-TEQ	0.115 als WHO-TEQ	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-46 [2005d]
PCDD/F + PCB	Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs außer Öle + Nebenerzeugnisse		1.25 als WHO-TEQ	1.4 als WHO-TEQ	Höchstgehalt nach FuttermittelVO Stand 24.05.2007
nur DL-PCB (dioxin-ähnliche)	Futtermittel-Ausgangserzeugnisse	pflanzlichen Ursprungs außer Öle + Nebenerzeugnisse		0.35 als WHO-TEQ	0.40 als WHO-TEQ	Aktionsgrenzwert nach FuttermittelVO Stand 24.05.2007
nur DL-PCB (dioxin-ähnliche)	Obst, Gemüse, Getreide		0.2 als WHO-TEQ		2.5 als WHO-TEQ	Empfehlung der Kommission 06.02.2006 2006/88/EG Auslösewert
PCB (sechs Indikator-Kongeneren)	Futter-Gesamtration	Milchkühe, Mastbullen, Mastküken (die jeweils niedrigsten MID-Werte für PCB-Einzelkomponenten wurden kombiniert)		34 µg/kg Summe über 6 Kongeneren	39 µg/kg Summe über 6 Kongeneren	Maximale Immissionsdosis VDI 2310-32 (1995b)
PAK Leitkomponente: Benzo(a)pyren	Nahrung für Säuglinge und Kleinkinder	auch: Getreidebeikost und andere Beikost für Säuglinge und Kleinkinder	1.0		12.5 µg/kg	Höchstgehalt nach Verordnung (EG) 208/2005

3.2.2 Beurteilung anhand von Schwellenwerten

Eine weitere Möglichkeit zur Bewertung von Stoffgehalten in standardisierten Graskulturen bieten die "natürlichen" Stoffgehalte, die sich durch die Aufnahme aus dem standardisierten Substrat (Einheitserde Typ 0) und durch die Hintergrund-Immissionsbelastung (ohne Emittenteneinfluss) in der Blattmasse von Graskulturen einstellt. Aus derartigen Hintergrundgehalten (Normalgehalten, Grundgehalten) werden Schwellenwerte berechnet, oberhalb derer von einer immissionsbedingten Stoffanreicherung, d.h. von einem signifikanten Immissionseinfluss, auszugehen ist.

Schwellenwerte als Beurteilungswerte für immissionsbedingte Stoffanreicherungen berechnen sich aus mittleren Normalgehalten (Normalwerten) zuzüglich deren Schwankungsbreiten. Die Normalgehalten werden aus dem Gesamtdatensatz über mehrere Stationen und Expositionsserien durch ein statistisches Filterverfahren errechnet, das erhöhte (d.h. potenziell immissionsbeeinflusste) und von der Normalverteilung abweichende Werte in einem schrittweisen Verfahren eliminiert. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Ausreißer nach Nalimov ist in Lozán und Kausch (1998) beschrieben.

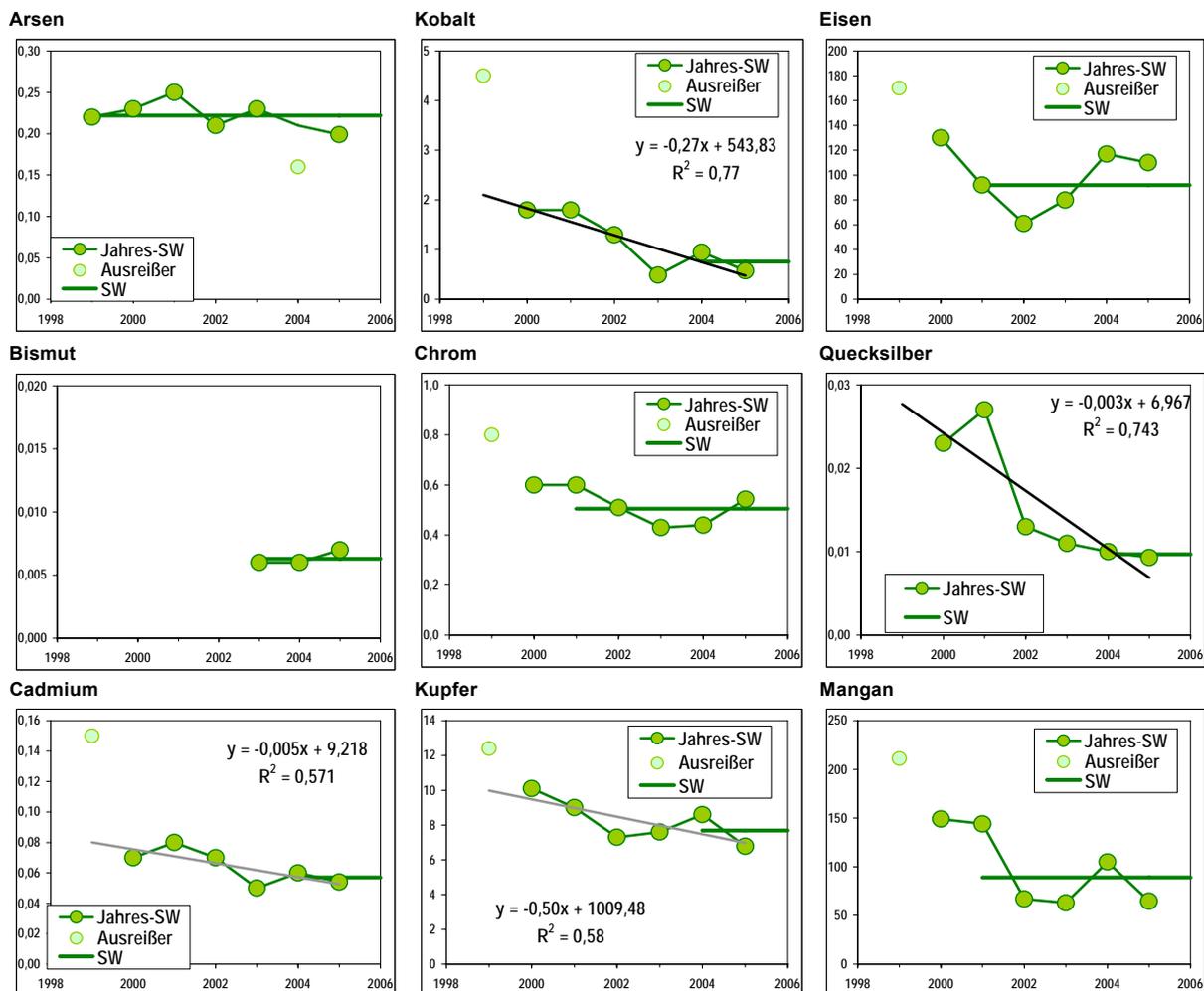


Abb. 7 "Schwellenwerte" als Beurteilungswerte für Stoffgehalte (As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn) in Graskulturen auf der Basis von Schwellenwerten von sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern während der Jahre 1999 bis 2005. Ausreißer (nach Nalimov, hellgrüne Symbole) und signifikante Zeitrends (schwarze bzw. graue Regressionsgeraden und -gleichungen) sind hervorgehoben. Die abgeleiteten Beurteilungswerte (Schwellenwerte) sind als horizontale dunkelgrüne Linie dargestellt. Weitere Erläuterungen im Text.

Die verbleibenden, annähernd normalverteilten Daten repräsentieren die Hintergrundgehalte (Normalgehalte); der Schwellenwert ist definiert als Mittelwert aller Normalgehalte plus 3fache Standardabweichung der Normalgehalte. Dieser Schwellenwert ist synonym der Wirkungsnachweisgrenze nach VDI 3957 Blatt 2 (2003), S. 24. Der hier verwendete Begriff „Schwellenwert“ ist ein rein statistisch abgeleiteter Wert und nicht mit den Schwellenwerten aus der Luftreinhaltung (z.B. LAI) gleichzusetzen.

Datengrundlage für die Ermittlung von Normalwerten (NW) und Schwellenwerten (SW) bieten die laufend an den sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern erhobenen Stoffgehalte in Graskulturen, die – wie in der vorliegenden Untersuchung – in fünf jeweils vierwöchigen Expositionsserien zwischen Mitte Mai und Anfang Oktober ausgebracht werden. Neben den sechs ländlich geprägten Stationen, welche die wichtigsten Regionen Bayerns repräsentieren, umfasst das Netz der Dauerbeobachtungsstationen in Bayern zwei weitere Stationen in städtischen Ballungsräumen (München, Augsburg). Für die 17 hier untersuchten anorganischen Elemente wurden die ermittelten Schwellenwerte (SW) in Graskulturen über die jeweils fünf Expositionsserien der Jahre 1999 bis 2005 genutzt und zu Jahreswerten zusammengefasst. Für Quecksilber, Molybdän und Bismut liegen Daten erst seit 2000, 2001 bzw. 2003 vor.

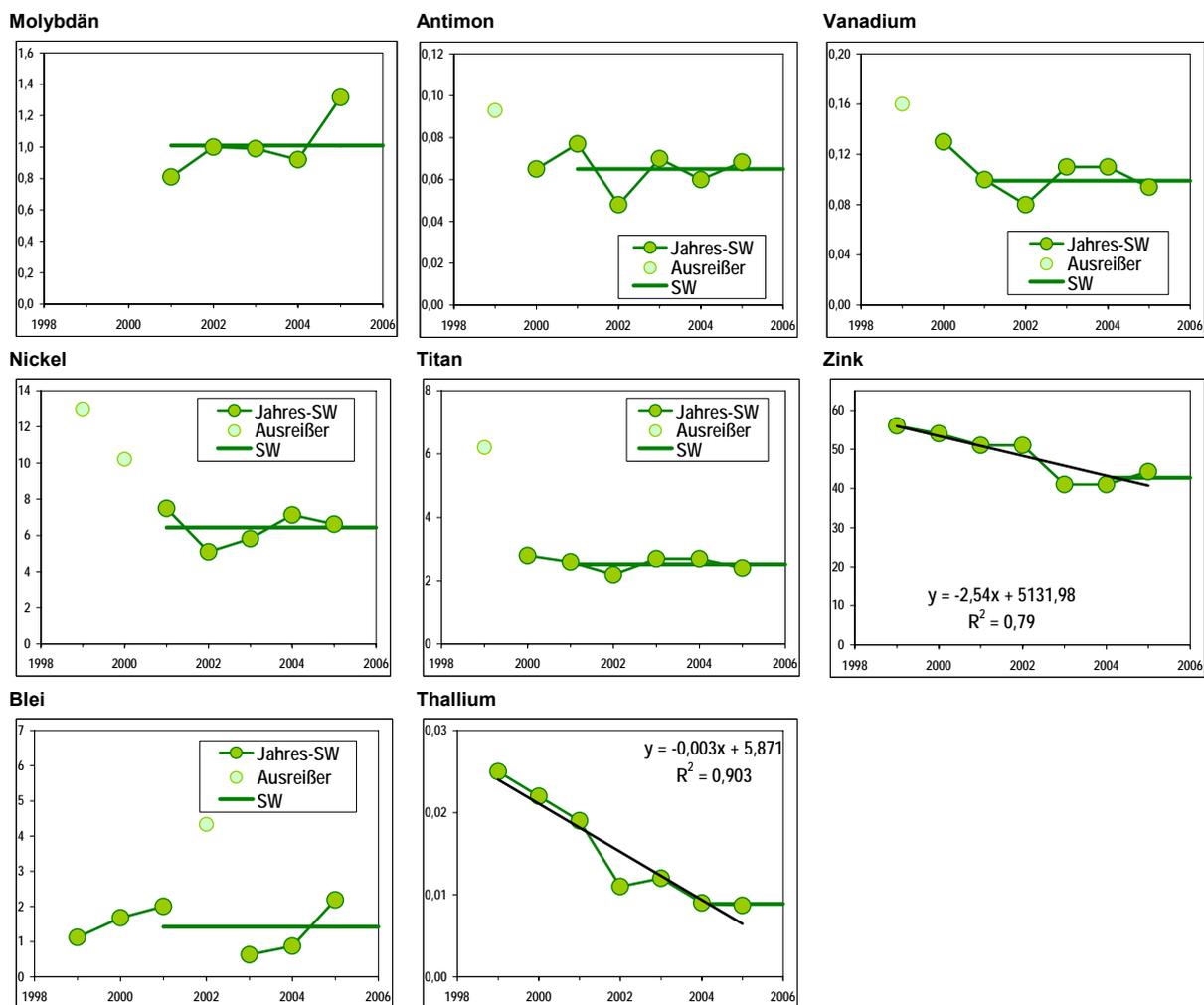


Abb. 8 "Schwellenwerte" als Beurteilungswerte für Stoffgehalte (Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, Tl, V, Zn) in Graskulturen auf der Basis von Schwellenwerten von sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern während der Jahre 1999 bis 2005. Ausreißer (nach Nalimov, hellgrüne Symbole) und signifikante Zeit-trends (schwarze bzw. graue Regressionsgeraden und –gleichungen) sind hervorgehoben. Die abgeleiteten Beurteilungswerte sind als horizontale dunkelgrüne Linie dargestellt. Weitere Erläuterungen im Text.

Für die organischen Stoffgruppen der PAK, PCB und PCDD/PCDF wurden die Serien 1 bis 3 (Früh-sommer/Hochsommer) als Mischprobe sowie die Serien 4 (Spätsommer) und 5 (Frühherbst) jeweils getrennt analysiert und die Schwellenwerte aufgrund meist signifikanter Unterschiede im Verlauf dieser drei Zeitabschnitte, jeweils separat berechnet. Als Basis für die Bewertung im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden über diese Zeitabschnitte hinweg mittlere Schwellenwerte als gewichtete Mittelwerte über diese drei Zeitabschnitte berechnet.

Die bis zu sieben (Jahres-)Werte umfassenden Datensätze für jedes Metall bzw. Stoffgruppe wurden zunächst auf Ausreißer (signifikante Abweichungen von der Normalverteilung) untersucht (Ausreißer-test nach Nalimov) und die ggf. abweichenden Werte eliminiert. Mittels Regressionsanalyse wurde geprüft, ob die Schwellenwerte von 1999 bis 2005 einem zeitlichen Trend folgen. In zehn von 32 Fällen wurden signifikante, stets negative Zeittrends gefunden. In diesen Fällen wurde als Beurteilungswert der Mittelwert nur über die Schwellenwerte der beiden letzten Jahre (2004 und 2005) berechnet. In den anderen Fällen, d.h. beim Fehlen zeitlicher Trends, wurde der Mittelwert über die Schwellenwerte der letzten fünf Jahre (ohne Ausreißerwerte) berechnet.

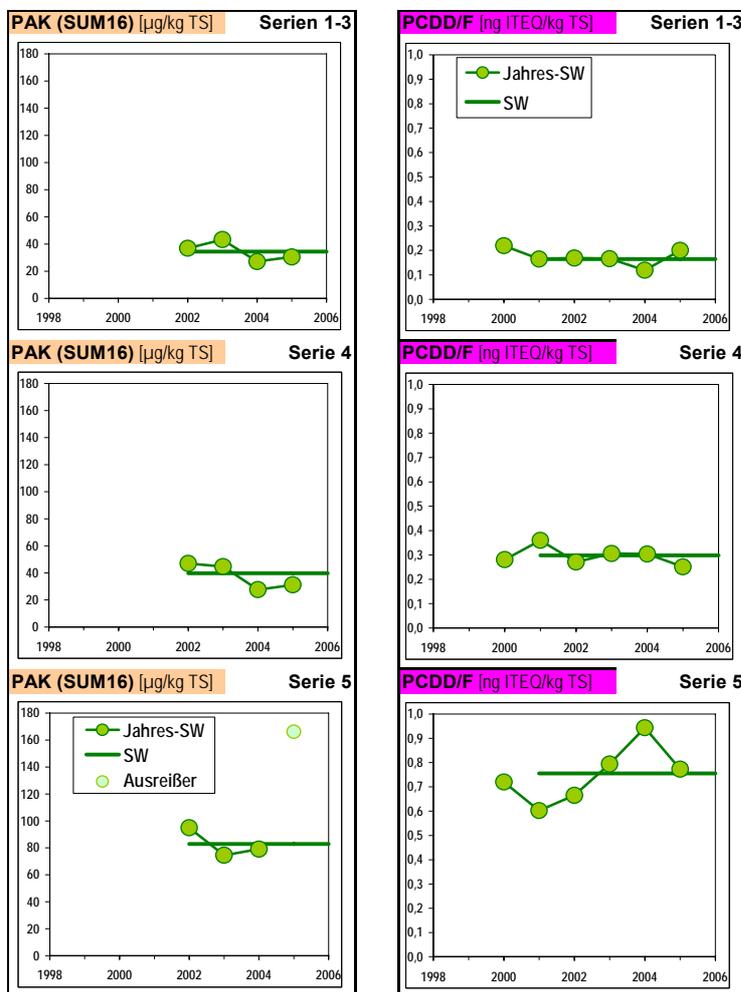


Abb. 9 "Schwellenwerte" als Beurteilungswerte für Stoffgehalte organischer und chlororganischer Verbindungen (PAK als Summe über 16 PAK nach US-EPA; PCDD/PCDF) während drei Zeitabschnitten/Jahr in Graskulturen auf der Basis von Schwellenwerten von sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern während der Jahre 1999 bis 2005. Ausreißer (nach Nalimov, hellgrüne Symbole) sind hervorgehoben. Es wurden keine signifikanten Zeittrends beobachtet. Die abgeleiteten Beurteilungswerte sind als horizontale dunkelgrüne Linie dargestellt. Weitere Erläuterungen im Text

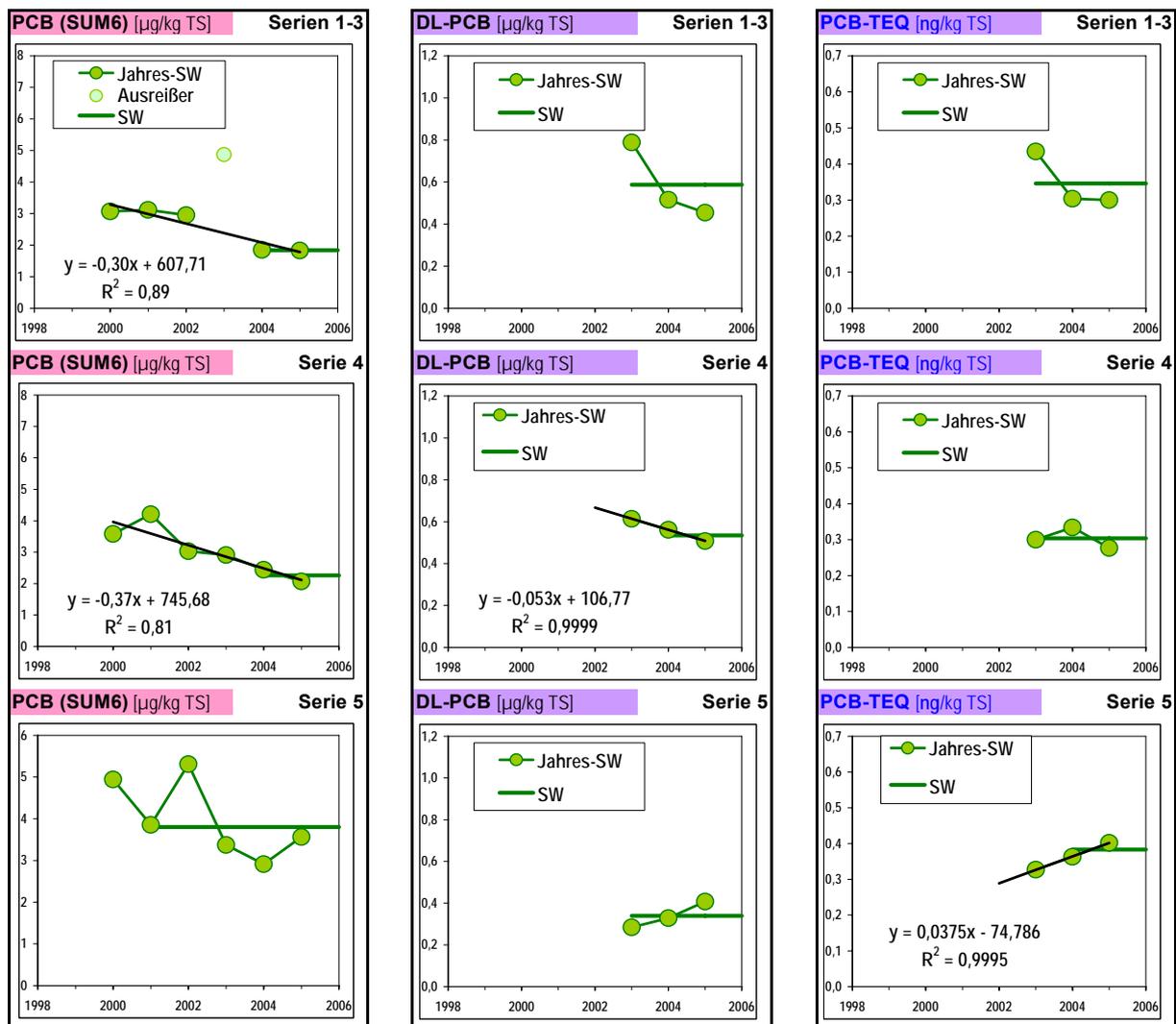


Abb. 10 "Schwellenwerte" als Beurteilungswerte für polychlorierter Biphenyle (Summe über sechs Indikator-PCB, dioxinähnliche PCB [$\mu\text{g/kg TS}$ bzw. ng WHO-TEQ/kg TS] während drei Zeitabschnitten/Jahr in Graskulturen auf der Basis von Schwellenwerten von sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern während der Jahre 1999 bis 2005. Ausreißer (nach Nalimov, hellgrüne Symbole) und signifikante Zeittrends (schwarze bzw. graue Regressionsgeraden und -gleichungen) sind hervorgehoben. Der abgeleitete Schwellenwert ist als horizontale dunkelgrüne Linie dargestellt. Weitere Erläuterungen im Text.

In Abb. 7 und Abb. 8 sind für die 17 anorganischen Elemente in Graskulturen, in Abb. 9 und Abb. 10 für die organischen Substanzgruppen (PAK; PCB, PCDD/PCDF) die Schwellenwerte aus den ländlichen Dauerbeobachtungsstationen und die daraus abgeleiteten Beurteilungswerte dargestellt und in Tab. 4 und Tab. 5 aufgelistet.

Die getrennte Auswertung in drei Zeitabschnitten und die Darstellung bei gleicher Skalierung (innerhalb einer Substanzgruppe) verdeutlicht, dass die Schwellenwerte und damit auch die Hintergrundgehalte an PAK und PCDD/PCDF sowie der PCB (nur Summe über sechs Indikator-PCB) in Graskulturen im Verlauf der Vegetationsperiode vom Früh- und Hochsommer (Serien 1-3) bis zum Frühherbst (Serie 5) meist deutlich ansteigen. Einen im Verlauf der letzten Jahre meist rückläufigen Trend zeigen nur die PCB-Gehalte. Als Bewertungsbasis (Jahres-Schwellenwert) wird ein gewichteter Mittelwert über die drei Zeitabschnitte (Serien 1-3 dreifach gewichtet) berechnet (Tab. 5).

Tab. 4 Beurteilungswerte "Schwellenwert" für 17 anorganische Elemente auf der Basis von Schwellenwerten an sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) in Bayern

Element / Stoffgruppe	Kürzel	Serien	Zeitbasis	Einheit	Beurteilungswert "Schwellenwert" (Jahreswerte)			zum Vergleich: Futter-/Nahrungsmittel-Höchstwert ^A (bei 100 % TS)
					Minimum	Maximum	Mittelwert	
Arsen	As	1-5	2001-2005 (ohne 2004)	mg/kg TS	0.20	0.25	0.22	2.3
Bismut	Bi	1-5	2003-2005	mg/kg TS	0.006	0.007	0.0063	-
Cadmium	Cd	1-5	2004-2005	mg/kg TS	0.054	0.060	0.057	0.45
Kobalt	Co	1-5	2004-2005	mg/kg TS	0.58	0.95	0.76	-
Chrom	Cr	1-5	2001-2005	mg/kg TS	0.43	0.60	0.50	-
Kupfer	Cu	1-5	2004-2005	mg/kg TS	6.8	8.6	7.7	-
Eisen	Fe	1-5	2001-2005	mg/kg TS	61	117	95	-
Quecksilber	Hg	1-5	2004-2005	mg/kg TS	0.0093	0.0100	0.0097	0.115
Mangan	Mn	1-5	2001-2005	mg/kg TS	63	144	89	-
Molybdän	Mo	1-5	2001-2005	mg/kg TS	0.81	1.32	1.0	11.5
Nickel	Ni	1-5	2001-2005	mg/kg TS	5.1	7.5	6.5	57
Blei	Pb	1-5	2001-2005 (ohne 2002)	mg/kg TS	0.63	2.2	1.4	1.25
Antimon	Sb	1-5	2001-2005	mg/kg TS	0.048	0.077	0.065	-
Titan	Ti	1-5	2001-2005	mg/kg TS	2.2	2.7	2.5	-
Thallium	Tl	1-5	2004-2005	mg/kg TS	0.0087	0.0090	0.0089	0.45
Vanadium	V	1-5	2001-2005	mg/kg TS	0.094	0.110	0.10	2.3
Zink	Zn	1-5	2004-2005	mg/kg TS	41	44	43	340

Es ist hervorzuheben, dass für die meisten Metallelemente die aus Höchstgehalten bzw. Aktionsgrenzwerten oder Auslösewerten abgeleiteten Beurteilungswerte in der Regel ein bis zwei Größenordnungen über den Schwellenwerten liegen (Tab. 4) - mit Ausnahme von Blei, wo die beiden, auf unterschiedlicher Basis abgeleiteten Beurteilungswerte annähernd gleich groß sind. Der auf der Grundlage der Gesamtfuttermittel für Jungrinder [VDI 2310 Blatt 27 (1995a)] abgeleitete Beurteilungswert liegt mit 1.25 mg/kg TS sogar etwas niedriger als der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern (1.4 mg/kg TS).

Ähnlich dicht beisammen liegen die Schwellenwerte und Höchstgehalt-basierten Beurteilungswerte für dioxinähnliche PCBs (als WHO-TEQ) und für PCDD/PCDF (Tab. 5).

Tab. 5 Beurteilungswerte "Schwellenwert" für fünf organische Substanzgruppen, differenziert nach Serien, auf der Basis von Schwellenwerten an sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) in Bayern

Element / Stoffgruppe	Kürzel	Serien	Zeitbasis	Einheit	Beurteilungswert "Schwellenwert" (Jahreswerte)				zum Vergleich: Futter-/Nahrungsmittel- Höchstwert ^A (bei 100 % TS)
					Mini- mum	Maxi- mum	Mittelwert		
							Serien	gewich- tet	
PAK (Sum 16)	PAK 16	1-3	2002-2005	µg/kg TS	27	43	34	52	-
PAK (Sum 16)	PAK 16	4	2002-2004	µg/kg TS	28	47	40		
PAK (Sum 16)	PAK 16	5	2002-2004	µg/kg TS	75	95	83		
PCB (Sum 6)	PCB 6	1-3	2004-2005	µg/kg TS	1.8	1.9	1.8	2.3	39
PCB (Sum 6)	PCB 6	4	2004-2005	µg/kg TS	2.1	2.4	2.25		
PCB (Sum 6)	PCB 6	5	2001-2005	µg/kg TS	2.9	5.3	3.8		
dioxinähnliche PCB	DL-PCB	1-3	2003-2005	µg/kg TS	0.46	0.79	0.59	0.53	-
dioxinähnliche PCB	DL-PCB	4	2004-2005	µg/kg TS	0.51	0.56	0.54		
dioxinähnliche PCB	DL-PCB	5	2003-2005	µg/kg TS	0.28	0.41	0.34		
dioxinähnliche PCB	PCB-TEQ	1-3	2004-2005	ng TEQ/ kg TS	0.30	0.44	0.35	0.34	0.40
dioxinähnliche PCB	PCB-TEQ	4	2004-2005	ng TEQ/ kg TS	0.28	0.33	0.30		
dioxinähnliche PCB	PCB-TEQ	5	2001-2005	ng TEQ/ kg TS	0.33	0.40	0.38		
PCDD + PCDF	PCDD/F	1-3	2001-2005	ng TEQ/ kg TS	0.12	0.20	0.16	0.31	0.57
PCDD + PCDF	PCDD/F	4	2001-2005	ng TEQ/ kg TS	0.25	0.36	0.30		
PCDD + PCDF	PCDD/F	5	2001-2005	ng TEQ/ kg TS	0.60	0.94	0.76		

^A vgl. Tab. 1 und Tab. 2

4 Ergebnisse und Diskussion Schredderanlagen

4.1 Standardisierte Weidelgraskulturen

4.1.1 Schwermetalle

In Abb. 11 bis Abb. 27 werden die Schwermetallkonzentrationen in den Weidelgraskulturen für die einzelnen Probenahmezeiträume an den verschiedenen Probenahmestellen bei den drei Schredderanlagen dargestellt. In jeweils drei Diagrammen sind die Einzelwerte für die drei Schredderanlagen getrennt dargestellt. Aufgrund der häufig vergleichbaren Konzentrationsniveaus sind die Ergebnisse der Anlagen A und B meist im selben Maßstab dargestellt, während für die Ergebnisse im Bereich der Anlage C die Skalierung an die in der Regel deutlich höheren Gehalte angepasst wurde. Im vierten Diagramm (rechts unten) sind für alle Messpunkte der drei Anlagen Jahresmittelwerte, berechnet über die fünf Serien eines Untersuchungsjahres, gemeinsam mit den Schwellenwerten und - soweit verfügbar - mit weiteren Beurteilungswerten auf der Basis von Höchstwerte oder Auslöse- bzw. Aktionsgrenzwerten für Futtermittel oder Nahrungsmittel dargestellt.

Die Schwellenwerte (SW) sollen Hintergrundwerte von „echten“ Immissionswirkungen unterscheiden (Hintergrundwert < Schwellenwert < „echte Immissionswirkung“). Die Schwellenwerte (SW) kennzeichnen die Obergrenze der Hintergrundbelastung ohne direkten Emittenteneinfluss. Stoffkonzentrationen oberhalb der Schwellenwerte deuten auf immissionsbedingte Anreicherungen hin.

Die **Arsen**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben sind in Abb. 11 dargestellt. An den Anlagen A und B liegen alle Proben (Jahresmittelwert) im Bereich des Schwellenwertes und damit sehr deutlich unter dem Beurteilungswert (Basis: Höchstgehalt in Futtermitteln). Die Schwankungen sowohl zwischen den Probenahmestandorten als auch zwischen den Expositionsserien sind hier gering. Die etwas erhöhten Werte bei A1 und A2 im Jahr 2006 sind auf die deutlich überdurchschnittlichen As-Gehalte während einer einzelnen Expositionsserie (10/2006) zurückzuführen.

Die As-Konzentrationen im Bereich der Anlage C liegen dagegen meist sehr deutlich, z.T. um einen Faktor >10, über dem Schwellenwert. Im Jahr 2005 übersteigen sie deutlich das Niveau des zweiten Untersuchungsjahres (2006) und sind - abweichend von den Ergebnissen für die meisten anderen Elemente - am Probenahmestandort C3 höher als bei C1 oder C2. Auffallend ist die hohe zeitliche Variabilität der As-Gehalte an den Standorten C2 und C3 sowie ein einzelner hoher Wert bei C4 (09/2005), der zeitgleich mit dem Spitzenwert am Standort C3 auftritt. Mit Ausnahme der Probenahmestandorte C6 und C7 (nur im Jahr 2006) liegen alle As-Werte über dem Schwellenwert, an den Standorten C1, C2 und C3 auch über dem Beurteilungswert (Basis: Höchstgehalt in Futtermitteln).

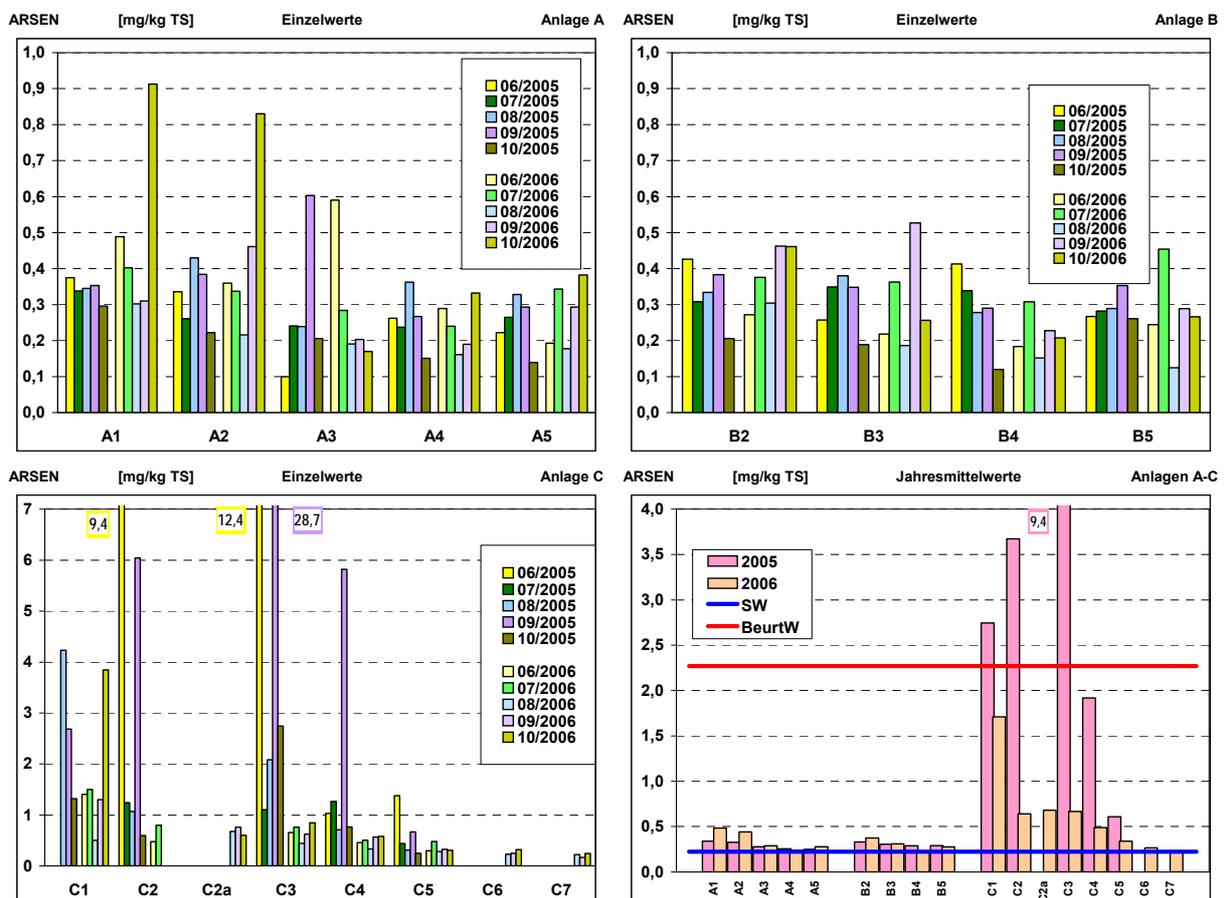


Abb. 11 **Arsen**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (0.22 mg/kg TS, blau) und der Beurteilungswert auf der Grundlage des Höchstgehaltes für Einzel- und Alleinfuttermittel lt. FuttermittelVO (2.3 mg/kg TS, rot) sind als Linien dargestellt.

In Abb. 12 sind die **Bismut**-Gehalte in den Weidelgrasproben dargestellt. An den Anlagen A und C unterscheiden sie sich zwischen den Untersuchungsjahren wenig, sind aber zwischen den Expositionsserien sehr variabel, vor allem im Bereich der Anlage A. Einzelwerte und Jahresmittelwerte liegen fast ausnahmslos über dem Schwellenwert von 0.0063 mg/kg TS und sind im Nahbereich der Schredderanlagen (A1 bis A3, C1 bis C4) merklich höher als in größerer Entfernung.

Bei der Anlage B fällt die Diskrepanz zwischen relativ niedrigen Bi-Gehalten im Jahr 2005 und zum Teil extrem hohen Werten an den Probenahmestandorten B2 und B3 im Jahr 2006 auf. Am Standort B2 treten diese hohen Bismut-Gehalte relativ konstant während aller fünf Expositionsserien auf, während am Standort B3 die zeitlichen Schwankungen sehr ausgeprägt sind. Die Jahresmittelwerte für 2006 liegen an diesen beiden Standorten um das drei- bis vierfache über dem höchsten Wert der Schredderanlage C (bei Standort C1), der wiederum den Schwellenwert rund 100fach übertrifft.

Beurteilungsgrundlage für Bismut auf der Basis von Nahrungsmittel- und Futtermittel-Höchstwerten etc. existieren nicht. Die extrem hohen Bismut-Gehalte auf dem Betriebsgelände der Anlage B sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf besonders bismuthaltigen Input zurückzuführen.

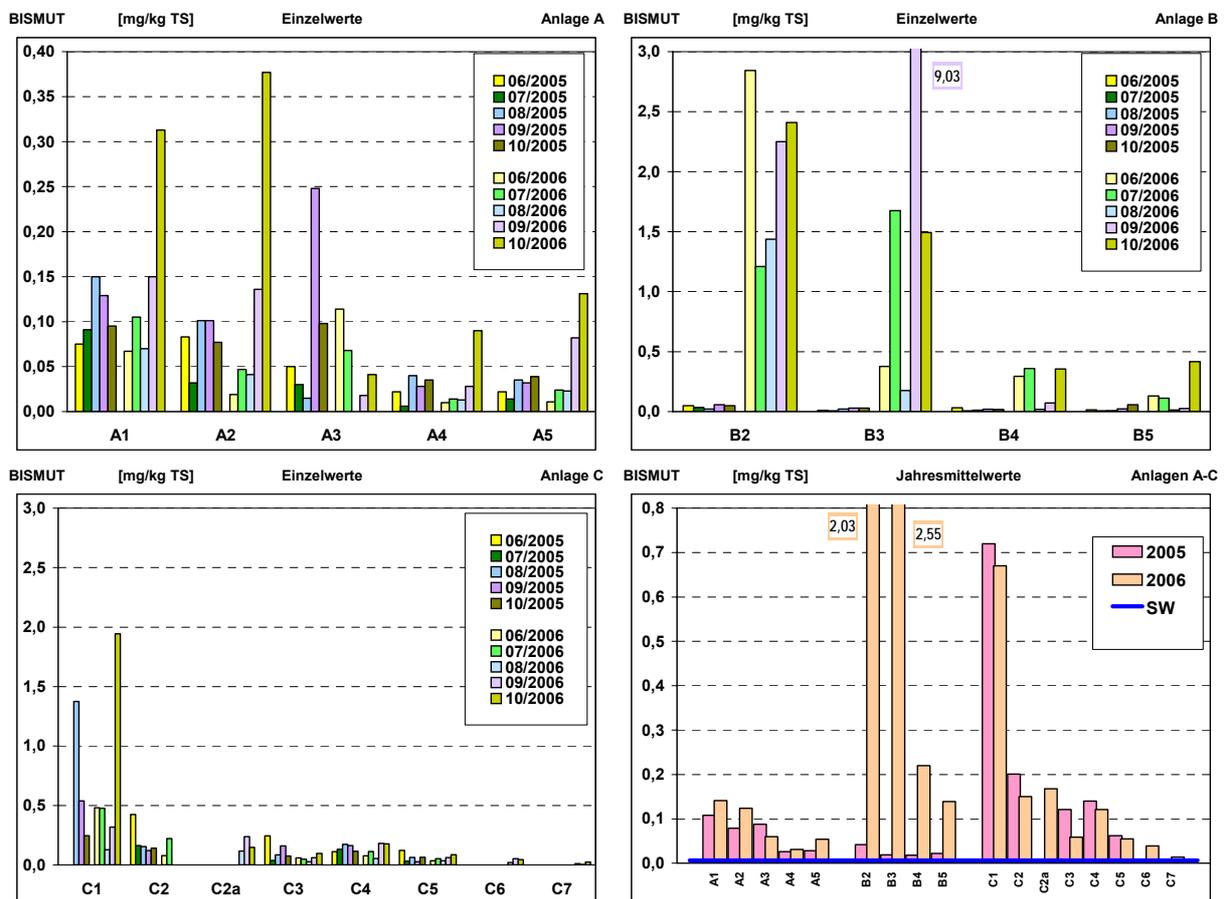


Abb. 12 **Bismut**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (0.0063 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Cadmium**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben sind in Abb. 13 dargestellt. Bei eher geringen Unterschieden zwischen beiden Untersuchungsjahren liegen die Cd-Gehalte im Bereich der Anlage B meist nur wenig über dem Schwellenwert von 0.057 mg/kg TS - maximal um einen Faktor 3.5 (Jahresmittelwerte) -, während im Bereich der Anlagen A und C der Schwellenwert sehr deutlich, meist um mehr als das zehnfache, überschritten wird. Dies gilt auch für die meisten Probenahme-standorte außerhalb der beiden Anlagen (außer: Standort C7). An diesen Standorten wird z.T. auch der Beurteilungswert (Basis: Gesamtfutterration für Pferde, VDI-Richtlinie 2310-28 (VDI 1996b) von 0.45 mg/kg TS erreicht oder übertroffen. Der Beurteilungswert auf der Basis der EU-Höchstgehalte in Gemüse (nicht: Blatt-, Stängel- oder Wurzelgemüse) liegt mit 0.63 mg/kg TS nur wenig höher und wird an zwei Probenahmestandorten außerhalb der Schredderanlagen übertroffen (A5, C4)

Die Cadmium-Gehalte am Standort C1 übertreffen alle anderen Standorte um mindestens das fünffache und sind zudem im zeitlichen Verlauf sehr variabel (Faktor >10). Ähnlich starke zeitliche Schwankungen der Cd-Gehalte - auf deutlich niedrigerem Niveau - werden an allen Standorten im Bereich der Schredderanlage A beobachtet. Die fünfte Serie im Jahr 2006 (10/2006) weist an vier der fünf Standorte im Bereich der Anlage A die deutlich höchsten Cd-Gehalte auf.

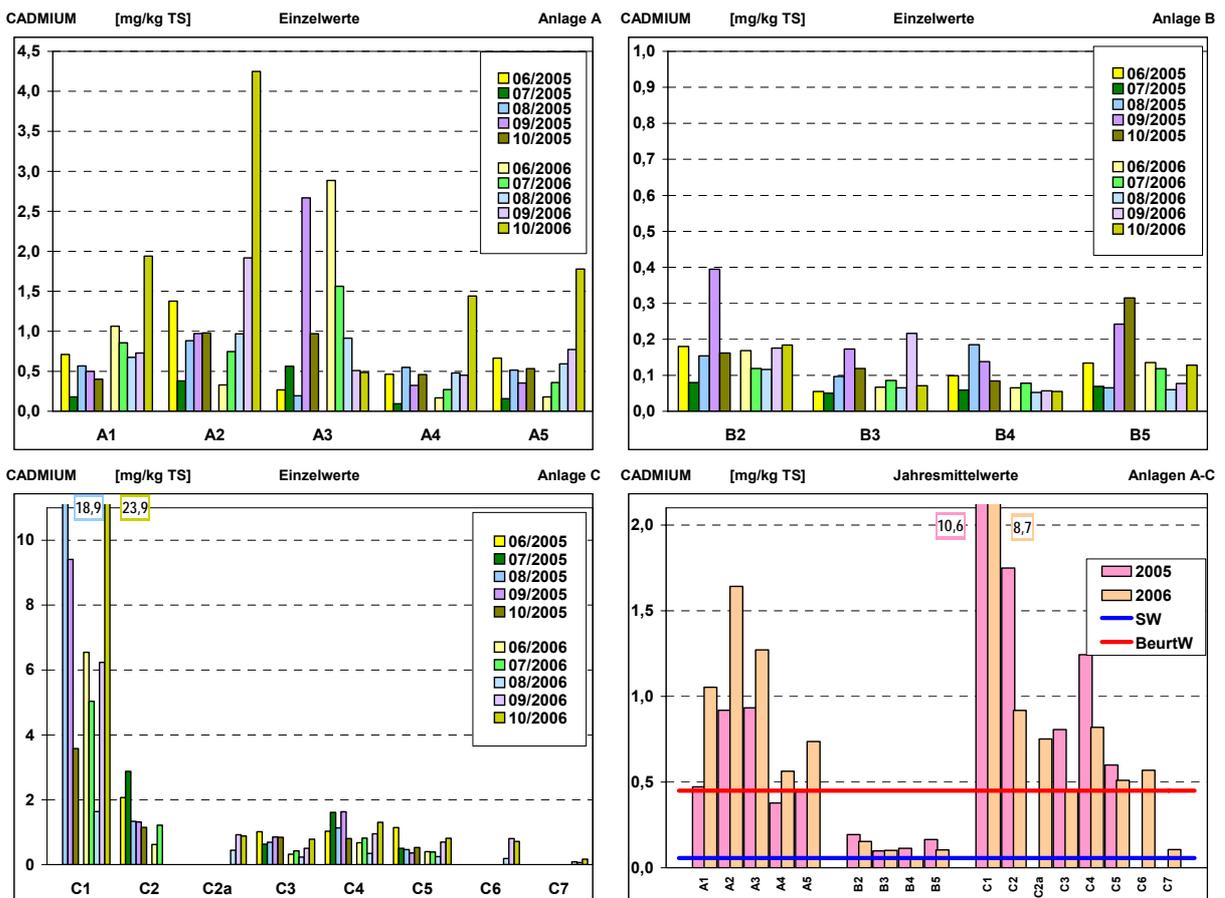


Abb. 13 **Cadmium**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (0.057 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis der Maximalen Immissionsdosis (Gesamtfutterration für Pferde) nach VDI 2310 Blatt 28 (VDI 1996) (0.45 mg/kg TS) als rote Linie.

Abb. 14 zeigt die **Kobalt**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben. Im Bereich der Anlagen A und B überschreiten die Werte den Schwellenwert von 0.76 mg/kg TS nur in zwei Fällen geringfügig (Probenahmestandorte A2 und A3), an allen anderen Standorten liegen sie im Bereich des Schwellenwertes oder darunter.

Auch im Bereich der Schredderanlage C liegen die Co-Gehalte an mehreren Standorten in der Größenordnung des Schwellenwertes (2005: C5) oder nur geringfügig höher (2006: C2 bis C7). Lediglich an dem häufig stark belasteten Standort C1 übertreffen die Co-Gehalte den Schwellenwert um das 7- bis 9fache (Jahresmittelwerte). Im Zeitverlauf variieren an diesem Standort die Co-Gehalte deutlich stärker als an allen übrigen Probenahmestandorten (Anlagen A, B und C).

Kobalt ist ein essentielles Spurenelement für Menschen und viele andere Organismen. Die Futtermittelverordnung sieht keine Höchstwerte, für einige Misch- und Ergänzungsfuttermittel dagegen Mindestgehalte vor. Grenz- oder Richtwerte für Nahrungsmittel existieren nicht.

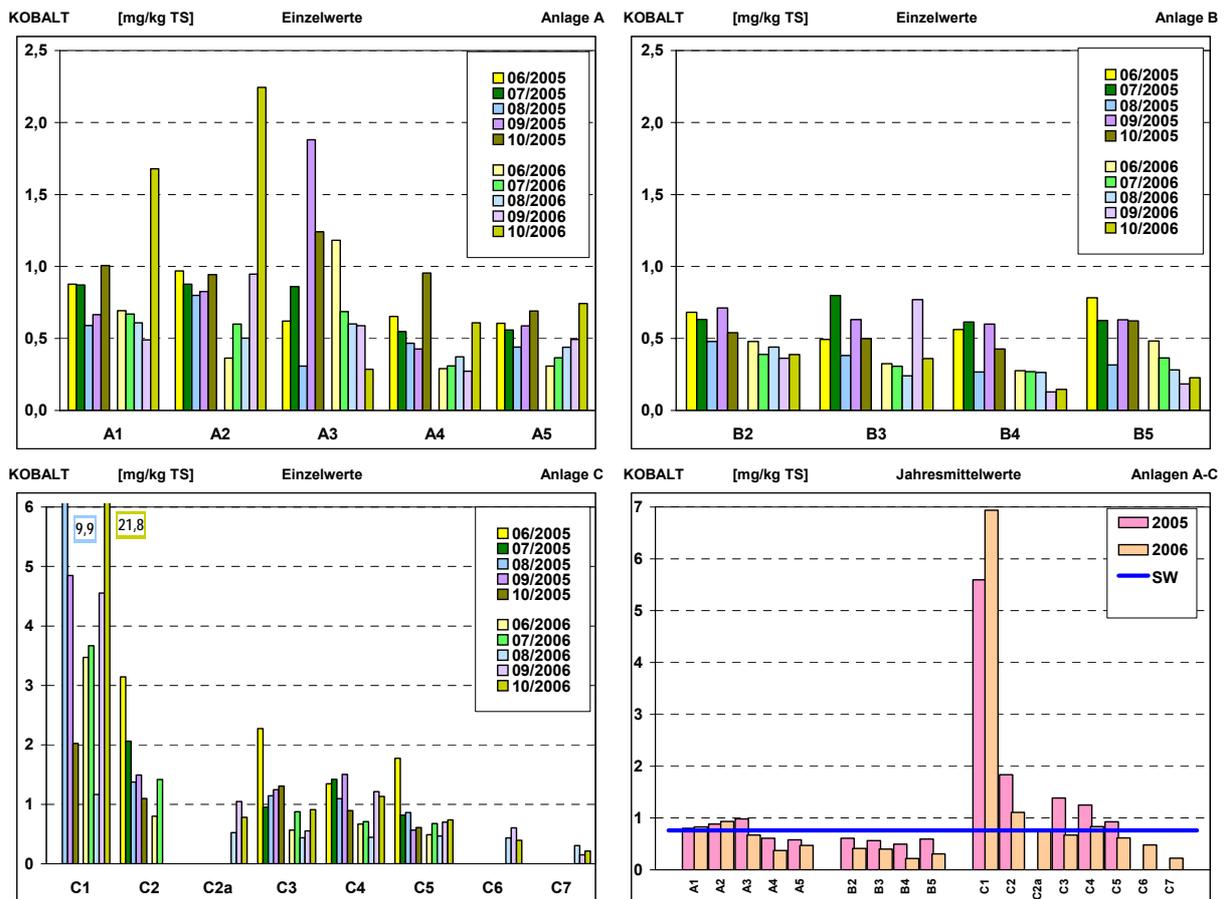


Abb. 14 **Kobalt**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (0.76 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Chrom**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben sind in Abb. 15 dargestellt. An allen Probenahmestandorten wird der Schwellenwert von 0.505 mg/kg TS übertroffen, bei den außerhalb der Schredderanlagen liegenden Standorten meist um das 2- bis 4fache, am Standort C4 um das 10- bis 14fache (Jahresmittelwerte). An allen drei Anlagen sind die Chrom-Gehalte der Graskulturen innerhalb des Betriebsgeländes deutlich erhöht, insbesondere bei Anlage C. Im Jahr 2006 treten während der letzten beiden Serien (09/2006, 10/2006) an den meisten (aber nicht an allen) Standorten bei den Anlagen A und B deutlich überdurchschnittliche Cr-Werte auf, besonders auffällig ist dies am Standort B3. Hier, wie auch bei den meisten Standorten im Bereich der Anlage A, führt dies zu einer hohen Variabilität der Chrom-Gehalte im Zeitverlauf.

Es existieren keine Begrenzungen für Chrom in Futtermitteln. Dies gilt auch für Nahrungsmittel, während für Trinkwasser ebenso wie für Böden unterschiedlicher Nutzung gesetzliche Höchstwerte bzw. Prüfwerte festgelegt sind.

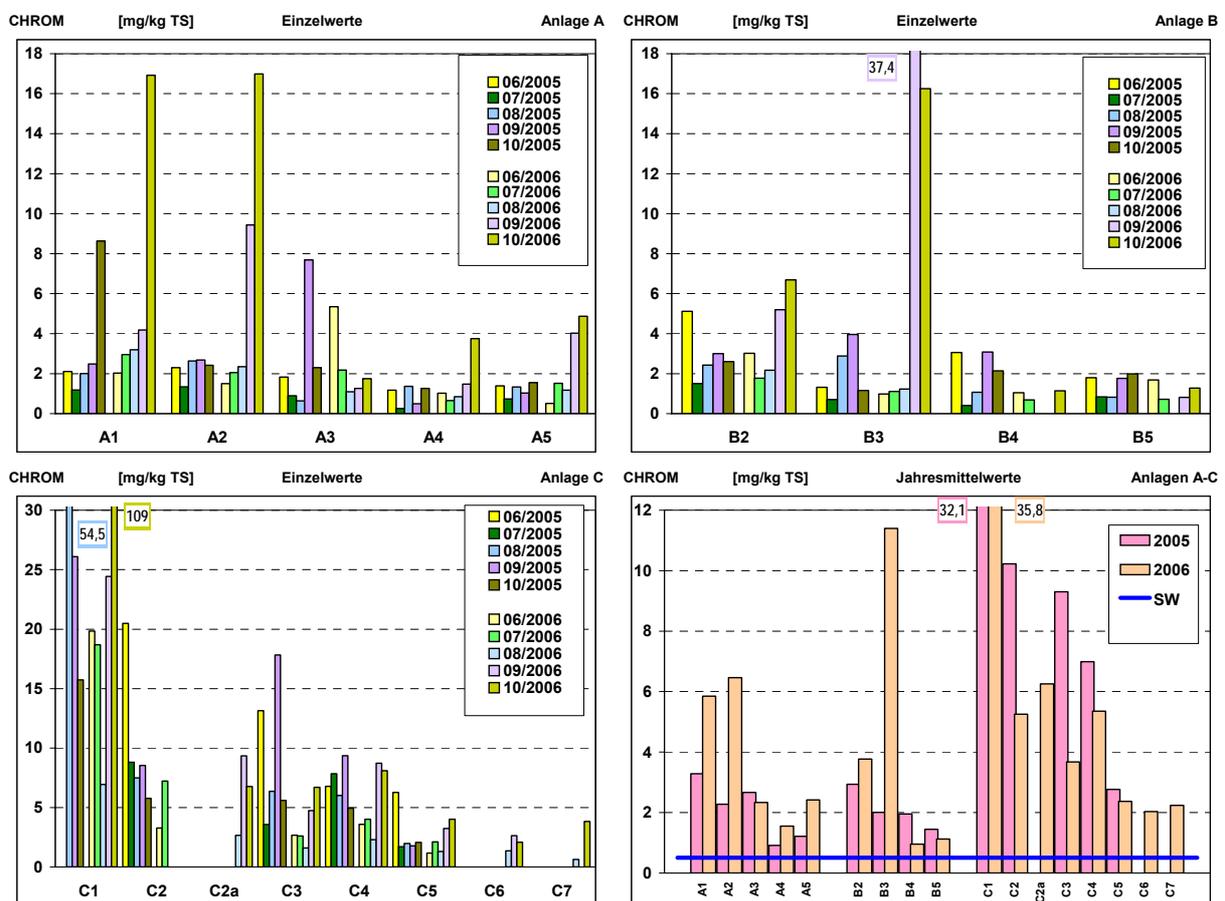


Abb. 15 **Chrom**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (0.505 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Kupfer**-Gehalte in den Weidelgrasproben, die in Abb. 16 dargestellt sind, unterscheiden sich zwischen den beiden Untersuchungsjahren kaum und liegen außerhalb der drei Schredderanlagen meist in der Größenordnung des Schwellenwertes von 7.7 mg/kg TS oder geringfügig darüber. Lediglich am Probenahmestandort C4 wird der Schwellenwert um das 3- bis 5fache, bei C5 um das 2- bis 2.5fache übertroffen. Auf dem Betriebsgelände der Schredderanlagen A und B liegen die Cu-Gehalte kaum höher, bei der Anlage C gilt dies auch für die Standorte C2 und C3 auf dem Anlagengelände. Bei Probenahmestandort C1 übersteigen die Kupfergehalte den Schwellenwert um das 25- bis 27fache (jeweils bezogen auf Jahresmittelwerte 2006 und 2005). Am Standort C1 ist zugleich die Variabilität zwischen den Expositionsserien am größten, an den anderen Standorten dagegen wenig ausgeprägt.

Für Kupfer als ein wichtiges Spurenelement gelten, ähnlich wie für Chrom, keine Begrenzungen in Nahrungs- oder Futtermitteln, für zahlreiche Allein-, Misch- und Ergänzungsfuttermittel dagegen Mindestgehalte.

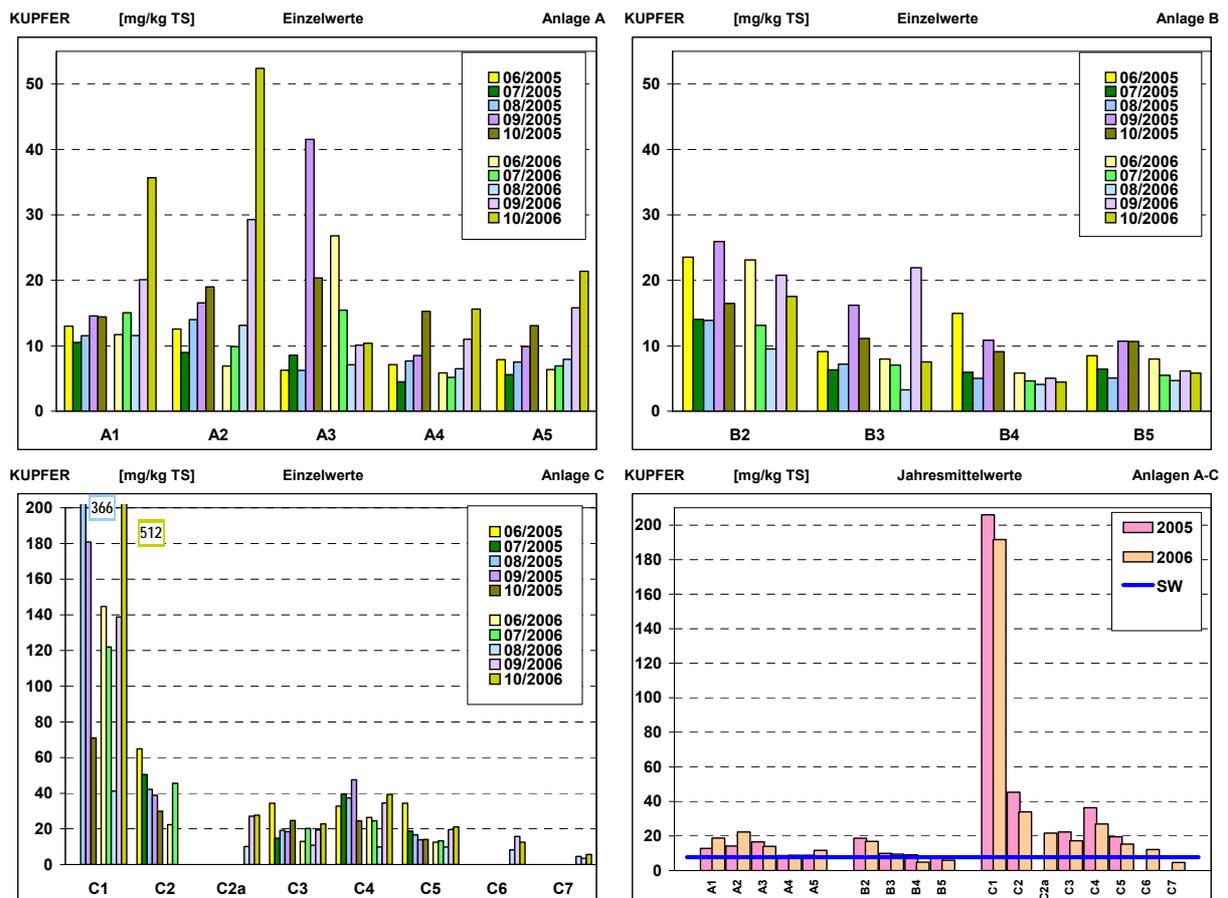


Abb. 16 **Kupfer**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (7.7 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt.

Wie Abb. 17 zeigt, sind die **Eisen**-Gehalte in den Weidelgrasproben an praktisch allen Probenahme-standorten gegenüber dem Schwellenwert von 92 mg/kg TS erhöht. Lediglich bei den am weitesten von der jeweiligen Schredderanlage entfernten Standorten B4 und C7 liegen die Fe-Gehalte im Jahr 2006 in der Größenordnung des Schwellenwertes. Die Unterschiede zwischen den Untersuchungs-jahren sind vor allem bei der Anlage A an den Standorten A1 und A2 sehr ausgeprägt, bedingt durch ein-malig auftretende, hohe Fe-Gehalte in der letzten Expositionsserie (10/2006). Bis auf diese und wen-ige weitere Ausnahmen ist die Variabilität zwischen den Expositionsserien nur mäßig ausgeprägt.

Sehr hoch sind die Fe-Gehalte an allen Standorten auf dem Gelände der Schredderanlage C (C1 bis C3), wobei am Probenahmestandort C1 der Schwellenwert um das 70- bis 80fache überschritten wird. Auch außerhalb des Betriebsgeländes, bei C4, liegt der Eisengehalt 13- bis 18fach über dem Schwel-lenwert (jeweils Jahresmittelwerte).

Für Eisen, das ein wichtiges Spurenelement ist, ist der Gehalt weder für Nahrungs- noch für Futtermittel durch Höchstwerte nach oben begrenzt.

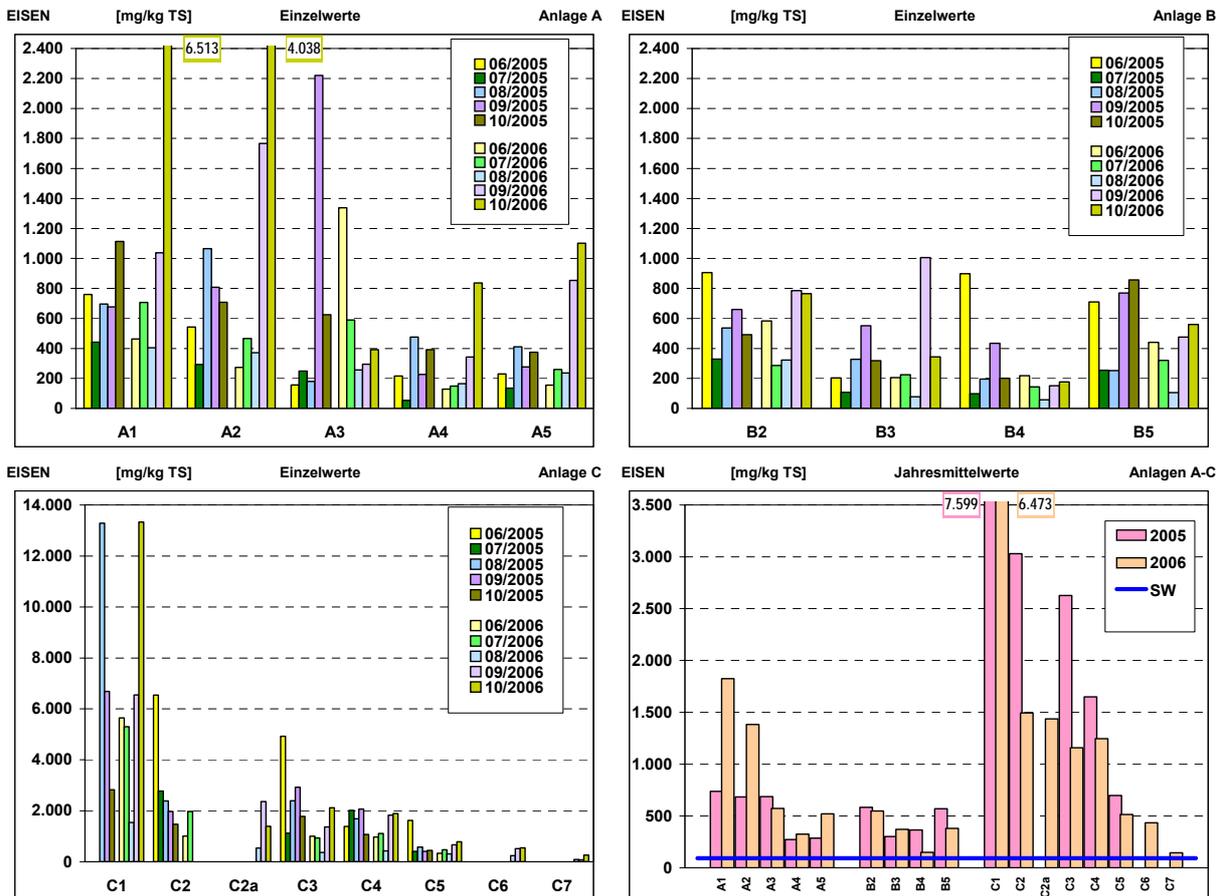


Abb. 17 **Eisen**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (92 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Quecksilber**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben sind in Abb. 18 wiedergegeben. An allen Probenahmestandorten wird der Schwellenwert von 0.0097mg/kg TS erreicht oder überschritten, im Jahr 2005 bei den Anlagen A und B jedoch nur um maximal das 5fache. An der Anlage A treten 2006 deutlich höhere Quecksilber-Gehalte auf, die den Schwellenwert innerhalb des Betriebsgeländes um das 13- bis 16fache, aber auch außerhalb des Betriebsareals um das 8- bis 10fache übertreffen (Jahresmittelwerte). Die recht hohe zeitliche Variabilität der Hg-Werte an den Standorten A1 bis A5 ist wesentlich durch die deutlich erhöhten Hg-Gehalte in der Expositionsserie 08/2006 bedingt, am Standort A3 am westlichen Rand des Werksgeländes auch während drei anderen Serien.

Auf dem Betriebsgelände der Schredderanlage C wird am Standort C1 der Schwellenwert um das 70- bis 80fache übertroffen, an den anderen Standorten auf dem Areal um das 4- bis 12fache (C2, C3; Jahresmittelwerte). Außerhalb des Geländes nehmen die Hg-Gehalte mit zunehmender Entfernung ab (C2a und C4: 6- bis 8facher Schwellenwert; C7: Schwellenwert nur knapp überschritten).

Der Beurteilungswert auf der Basis des Höchstgehaltes für Alleinfuttermittel von 0.115 mg/kg TS wird an den Standorten A1 und A2 nur im Jahr 2006, bei C1 in beiden Jahren überschritten; außerhalb der Betriebsareale aber stets unterschritten. Bei den Anlagen A und C liegen die höchsten Werte innerhalb des Betriebsgeländes (A1, A2 nur im Jahr 2006; C1) bei bzw. über diesem Beurteilungswert.

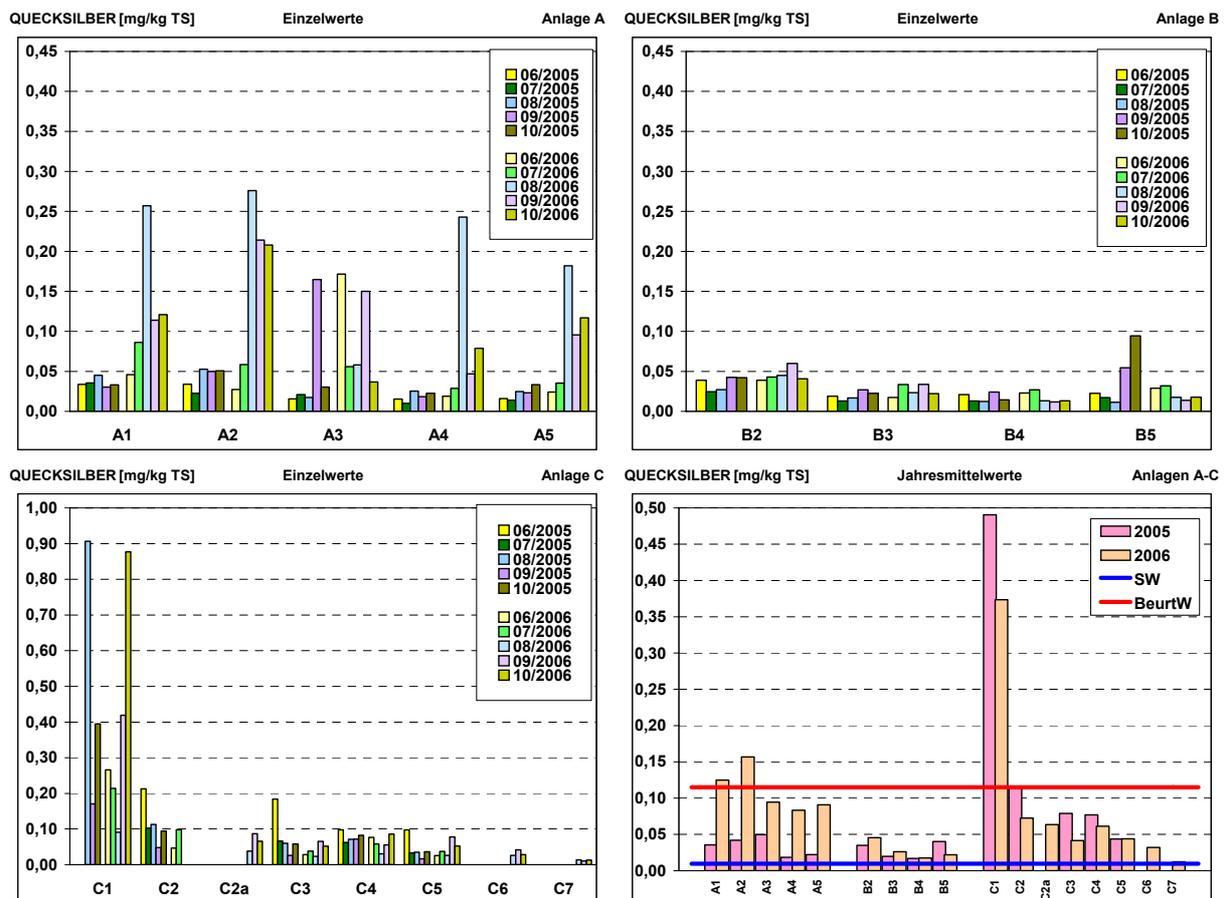


Abb. 18 **Quecksilber**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Grundlage von sechs ländlichen DBS (0.0097 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis des Höchstgehaltes in Futtermitteln (0.115 mg/kg TS) als rote Linie.

Wie die Darstellung der **Mangan**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben in Abb. 19 zeigt, liegen die Werte an allen Probenahmestandorten im Bereich der Schredderanlagen A und B sowie außerhalb der Anlage C ausnahmslos unterhalb oder im Bereich der Schwellenwertes (89 mg/kg TS).

Überschreitungen des Schwellenwertes (um das 2- bis 3fache) beschränken sich auf den Standort C1 in unmittelbarer Nähe des Schredders. Am Standort C2 wird der Schwellenwert nur im Jahr 2005 erreicht. Die zeitliche Variabilität der Mn-Gehalte ist eher gering.

Mangan tritt als natürlicher Bestandteil in vielen Böden in relativ hohen, abhängig von der Bodenart bzw. dem Ausgangsgestein sehr variablen Konzentrationen (20 bis 3000 mg/kg) auf. Durch abgelagerten Bodenstaub können Pflanzen in ländlichen Regionen relativ hohe Mn-Gehalte aufweisen. Dies kann erklären, warum der Schwellenwert auf der Grundlage von Graskulturen an sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern relativ hoch und damit häufig über den Mn-Gehalten der vorliegenden Untersuchung liegt.

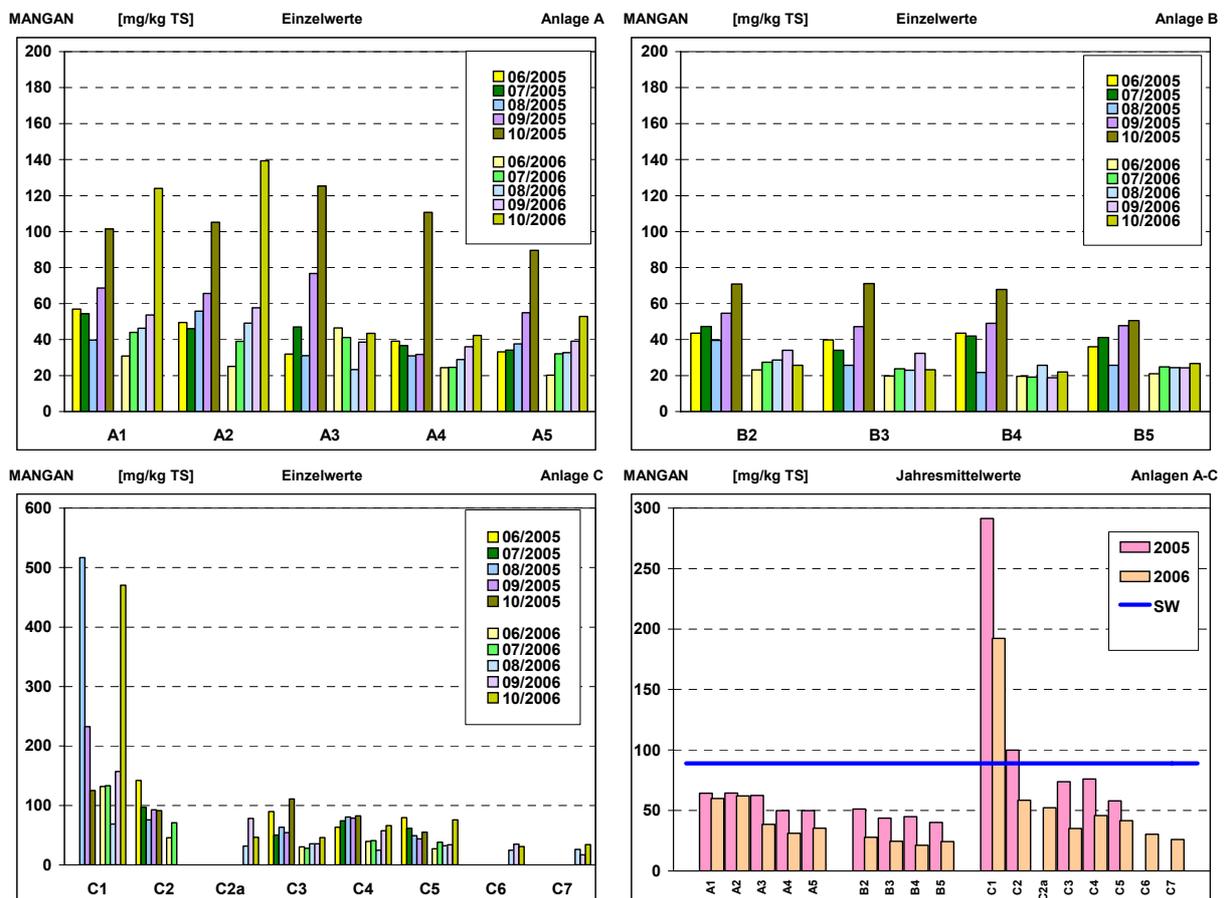


Abb. 19 **Mangan**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (89 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Molybdän**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben sind in Abb. 20 dargestellt. Bei geringen Unterschieden zwischen beiden Untersuchungsjahren und meist auch zwischen den Expositionsserien eines Jahres liegen die Mo-Gehalte im Bereich der Anlagen A und B auf dem Niveau des Schwellenwertes von 1.01 mg/kg TS oder nur geringfügig darüber. Die Unterschiede zwischen den Standorten auf dem Betriebsgelände und weiter entfernten Standorten sind bei beiden Anlagen gering.

Bei der Anlage C überschreiten die Mo-Gehalte an den Standorten auf dem Betriebsgelände (C1 bis C3) den Schwellenwert um das 1.5- bis 10fache. Außerhalb des Betriebsareals wird an den Standorten C2a (nur 2006) und C4 der Schwellenwert um das 2- bis 3fache übertroffen. Ausgeprägte zeitliche Schwankungen der Mo-Gehalte werden an den Probenahmestandorten C1 und C3 beobachtet.

Der Beurteilungswert auf der Grundlage der Gesamtfuttermitteln für Mastrinder und Milchkühe nach VDI-Richtlinie 2310 Blatt 37 (VDI 1998) von 11.5 mg/kg TS wird auch durch die höchsten Mo-Gehalte (Standort C1) nicht erreicht.

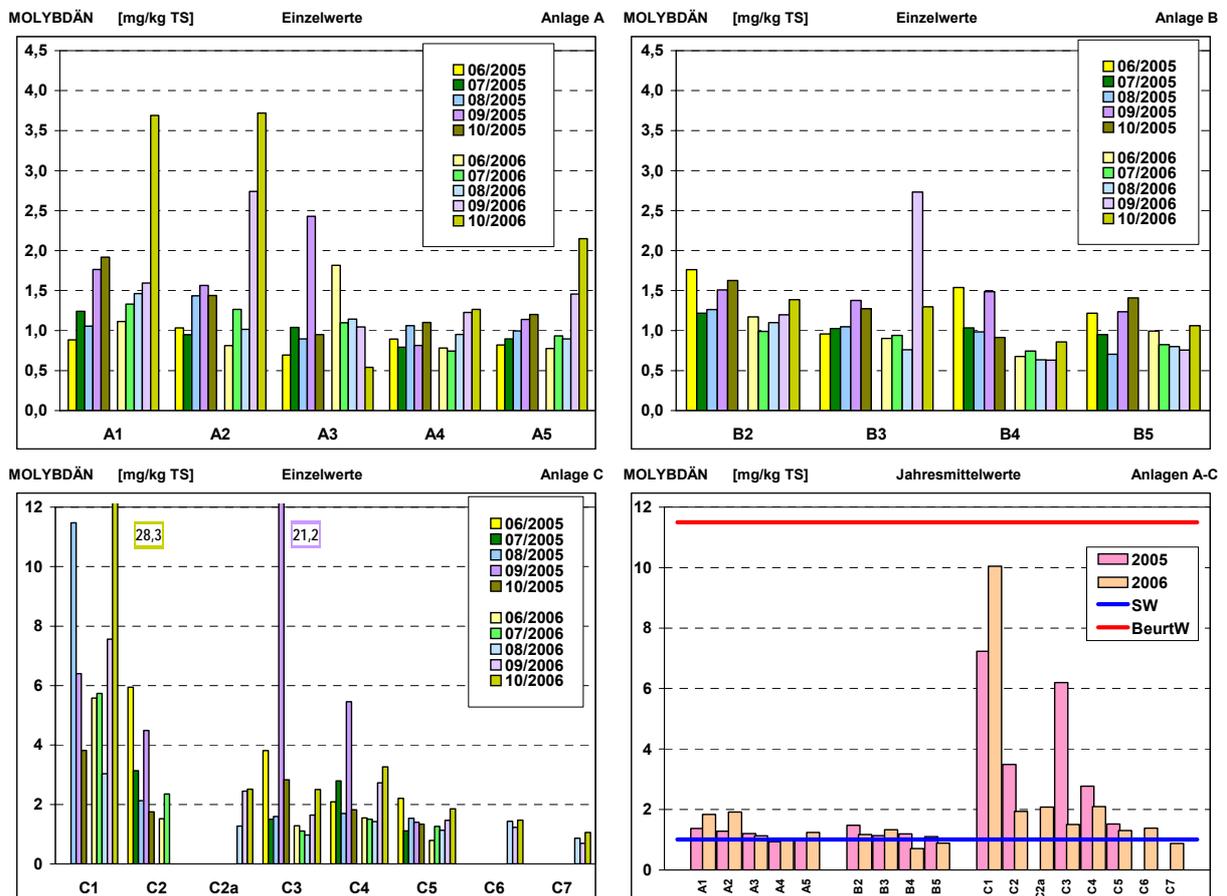


Abb. 20 **Molybdän**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (1.01 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis der Maximalen Immissionsdosis (Gesamtfuttermitteln für Mastrinder und Milchkühe) nach VDI 2310 Blatt 37 (VDI 1998) (11.5 mg/kg TS) als rote Linie.

Abb. 21 stellt die **Nickel**-Gehalte in den Weidelgraskulturen an den drei Schredder-Anlagen dar. Bei geringen Unterschieden zwischen beiden Untersuchungsjahren und den Expositionsserien liegen im Bereich der Anlagen A und B die Ni-Gehalte meist auf den Niveau des Schwellenwertes von 6.4 mg/kg TS oder maximal um den Faktor 2 darüber.

Auch bei der Schredderanlage C wird der Schwellenwert durch die Ni-Gehalte der Graskulturen meist nicht wesentlich übertroffen (maximal 2.5fach) mit Ausnahme des, auch bei den meisten anderen Elementen, deutlich am höchsten belasteten Standortes C1. Hier führt die rund 10fache Überschreitung des Schwellenwertes auch dazu, dass der Beurteilungswert auf der Grundlage der Maximalen Immissionsdosis nach VDI 2310 Blatt 30 (VDI 2005b) für die Futter-Gesamtration für Rinder, Schafe, Schweine und Hühner (57 mg/kg TS) erreicht (2006) bzw. übertroffen wird (2005).

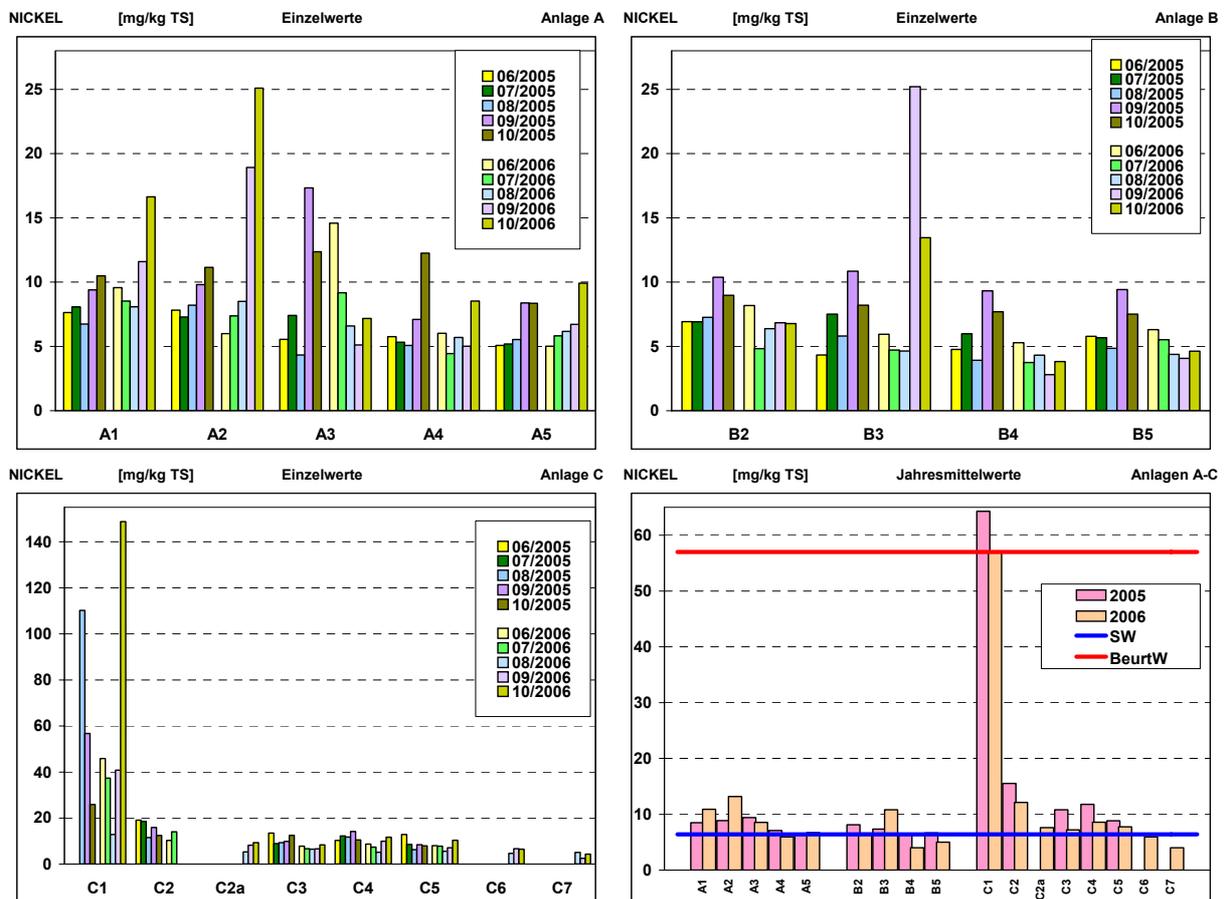


Abb. 21 **Nickel**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (6.4 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Grundlage der Maximalen Immissionsdosis (Gesamtfutterration für Rinder, Schafe, Schweine und Hühner) nach VDI 2310 Blatt 30 (VDI 2005b) (57 mg/kg TS) als rote Linie.

Die **Blei**-Gehalte in den Weidelgraskulturen unterscheiden sich, wie Abb. 22 zeigt, zum Teil zwischen den Untersuchungsjahren, noch deutlicher aber zwischen den drei Schredder-Anlagen. Bei der Anlage A liegen die Pb-Gehalte 2006 rund doppelt so hoch wie 2005. Die höchsten Werte (Jahresmittelwerte) treten an den Probenahmestandorten A2 und A3 am Nordrand bzw. Westrand des Betriebsgeländes auf und überschreiten den Schwellenwert von 1.42 mg/kg TS um das 25- bzw. 13fache. An diesen beiden Standorten ist zudem die zeitliche Variabilität der Pb-Werte am höchsten.

Die Pb-Werte im Bereich der Anlage B übertreffen den Schwellenwert um das 3- bis 9fache; bei eher geringen Unterschieden zwischen den Untersuchungsjahren und Serien. Bei der Anlage C treten die deutlich höchsten Pb-Gehalte auf und liegen 2005 meist um 50 % bis 100 % höher als 2006 (außer: C1). Am höchstbelasteten Standort C1 liegen die Pb-Gehalte rund 190fach über dem Schwellenwert.

Der Schwellenwert ist in der Abbildung gemeinsam mit dem Beurteilungswert (Basis: Gesamtfutterration für Jungrinder, MID nach VDI 2310 Blatt 27 (1995a) von 1.25 mg/kg TS als violette Linie dargestellt, die an allen Standorten, auch außerhalb der Betriebsgelände, übertroffen wird. Auf der Basis des Höchstgehaltes für Blei in Kohl- und Blattgemüse errechnet sich ein nahrungsbezogener Beurteilungswert von 3.8 mg/kg TS. Dieser wird auch an allen Standorten außerhalb der drei Schredderanlagen erreicht und z.T. bis zum 12fachen (Standort C4) überschritten.

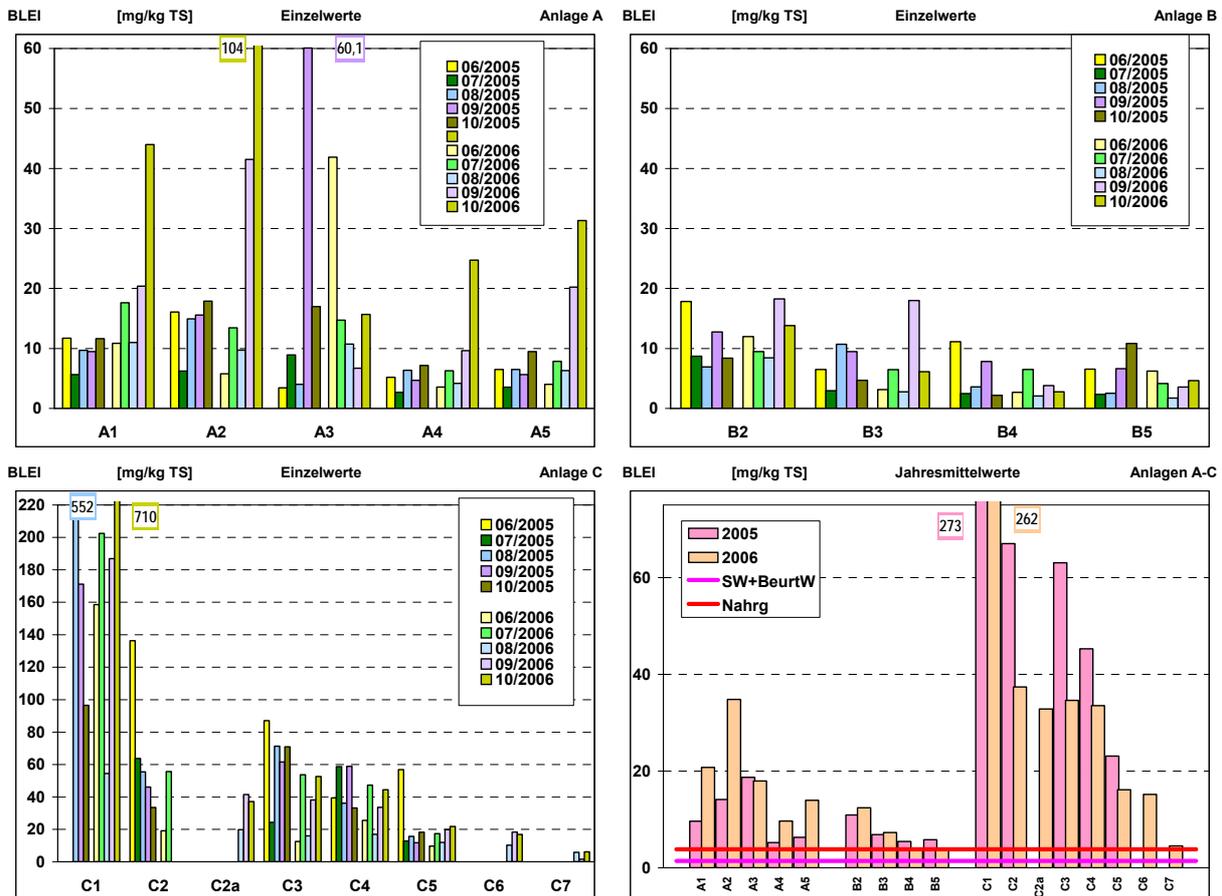


Abb. 22 **Blei**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (1.42 mg/kg TS) ist, gemeinsam mit dem Beurteilungswert (Basis: Futterration für Jungrinder (VDI 2310 Blatt 27, 1995a) von 1.25 mg/kg TS als violette Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis des Höchstgehaltes in Blatt- und Kohlgemüse (3.8 mg/kg) als rote Linie.

Die **Antimon**-Gehalte in den Weidelgraskulturen, die in Abb. 23 dargestellt sind, überschreiten den Schwellenwert von 0.065 mg/kg TS an allen Probenahmestandorten um mindestens das 2fache. Deutlich ist die hohe Variabilität der Sb-Gehalte im Bereich der Anlage A mit den deutlich höchsten Werten in der Serie 10/2006, wie dies auch für die meisten anderen Metalle gilt.

Relativ niedrige und im Zeitverlauf recht homogene Sb-Gehalte finden sich an den Standorten bei Anlage B (Ausnahme: hoher Einzelwert in Serie 09/2006 bei B3). Ähnlich gleichmäßig, jedoch auf einem 5- bis 10fach höheren Niveau, liegen die Sb-Gehalte der Graskulturen im Bereich der Anlage C. Bei meist geringen Abweichungen zwischen den Untersuchungsjahren sind wieder beim Standort C1 die deutlich höchsten Sb-Gehalte anzutreffen, die den Schwellenwert um das 43- bis 50fache übersteigen.

Beurteilungswerte auf der Grundlage von Nahrungs- oder Futtermittel-Höchstgehalten oder Auslösewerten existieren für Antimon nicht.

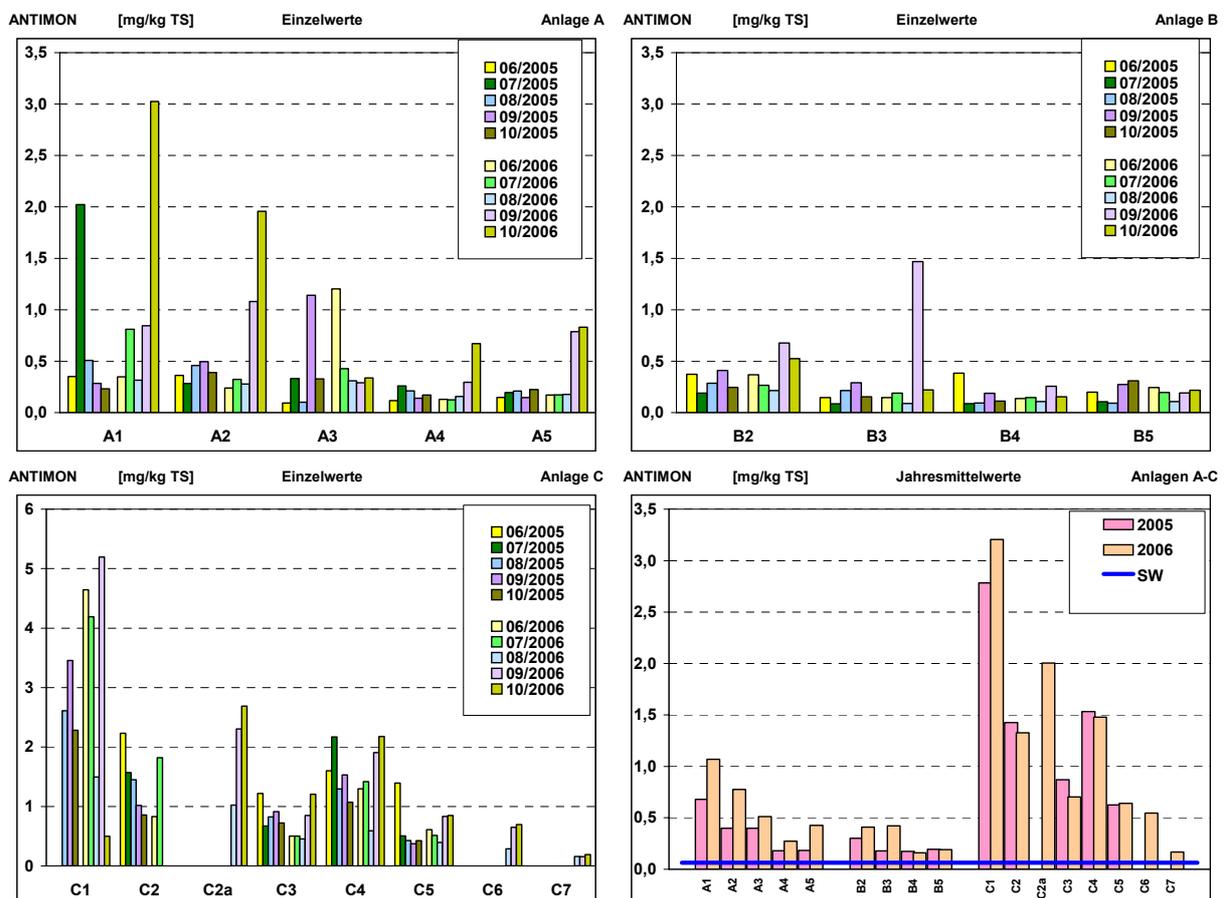


Abb. 23 **Antimon**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (0.065 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt.

In Abb. 24 sind die **Titan**-Gehalte in den Weidelgrasproben dargestellt. Sie unterscheiden sich zwischen den beiden Untersuchungsjahren vorwiegend im Bereich der Schredderanlage C, wo sie 2006 um 25 % bis 50 % niedriger liegen als 2005, während im Nahbereich der Schredderanlage A, bedingt durch relativ hohe Werte in den beiden letzten Expositionsserien (09/2006, 10/2006) 2006 höhere Ti-Gehalte auftreten als 2005. An den Standorten der Anlagen A und B wird der Schwellenwert von 2.52 mg/kg TS maximal um den Faktor 4 überschritten, außerhalb der Anlagenareale meist nur geringfügig. Die deutlich höheren Ti-Gehalte im Bereich der Anlage C übertreffen den Schwellenwert um das 3.5- bis 16fache innerhalb des Betriebsgeländes, und bis zu 10fach an den Standorten außerhalb des Betriebsareals. Die zeitliche Variabilität der Ti-Gehalte ist mäßig stark ausgeprägt, am deutlichsten an den Standorten A1 bis A3.

Titan tritt in relativ hohen Konzentrationen (z.T. deutlich über 1000 mg/kg) in Böden auf und gilt als wenig toxisch. Beurteilungswerte auf der Grundlage von Nahrungs- oder Futtermittel-Höchstgehalten oder Auslösewerten existieren für Titan nicht.

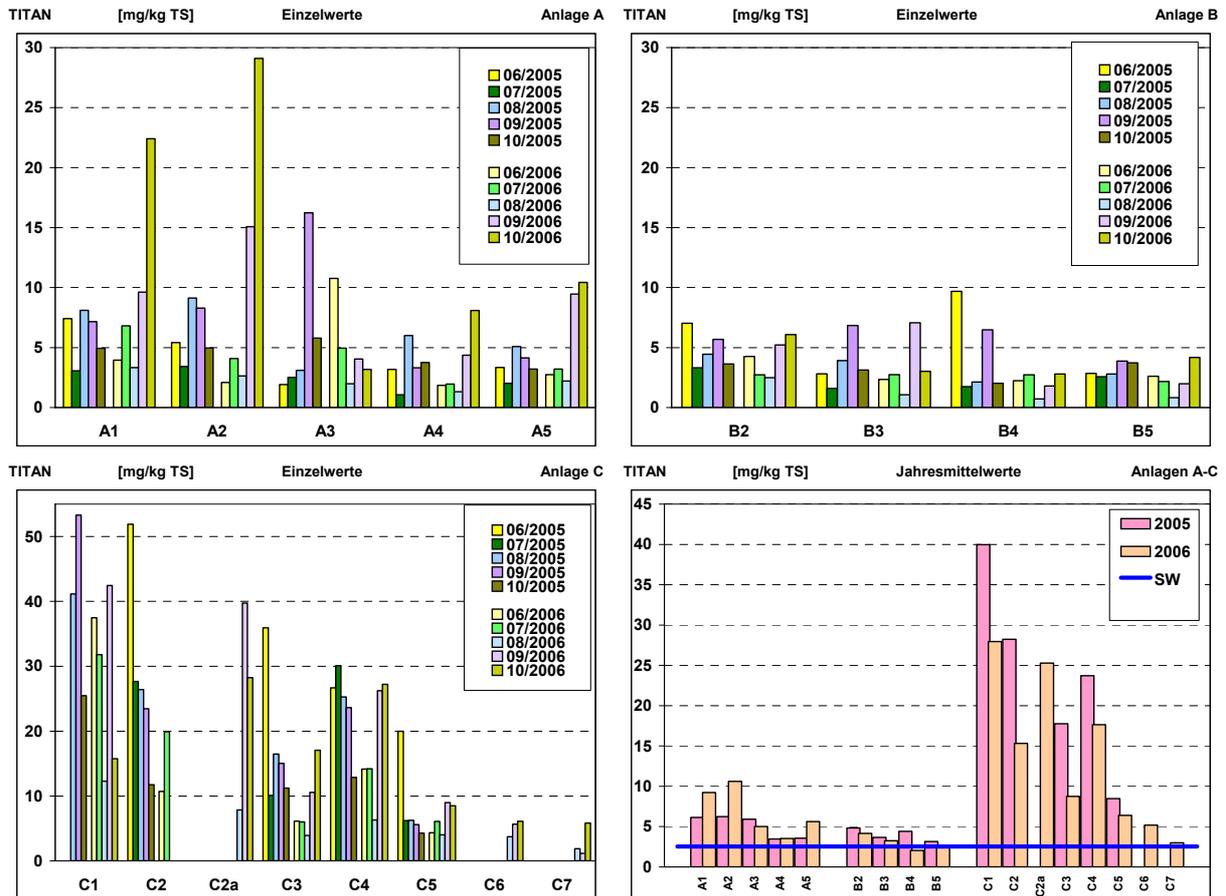


Abb. 24 Titan-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (2.52 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt.

Wie aus der Darstellung der **Thallium**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben in Abb. 25 deutlich wird, unterscheiden sich die TI-Gehalte zwischen den drei Schredderanlagen deutlich. An allen Probenahmeestandorten der Anlagen A und B liegen die Gehalte im Bereich des Schwellenwertes von 0.0089 mg/kg TS oder übertreffen ihn nur geringfügig (maximal +40 %). Sehr gering ist hier die zeitliche Variabilität. Dagegen liegen im Bereich der Anlage C die TI-Gehalte bis zu 33fach über dem Schwellenwert, auch außerhalb der Anlage wird der Schwellenwert bis zu 7fach überschritten. Dabei treten die höchsten TI-Gehalte nicht, wie bei den meisten anderen Elementen, am Standort C1 in unmittelbarer Nähe des Schredders auf, sondern am Standort C3, wo hohe TI-Werte in den Serien 06/2005, 09/2005 und 06/2006 auch zu einer hohen zeitlichen Variabilität führen. Standorte mit z.T. ähnlichen zeitlichen Konzentrationsmustern sind C2 und C4 in relativer Nähe zum Standort C3. Diese zeitliche und räumliche Verteilung ähnelt in auffälliger Weise derjenigen der Arsen-Gehalte (vgl. Abb. 8).

Der Beurteilungswert auf der Grundlage der Maximalen Immissionsdosis nach VDI 2310 Blatt 29 (VDI 2000) für die Futter-Gesamtration von Mastküken (0.45 mg/kg TS) wird am keinem der Standorte erreicht, ebenso wenig die entsprechenden Werte für Schafe (0.57 mg/kg TS) oder Schweine (1.15 mg/kg TS).

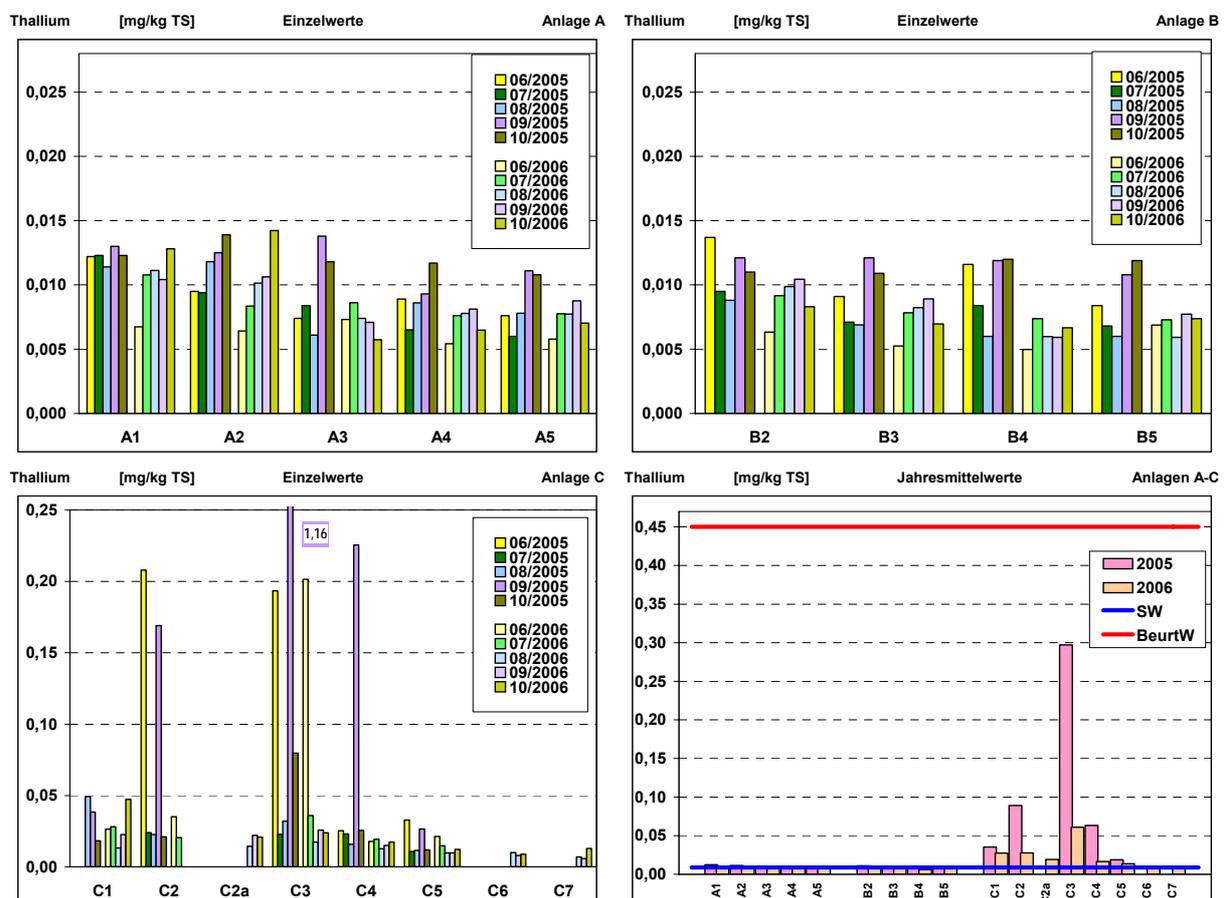


Abb. 25 **Thallium**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmeestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (0.0089 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis der Maximalen Immissionsdosis (Gesamtfutterration für Mastküken) nach VDI 2310 Blatt 29 (VDI 2000) (0.45 mg/kg TS) als rote Linie.

Die **Vanadium**-Konzentrationen in den Weidelgrasproben sind in Abb. 26 wiedergegeben. Die Werte sind teilweise von einer großen zeitlichen Variabilität geprägt, insbesondere an den Probenahme-standorten A1, A2 sowie C1, C2 und C3, also stets in Standorten auf den Betriebsarealen. Im Bereich der Schredderanlage A treten relativ hohe V-Gehalte vorwiegend im zweiten Untersuchungsjahr (2006) auf, insbesondere in der letzten Serie (10/2006), und führen, bezogen auf die Jahresmittelwerte, zu einer bis zu 6.5fachen Überschreitung des Schwellenwertes von 0.10 mg/kg TS.

Im Bereich der Anlage B sind die zeitlichen und räumlichen Unterschiede der V-Gehalte in den Graskulturen eher gering, der Schwellenwert wird um maximal das 3.5fache übertroffen. Relativ hohe V-Gehalte treten an den Standorten auf dem Betriebsgelände der Anlage C auf, mit Überschreitungen der Schwellenwerte an den Standorten C1, C2 und C3 um das 7- bis 38fache bei zugleich hoher Variabilität zwischen den Expositionsserien. Außerhalb des Betriebsareals der Anlage C wird der Schwellenwert um das bis zu 18fache übertroffen, auch an den entferntesten Standorten (C6, C7) noch um das 3- bis 4fache (jeweils Jahresmittelwerte).

Der Beurteilungswert auf der Grundlage der Maximalen Immissionsdosis nach VDI 2310 Blatt 34 (VDI 1996d) für die Futter-Gesamtration von Mastkühen beträgt 2.3 mg/kg TS und wird am Probenahme-standort C1 erreicht (2005) bzw. um 60 % übertroffen (2006).

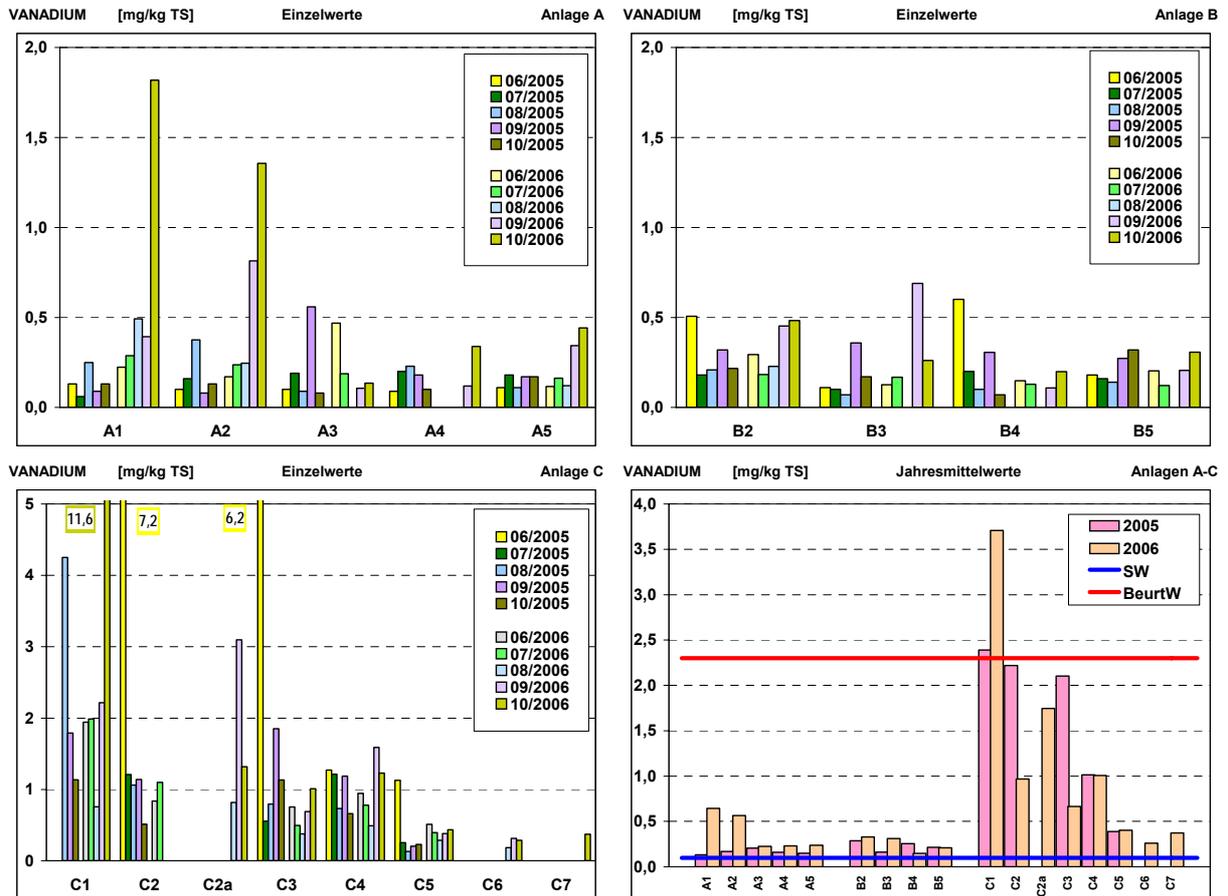


Abb. 26 **Vanadium**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (0.10 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis der Maximalen Immissionsdosis (Gesamtfutterration für Mastkühen) nach VDI 2310 Blatt 34 (VDI 1996d) (2.3 mg/kg TS) als rote Linie.

In Abb. 27 sind die **Zink**-Gehalte in den Weidelgrasproben dargestellt. Bei geringen Unterschieden zwischen den beiden Untersuchungsjahren liegen die Jahresmittelwerte im Bereich der Anlagen A und B meist nur wenig, maximal um den Faktor 3, über dem Schwellenwert von 42.7 µg/kg TS. Außerhalb dieser Anlagen wird der Schwellenwert höchstens um den Faktor 2 übertroffen. Die zeitliche Variabilität im Bereich der Anlagen A und B ist meist gering, lediglich an den Standorten A2 und A3 variieren die Zn-Gehalt im Zeitverlauf stärker.

Relativ geringe zeitliche Schwankungen weisen auch die Zn-Gehalte in den Graskulturen im Bereich der Anlage C auf; eine Ausnahme hiervon machen die Werte bei Standort C1. Auf dem Betriebsgelände liegen die Zn-Gehalte höher als bei den anderen Anlagen (4- bis 6fach über dem Schwellenwert), an den weiter entfernten Standorten (C5 bis C7) jedoch in derselben Größenordnung wie bei den Anlagen A und B und damit maximal beim 2fachen Schwellenwert. Der deutlich höchste Zn-Gehalt wird am Probenahmestandort C1 gemessen, wo der Schwellenwert rund 20fach übertroffen wird.

Damit wird auch der Beurteilungswert auf der Grundlage der Maximalen Immissionsdosis nach VDI 2310 Blatt 31 (VDI 2005c) für die Futter-Gesamtration von Schafen und Gehegewild (340 mg/kg TS) überschritten, und zwar in beiden Untersuchungsjahren um rund 160 %.

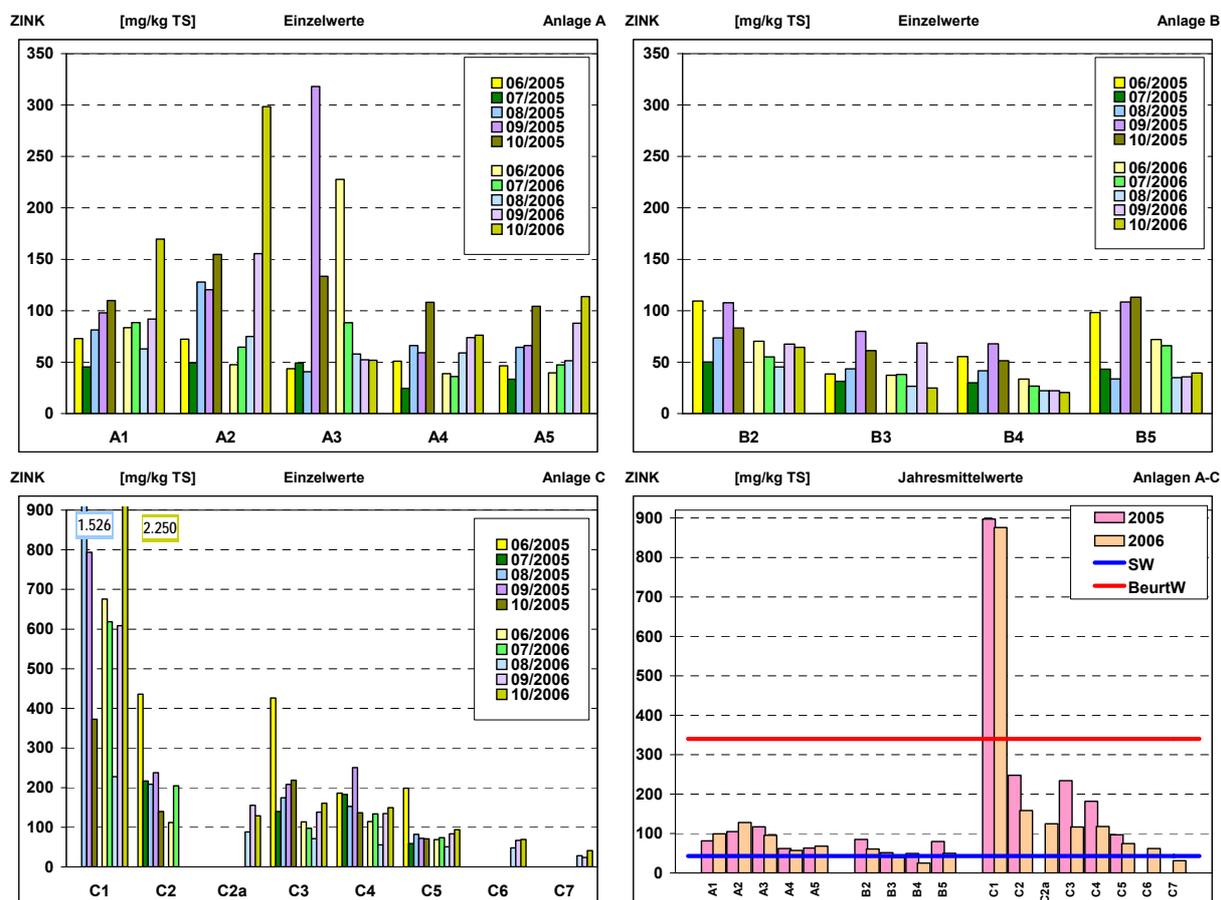


Abb. 27 **Zink**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [mg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS (42.7 mg/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis der Maximalen Immissionsdosis (Gesamtfutterration für Schafe und Gehegewild) nach VDI 2310 Blatt 31 (VDI 2005c) (340 mg/kg TS) als rote Linie.

4.1.2 Organische Verbindungen

Einige der hier untersuchten organischen Verbindungen unterliegen im Jahresverlauf z.T. ausgeprägten jahreszeitlichen Schwankungen. Dies gilt vor allem für Stoffgruppen, die maßgeblich bei Verbrennungsprozessen emittiert werden und deren Konzentrationen damit im Herbst, mit Beginn der Heizperiode, ansteigen und insbesondere im Winter in der bodennahen Luftschicht und in der Vegetation höher liegen als im Sommer.

In den Weidelgraskulturen wurden für die hier betrachteten organischen Komponenten die Schwellenwerte auf der Basis der Daten der sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) in Bayern in drei Zeitabschnitten getrennt berechnet (1.-3. Expositionsserie: Juni – August; 4. Serie: September; 5. Serie: Oktober). Aufgrund der begrenzten Probenmengen und der meist sehr niedrigen Konzentrationen dieser Stoffklassen (PCDD/PCDF, dioxinähnliche PCB, PBDE) in den Graskulturen werden die Proben der DBS generell in diesem Zeitmuster zusammengefasst und für die ersten drei Serien als Mischproben analysiert.

Neben den PCDD/PCDF (Abb. 28) werden als weitere chlororganische Verbindungsklasse PCB untersucht. Unterschieden wird hierbei zwischen den sechs Indikator-PCB (auch "Ballschmitter-Kongenere": PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180), die als Summenwert angegeben werden (Abb. 29), und den zwölf dioxinähnlichen PCB (nach WHO), die aufgrund ihres Wirkungsspektrums den PCDD/PCDF nahe stehen und sowohl als summierte Massenkonzentration ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$; Abb. 30) als auch gewichtet mit den spezifischen Toxizitätsäquivalenz-Faktoren (TEF) als Summenwert (PCB-TEQ) in ng WHO-TEQ/kg TS angegeben werden (Abb. 31). Dabei wurden die TEF der WHO von 1998 verwendet (Van den Bergh et al. 1998). Damit können sie gemeinsam mit den PCDD/PCDF betrachtet und bewertet werden, z.B. als Anteil am Gesamt-WHO-TEQ, der sich aus der Summe des TEQ der dioxinähnlichen PCB und der PCDD/PCDF zusammensetzt (Abb. 32).

Als weitere Verbindungsklassen werden die PBDE untersucht, die als additive Flammschutzmittel mit breitem Einsatzspektrum in zunehmendem Maß in der Umwelt verbreitet auftreten (Abb. 34). Als 'klassische 'verbrennungstypische' Stoffgruppe werden schließlich die PAK betrachtet, wobei die 16 wichtigsten Verbindungen dieser Stoffgruppe (16 PAK nach US-EPA) als Summenwert zusammengefasst werden (Abb. 35).

Die **PCDD/PCDF**-Gehalte in den Weidelgraskulturen, angegeben als WHO-TEQ, sind in Abb. 28 dargestellt. Allen drei Schredder-Anlagen gemeinsam ist, dass die jeweils dem Schredder nächstgelegenen Probenahmestandorte die deutlich höchsten PCDD/PCDF-Gehalte aufweisen und die Gehalte mit zunehmender Entfernung deutlich abnehmen. Bei meist ausgeprägten Schwankungen zwischen den Expositionsserien liegen die PCDD/PCDF-Gehalte im zweiten Untersuchungsjahr (2006) generell niedriger als 2005.

Während der Schwellenwert (gewichtetes Mittel über drei saisonal differenzierte Werte) von 0.31 ng WHO-TEQ/kg TS an den jeweils höchstbelasteten Standorten 8fach (B2, 2006) bis zu 93fach (C1, 2005) überschritten wird, liegen die PCDD/PCDF-Gehalte außerhalb der Betriebsareale der Anlagen A und B maximal 3fach über dem Schwellenwert, bei der Anlage C allerdings bis zu 29fach (C2a). Der Beurteilungswert von 0.57 ng WHO-TEQ/kg TS leitet sich vom Aktionsgrenzwert für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs lt. Futtermittel-VO ab. Entsprechend des geringen Abstandes zwischen diesem Wert und dem Schwellenwert (Basis: sechs ländliche DBS in Bayern) überschreiten auch an einigen Standorten außerhalb der Betriebsareale die PCDD/PCDF-Gehalte in Graskulturen diesen Beurteilungswert: bei B3 um den Faktor 2, bei der Anlage C: C2a 10fach; C4 bis zu 5fach, C5 3.5fach. Auch der Höchstgehalt lt. Futtermittel-VO [2007] von umgerechnet (auf 100 % TS) 0.85 ng WHO-TEQ/kg TS wird an vier Standorten außerhalb des Betriebsgeländes der Anlage C übertroffen.

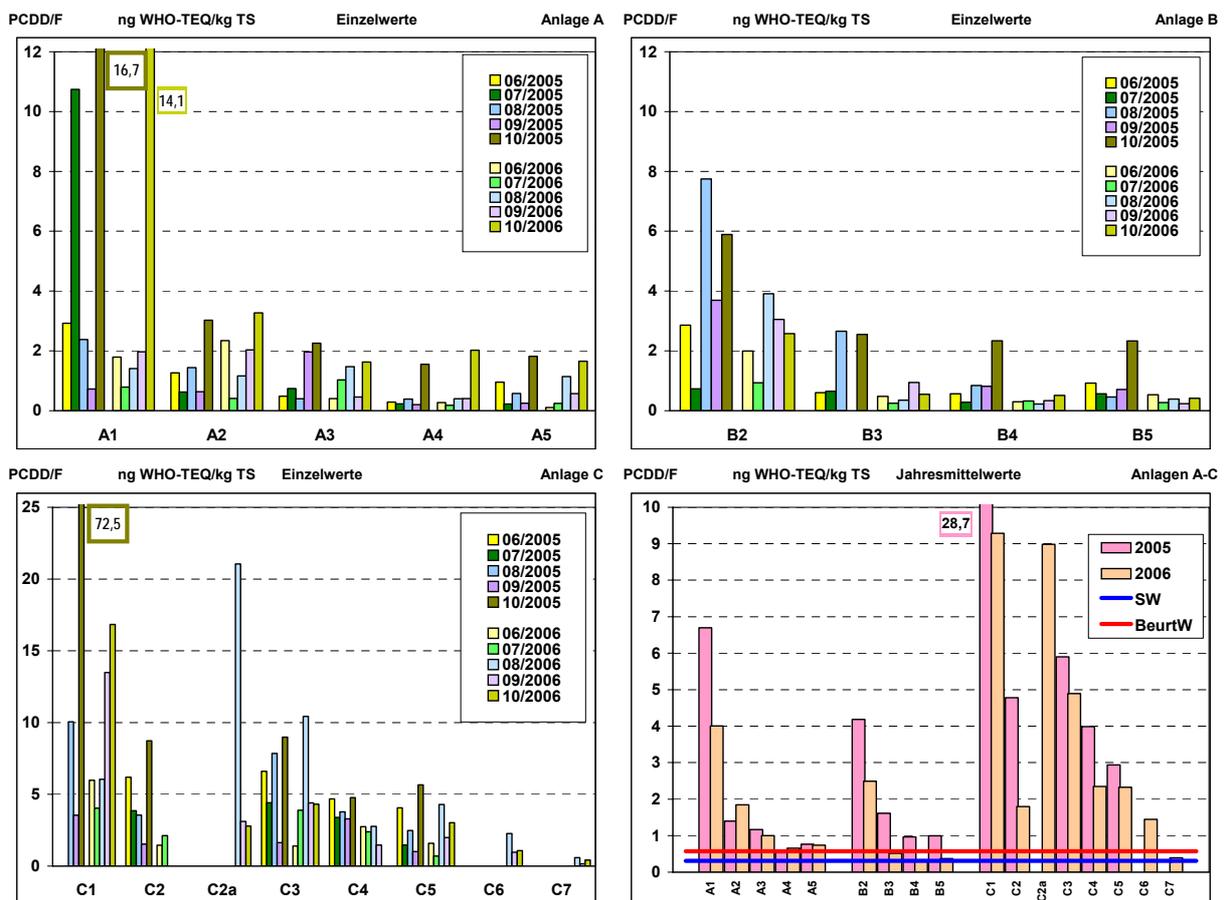


Abb. 28 **PCDD/PCDF**-Konzentrationen in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [ng WHO-TEQ/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der saisongewichtete Schwellenwert aus sechs ländlichen DBS (0.31 ng WHO-TEQ/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis des Aktionsgrenzwertes lt. Futtermittel-VO (0.57 ng WHO-TEQ/kg TS) als rote Linie.

In Abb. 29 sind die **PCB-Gehalte** (Summe der **sechs Indikator-PCB**) in den Weidelgraskulturen an den Probenahmestandorten bei den drei Schredderanlagen dargestellt. Deutlich erhöhte PCB-Gehalte treten an den Standorten in Schreddernähe bei allen drei Anlagen auf. Der Rückgang der PCB-Gehalte mit zunehmender Entfernung vom Schredder ist, mit Ausnahme des Messpunktes C7, jedoch weniger ausgeprägt als bei den PCDD/PCDF-Gehalten. Auffallend sind die relativ hohen PCB-Gehalte der letzten Serie 2005 (10/20005) an allen Standorten im Bereich der Anlage A.

In Schreddernähe liegt der PCB-Gehalt in Graskulturen bei der Anlage C rund 5fach höher als bei Anlage B bzw. rund 20fach höher als bei Anlage A. Während hier der Schwellenwert von 2.3 µg/kg TS bis zum 37fachen (Anlagen A und B) bzw. zum 193fachen (Anlage C) überschritten wird, sinken die PCB-Gehalte auch außerhalb der Betriebsareale kaum unter den 7fachen Schwellenwert ab. Die einzige Ausnahme ist der Standort C7 mit einem PCB-Gehalt nur knapp über dem Schwellenwert. Der Standort C7 liegt wesentlich weiter von der Schredderanlage entfernt als alle anderen Messpunkte außerhalb der Anlagenareale. Dieser Standort wurde im Verlauf des Monitorings 2006 extra eingerichtet um das Ausmaß der Abnahme der Immissionskonzentrationen mit zunehmender Entfernung von der Schredderanlage zu dokumentieren.

Der Beurteilungswert auf der Grundlage der Maximalen Immissionsdosis (Gesamtfuttermenge, kombiniert für Milchkühe, Mastbullen und Mastküken) nach VDI 2310 Blatt 32 [VDI 1995b] beträgt 39 µg/kg TS und wird an keinem der Standorte außerhalb der Betriebsflächen nennenswert überschritten (C4: 1.2fach).

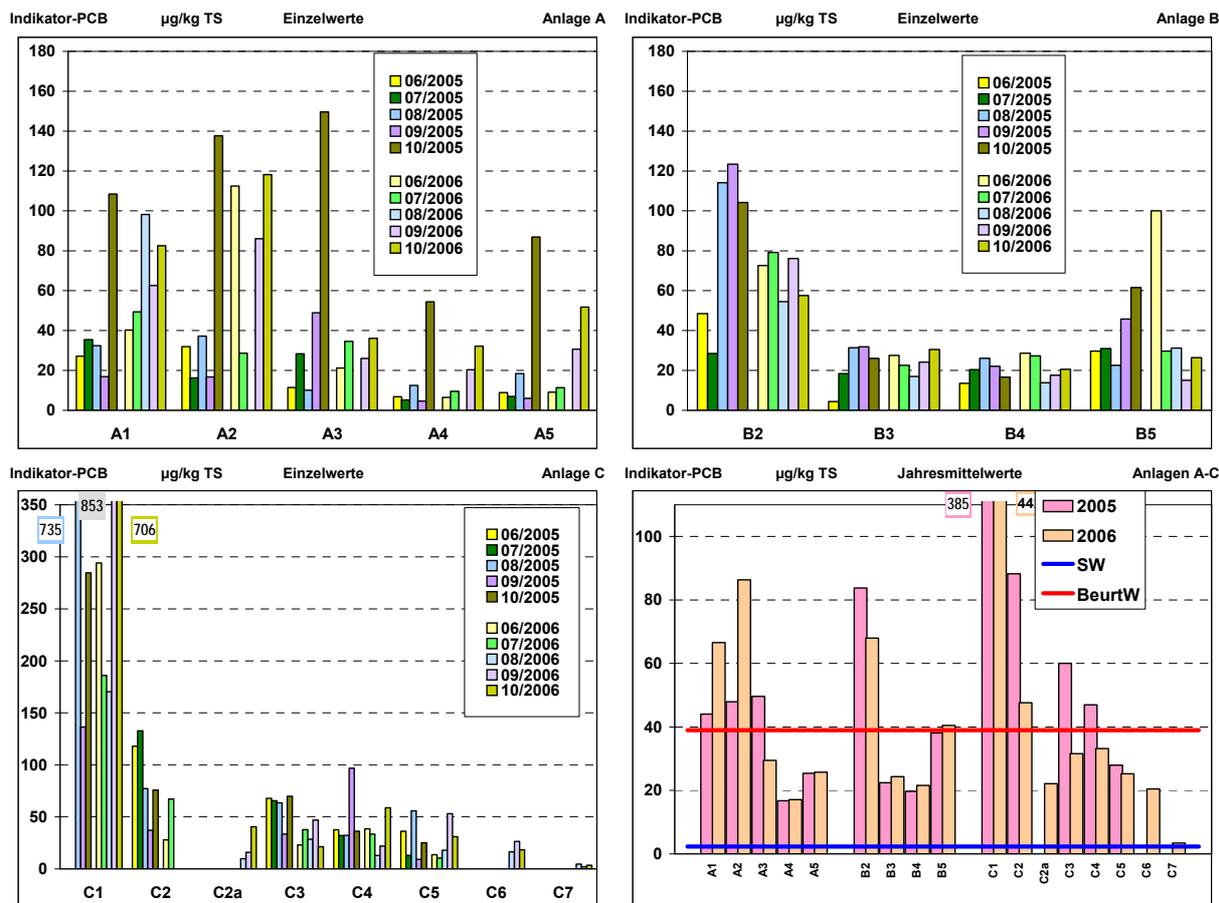


Abb. 29 Summe der Konzentrationen der **sechs Indikator-PCB** in Weidelgrässern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der saisongewichtete Schwellenwert aus sechs ländlichen DBS ($2.3 \mu\text{g}/\text{kg TS}$) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis der Maximalen Immissionsdosis (Gesamtfutterration für Milchkühe, Mastbullen und Mastkühen) nach VDI 2310 Blatt 32 [VDI 1995b] ($39 \mu\text{g}/\text{kg TS}$) als rote Linie. Der Jahresmittelwert 2006 an der Probenahmestelle C1 beträgt $442 \mu\text{g}/\text{kg TS}$.

Die Gehalte der **dioxinähnlichen PCB** (nach WHO), angegeben als **Massenkonzentration** ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) in den Weidelgrasproben an den drei Schredderstandorten, sind in Abb. 30 wiedergegeben. Erwartungsgemäß ist das generelle Verteilungsmuster zwischen den Probenahmestandorten im Bereich der drei Anlagen vergleichbar mit dem für die sechs Indikator-PCB (Abb. 26). Tendenzielle Unterschiede ergeben sich dadurch, dass die Relation 'dioxinähnliche PCB/Indikator PCB' für die Standorte im Bereich der Anlage B mit 0.30 signifikant niedriger ist als bei den Anlagen A (0.44) und C (0.48).

Es treten keine systematischen Unterschiede zwischen den Untersuchungsjahren auf, die zeitliche Variabilität (zwischen den Expositionsserien) ist wegen der relativ hohen Werte in Serie 10/2005 an den Standorten A3 bis A5 deutlich höher als an anderen Probenahmestandorten.

Aufgrund des deutlich niedrigeren Schwellenwertes der dioxinähnlichen PCB gegenüber den Indikator-PCB (0.53 vs. 2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Relation: 0.23) fallen die Überschreitungen des Schwellenwertes generell noch deutlicher aus. An den Anlagen A und B wird der Schwellenwert bis zum 70- bzw. 54fachen überschritten, beim Standort C1 bis zu 450fachen. Außerhalb der Betriebsareale sinkt der Gehalt an dioxinähnlichen PCB kaum unter den 10fachen Schwellenwert ab, lediglich am Standort C7 auf das 3fache.

Für die Massenkonzentration dioxinähnlicher PCB existieren keine Höchst- oder Richtwerte.

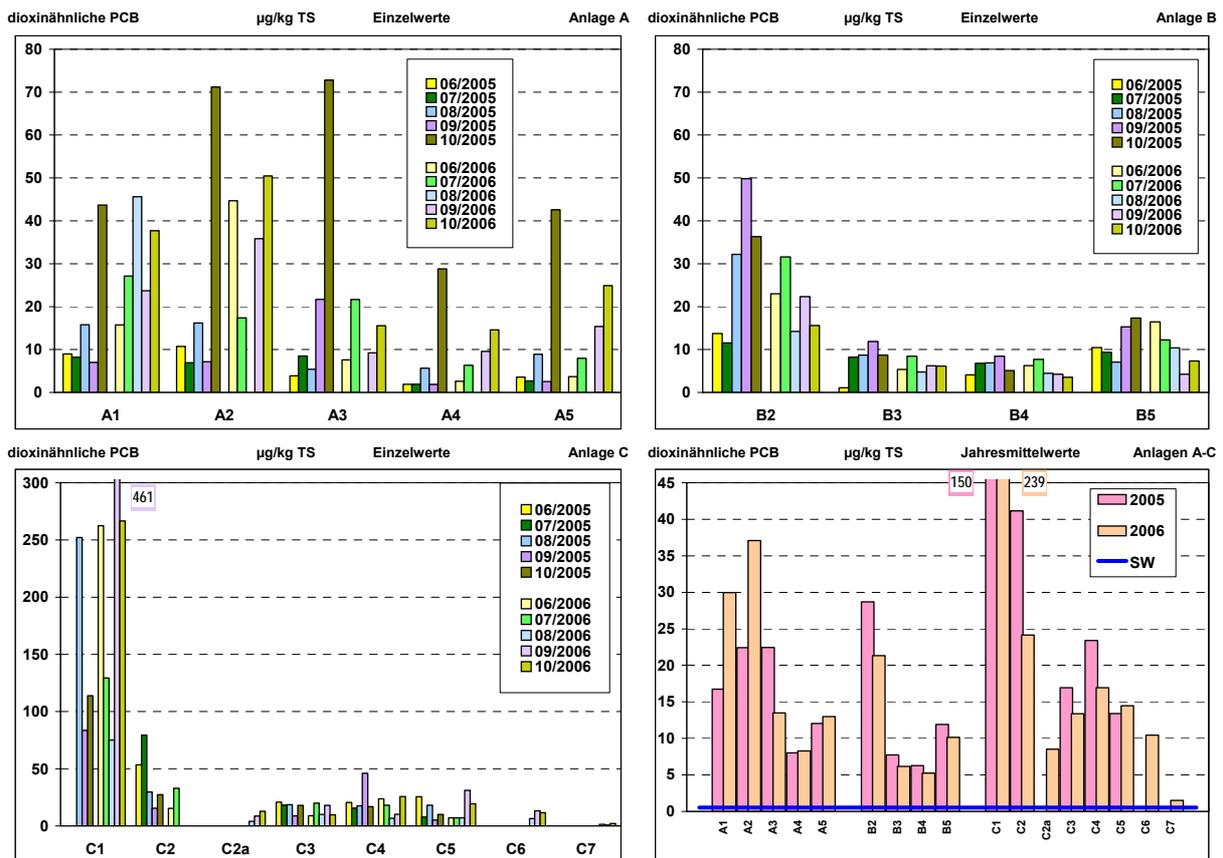


Abb. 30 Summe der Konzentrationen der **zwölf dioxinähnlichen PCB** nach WHO in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der saisongewichtete Schwellenwert aus sechs ländlichen DBS (0.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **WHO-TEQ-Werte** der zwölf **dioxinähnlichen PCB** in den Weidelgrasproben an den Schredderstandorten sind in Abb. 31 dargestellt. Sie folgen weitgehend der Verteilung der Massenkonzentrationen dieser zwölf PCB-Verbindungen (vgl. Abb. 30). Unterschiede können sich durch abweichende Anteile von PCB-Kongeneren mit deutlich unterschiedlichen TEF ergeben. Dies gilt tendenziell für die PCB-Werte im Bereich der Anlage B, insbesondere die Standorte B2 und B3, die gemessen an ihrer Massenkonzentration relativ höhere WHO-TEQ-Werte aufweisen als die Graskulturen an den beiden anderen Anlagen (A, C).

Der Schwellenwert für die WHO-TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB beträgt, als saisonal gewichteter Mittelwert, 0,34 ng WHO-TEQ/kg TS und wird an fast allen Standorten mindestens um das 10fache übertroffen (Ausnahmen sind A4: 9.3x, B4: 9.7x, C7: 2.4x). Die Überschreitungen des Schwellenwertes sind im Bereich der Anlage A bis zu 45fach, bei Anlage B bis 57fach und bei Anlage C bis zu 246fach.

Der Beurteilungswert beruht auf dem Aktionsgrenzwert für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs nach Futtermittel-VO [2007] und liegt mit 0,40 ng WHO-TEQ/kg TS nur geringfügig über dem Schwellenwert. Damit kommt es an allen Standorten, auch außerhalb der Betriebsareale der Schredderanlagen, zu Überschreitungen des Beurteilungswertes mindestens um den Faktor 2, meist jedoch um mehr als das 10fache.

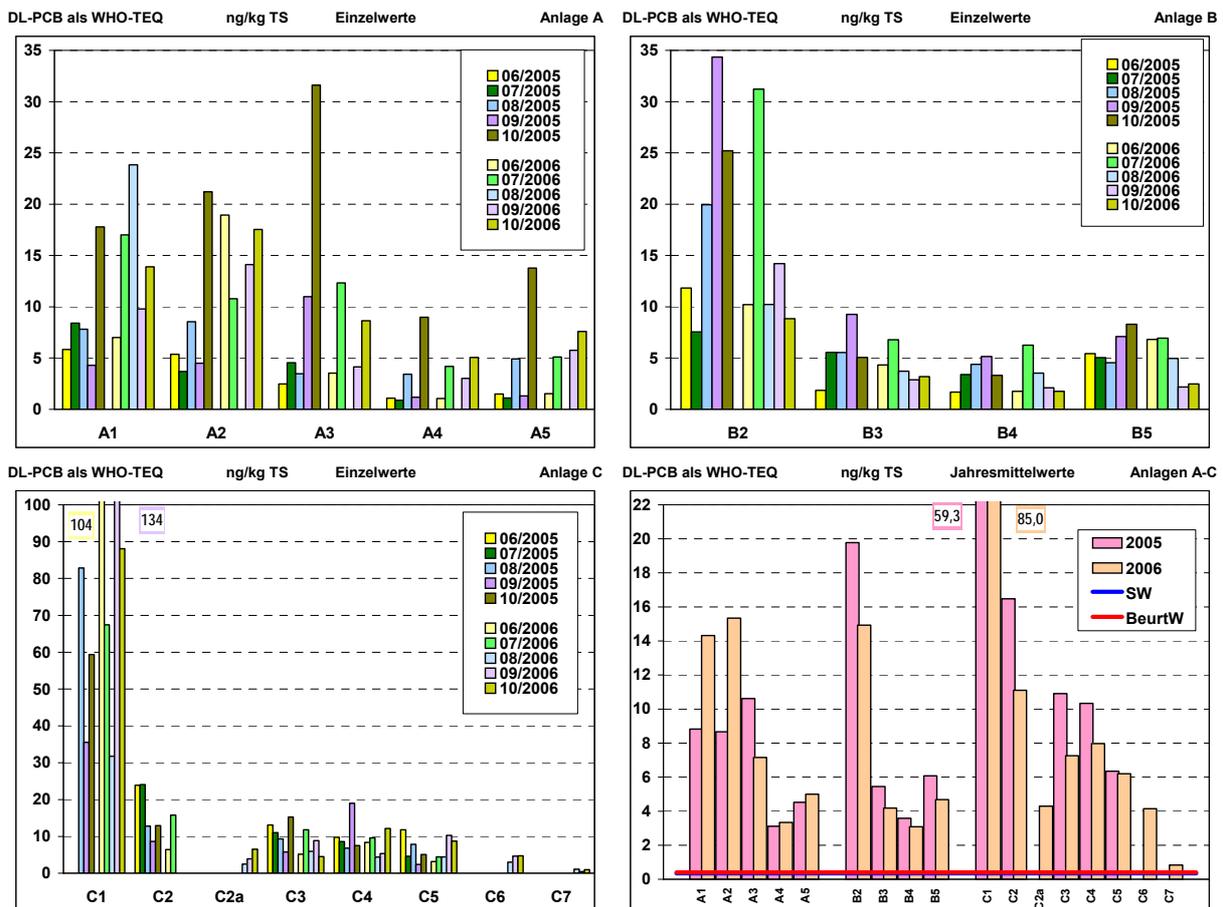


Abb. 31 WHO-TEQ der **zwölf dioxinähnlichen PCB** nach WHO in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der saisongewichtete Schwellenwert aus sechs ländlichen DBS (0,34 ng WHO-TEQ/kg TS) ist als blaue Linie dargestellt, der Beurteilungswert auf der Basis des Aktionsgrenzwertes nach Futtermittel-VO (2007) (0,40 ng WHO-TEQ /kg TS) als rote Linie.

Durch die Gewichtung mit Toxizitätsäquivalenz-Faktoren (TEF) können die **dioxinähnlichen PCB gemeinsam** mit den **PCDD/PCDF** auf der Basis der WHO-TEQ betrachtet und ausgewertet werden. **Der Anteil der zwölf dioxinähnlichen PCB** an der Summe der WHO-TEQ von PCDD/PCDF und PCB ist in Abb. 32 dargestellt. Der PCB-Anteil an den WHO-TEQ liegt bei den Anlagen A und B mit Werten zwischen 80 % und 90 % auf einem hohen Niveau. Dies gilt auch für die Probenahmestandorte in unmittelbarer Nähe des Schredders von Anlage C (C1 und C2), während an den anderen Standorten im Bereich dieser Anlage der PCB-Anteil mit durchschnittlich 60 % bis 75 % erkennbar niedriger liegt.

Auffallend sind die geringen PCB-Anteile an den WHO-TEQ am Probenahmestandort C2a. Dieser Standort liegt nordwestlich des Betriebsgeländes und ist potenziell auch von anderen Quellen des dortigen Industrie- und Gewerbegebietes beeinflusst. Insbesondere während der Expositionsserie 08/2006 ist der PCB-Anteil mit rund 10 % extrem niedrig, was auf den hohen PCDD/PCDF-Gehalt in dieser Probe (vgl. Abb. 28) bei zugleich niedrigen PCB-Gehalten (Abb. 30 und Abb. 31) zurückzuführen ist. Ähnlich, wenn auch weniger ausgeprägt, sind in dieser Serie die Verhältnisse am Standort C3 am Ostrand des Betriebsareals; auch weitere Standorte bei Anlage C zeigen unterdurchschnittliche Anteile der PCB an den Gesamt-WHO-TEQ.

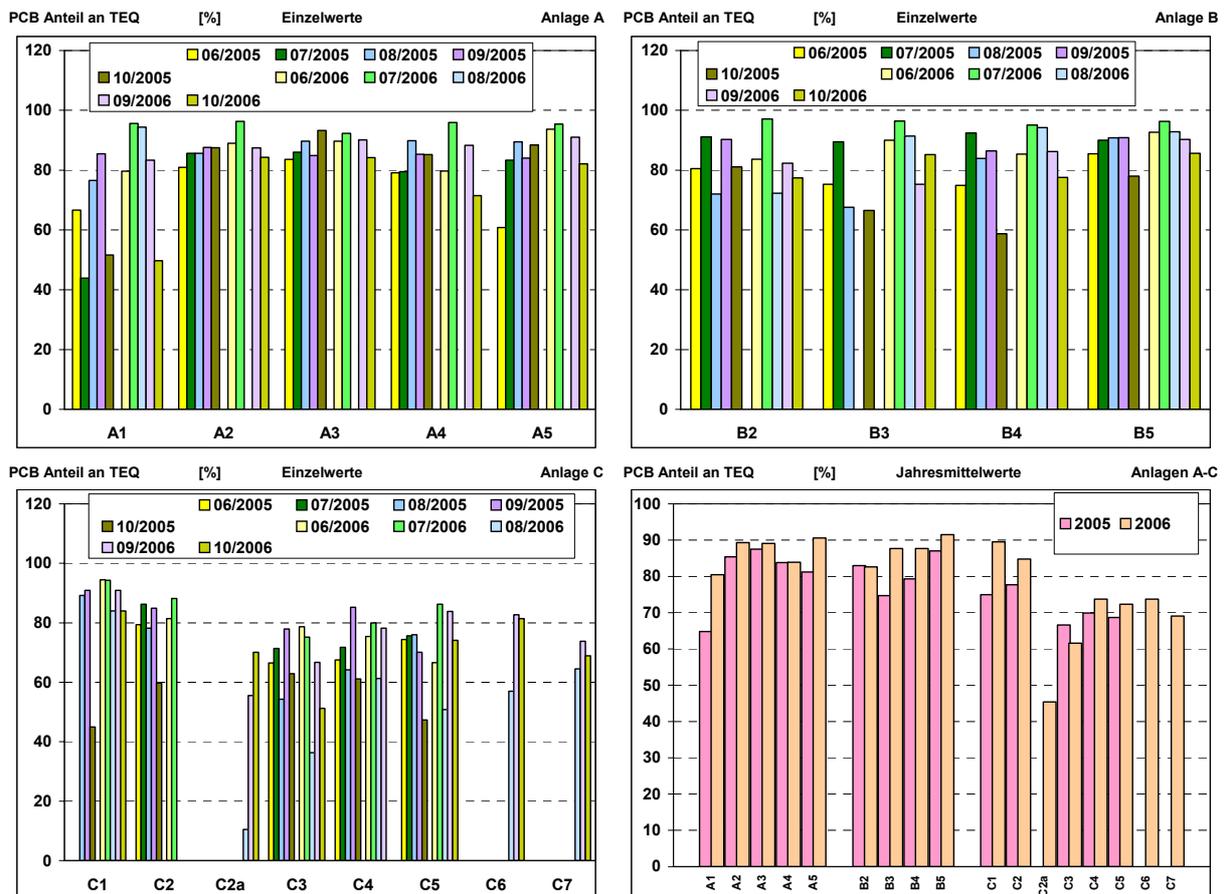


Abb. 32 Anteil der **zwölf dioxinähnlichen PCB** an den Summe (PCDD/PCDF + PCB) auf der Basis der WHO-TEQ in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten).

Bei der Auswertung der Analysenergebnisse fiel ein ungewöhnlich hohes Verhältnis der Konzentrationen der pentachlorierten Kongenere PCB 118/ PCB 101 in den Weidelgrasproben auf. Insbesondere an den Anlagen A und C lag dieser Wert bei den meisten Proben oberhalb von 1 (vgl. Abb. 33). Daraufhin wurden die Daten aus der Vorstudie zu diesem Projekt aus der Umgebung der Anlage A im Jahr 2004 im Hinblick auf dieses Konzentrationsverhältnis betrachtet, und es wurden auch entsprechend hohe Werte gefunden. In den Weidelgrasproben von den Dauerbeobachtungsstationen des bayerischen immissionsökologischen Messnetzes lagen die Verhältnisse von PCB 118/PCB 101 überwiegend zwischen 0.7 und 1.0. In das Diagramm der Jahresmittelwerte an den Schredderanlagen sind zum Vergleich der Mittelwert der Konzentrationsverhältnisse an den Dauerbeobachtungsstationen aus dem Jahr 2005 (0.79) sowie der Minimalwert (0.50) und der Maximalwert (1.06) eingetragen.

Die Ursache dieser Unterschiede ist derzeit unklar. PCB 101 ist ein di-ortho substituiertes Kongener, während das mono-ortho chlorierte Kongener 118 zu den dioxinähnlichen PCB nach WHO gehört. Ein gegenüber Hintergrundwerten erhöhtes Konzentrationsverhältnis PCB 118/ PCB 101 könnte möglicherweise auf den Einfluss einer thermischen Quelle hinweisen.

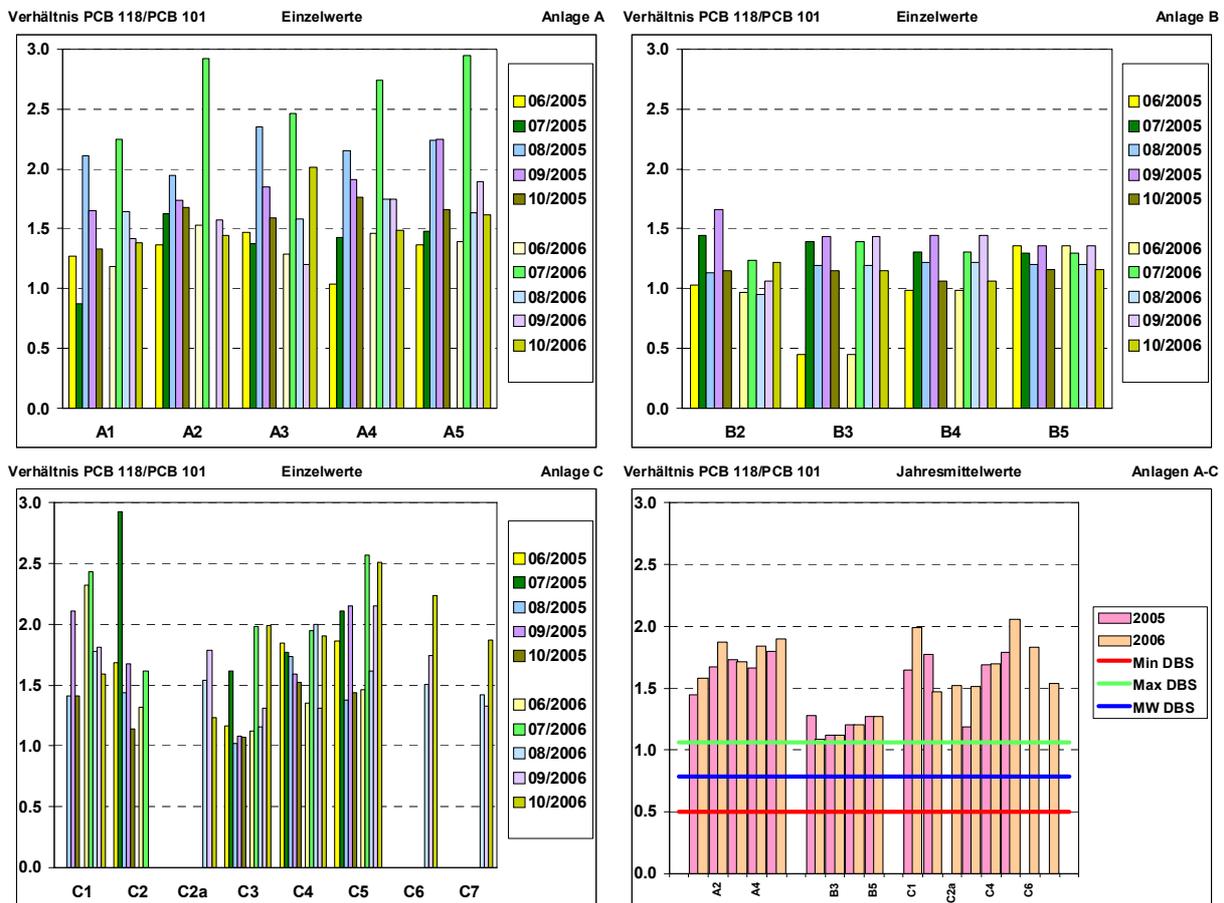


Abb. 33 Verhältnis der Konzentrationen von PCB 118/PCB 101 in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten).

Abb. 34 zeigt die Gehalte an **polybromierten Diphenylethern (PBDE, Summenwert über acht PBDE einschl. BDE 209, in µg/kg TS)** in den Weidelgrasproben an den drei Schredderstandorten. Die Anlage B weist die deutlich niedrigsten PBDE-Werte auf mit geringer räumlicher Differenzierung über alle fünf Probenahmestandorte. Dagegen werden auf dem Betriebsgelände der Anlagen A und C meist ähnlich hohe PBDE-Werte in den Graskulturen gefunden, die von den, dem Schredder nächstgelegenen Standorten zwar merklich abnehmen, in der näheren Umgebung der Anlage aber auf relativ hohem Niveau bleiben. Nennenswerte Unterschiede zwischen den Untersuchungsjahren beschränken sich auf die Anlage A, wo die PBDE-Gehalte 2006 doppelt so hoch liegen wie 2005. Die Schwankungen zwischen den Expositionsserien sind ausgeprägt.

Als Schwellenwert wird hier, mangels umfangreicherer Daten, der Mittelwert von zwei Dauerbeobachtungsstationen über die Jahre 2004 und 2005 herangezogen. Dieser Wert von 0,275 µg/kg TS wird auch außerhalb der Schredderanlagen um mindestens das 7fache, häufig aber mehr als 50fach überschritten (Ausnahme: Anlage B maximal 25fach), in unmittelbarer Nähe zu den Schreddern 90- bis 350fach (Anlage A), bei Anlage C rund 1000fach, während der Hintergrundwert bei Anlage B maximal 37fach übertroffen wird. Trotz der deutlichen Abnahme der PBDE-Gehalte zwischen den Standorten C6 und C7 sind am Standort C7 die PBDE-Werte im Mittel 10fach über dem Schwellenwert.

Für PBDE existieren keine Beurteilungswerte für Nahrungs- oder Futtermittel.

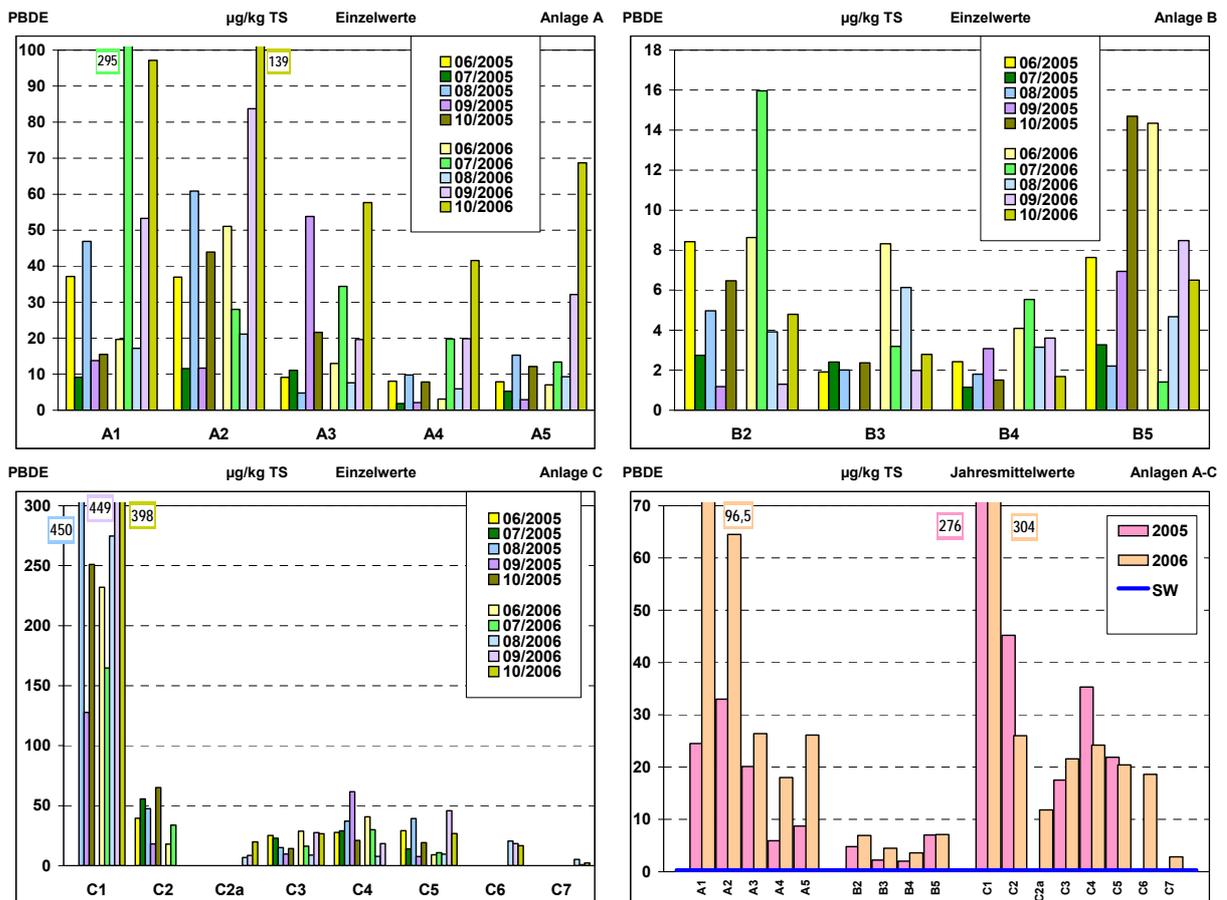


Abb. 34 Summe der **PBDE-Konzentrationen** (einschl. DecaBDE) in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [µg/kg TS] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert beruht hier auf dem mittleren PBDE-Gehalt in Graskulturen an zwei Dauerbeobachtungsstationen in Bayern in den Jahren 2004 und 2005.

In Abb. 35 sind die Gehalte an **polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)** als Summenwerte über die 16 PAK nach US-EPA ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$) in den Weidelgrasproben an den drei Schredderstandorten dargestellt. Die Anlage B weist die niedrigsten PAK-Werte mit geringer räumlicher und zeitlicher Differenzierung über alle fünf Probennahmestandorte bzw. Untersuchungs-jahre und –serien auf. Deutlich höher liegen die PAK-Gehalte in den Graskulturen bei Anlage A, das höchste PAK-Niveau wird bei Anlage C gefunden. Die Schwankungen zwischen den Untersuchungs-jahren sind gering, zwischen den Expositionsserien sind sie nur mäßig ausgeprägt.

In Schreddernähe liegt der PAK-Gehalt in Graskulturen nur 8fach (Anlage A) bzw. 3fach (Anlage B) über dem Schwellenwert von $52.4 \mu\text{g}/\text{kg TS}$, während in unmittelbarer Schreddernähe bei Anlage C dieser Wert 17- bis 38fach übertroffen wird. An den niedrigst belasteten Standorten liegen die PAK-Gehalte in den Graskulturen nur 1.5- bis 2.2fach über dem Schwellenwert.

Beurteilungswerte für PAK in Lebens- oder Futtermitteln existieren nicht, lediglich für die PAK-Einzelkomponente Benzo[a]pyren sind Höchstgehalte überwiegend für tierische Nahrungsmittel festgelegt.

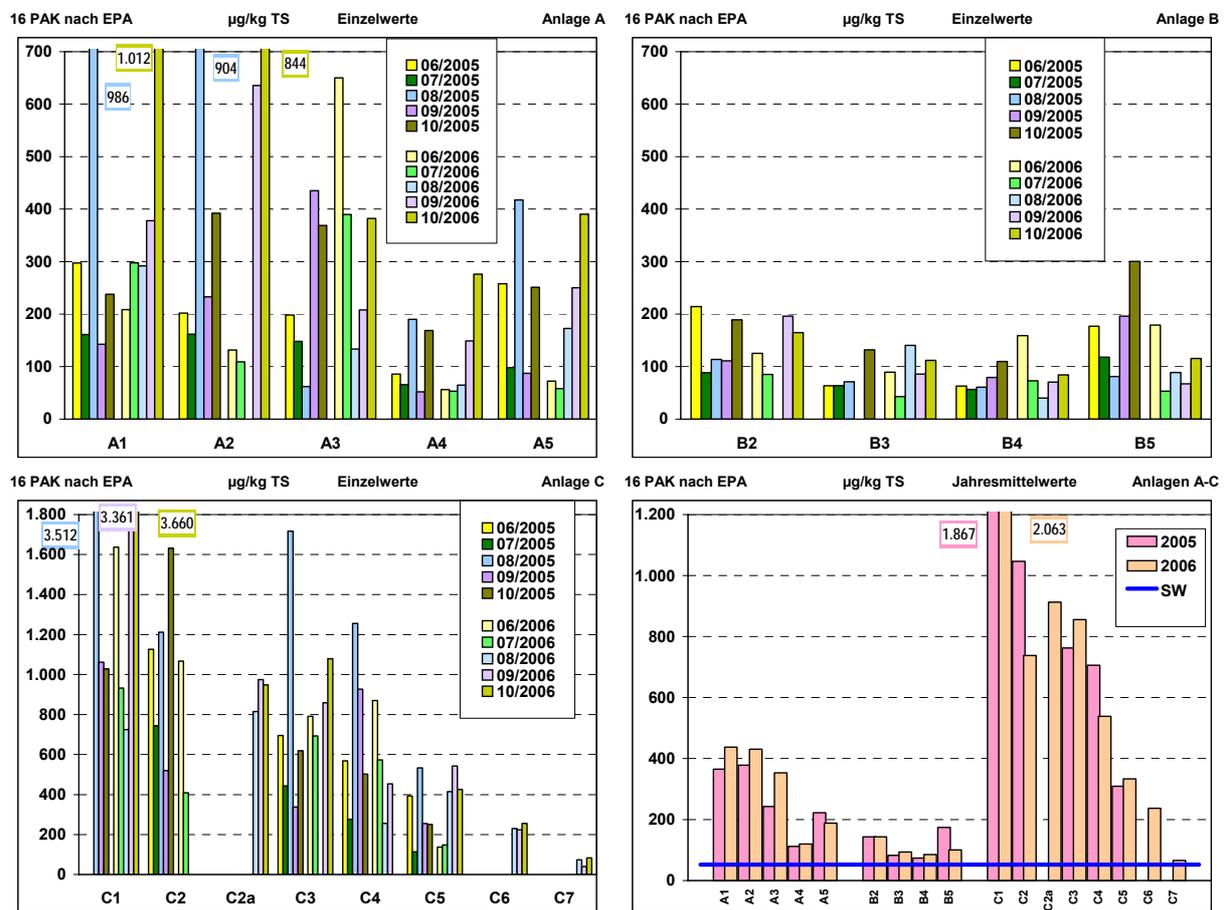


Abb. 35 Summe der **PAK**-Gehalte (16 PAK nach US-EPA) in Weidelgräsern an den Probennahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{kg TS}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der saisongewichtete Schwellenwert aus sechs ländlichen DBS ($52.4 \mu\text{g}/\text{kg TS}$) ist als blaue Linie dargestellt.

4.1.3 Übersichtsdarstellung: Stoffgehalte in Weidelgraskulturen

In einer Übersichtsdarstellung sind in Tab. 6 die Ergebnisse der Weidelgras-Exposition während der zwei Untersuchungsjahre zusammengefasst. Für jeden der Probenahmestandorte (A1 bis C7) sind, getrennt nach Untersuchungsjahr ('5'=2005; '6'=2006), die Jahresmittelwerte entsprechend der Überschreitung des Schwellenwertes farblich gekennzeichnet.

- gelb 1- bis 5fache Überschreitungen des Schwellenwertes
- dunkelgelb 5- bis 20fache Überschreitungen des Schwellenwertes
- rotorange 20- bis 100fache Überschreitungen des Schwellenwertes
- violett mehr als 100fache Überschreitungen des Schwellenwertes

Die Standorte außerhalb der Betriebsareale sind hellgrün unterlegt, hier ist potenziell von empfindlichen Nutzungen (Landwirtschaft, Freizeitnutzung) auszugehen.

Im Bereich der Schredderanlage B treten generell weniger Überschreitungen der Schwellenwerte auf als bei Anlage A, bei Anlage C werden Schwellenwerte am häufigsten und deutlichsten übertroffen. Für Bismut (Bi), Cadmium (Cd), Blei (Pb), Antimon (Sb) und Bismut (Bi), in Einzelfällen auch Chrom (Cr), Eisen (Fe) und Vanadium (V) treten sehr deutliche Überschreitungen der Schwellenwerte (>20fach) nicht nur an dem, dem jeweiligen Schredder unmittelbar benachbarten Probenahmestandort auf, sondern auch an weiteren Standorten auf. Dies gilt in noch stärkerem Maß für verschiedene organische Stoffgruppen, insbesondere für PCB, PCDD/PCDF und PBDE, nicht jedoch für PAK.

Tab. 6 **Übersichtsdarstellung** über die Stoffgehalte in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C als Jahresmittelwerte für 2005 ('5') und 2006 ('6'), in Relation zu den Schwellenwerten (Basis: sechs ländliche DBS; außer PBDE: zwei DBS). Überschreitungen des Schwellenwertes sind **gelb (1- bis 5fach)**, **dunkelgelb (5-20fach)**, **rotorange (20-100fach)** und **violett (>100fach)** gekennzeichnet. Probenahmestandorte außerhalb der Betriebsareale sind grün unterlegt, fehlende Werte grau.

Standort	A1		A2		A3		A4		A5		B2		B3		B4		B5		C1		C2		C2a		C3		C4		C5		C6		C7	
	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6	5	6
As																								X								X	X	
Bi																								X								X	X	
Cd																								X								X	X	
Co																								X							X	X		
Cr																								X							X	X		
Cu																								X							X	X		
Fe																								X							X	X		
Hg																								X							X	X		
Mn																								X							X	X		
Mo																								X							X	X		
Ni																								X							X	X		
Pb																								X							X	X		
Sb																								X							X	X		
Ti																								X							X	X		
Tl																								X							X	X		
V																								X							X	X		
Zn																								X							X	X		
PCDD/F TEQ																								X							X	X		
6 PCB																								X							X	X		
DL-PCB																								X							X	X		
PCB-TEQ																								X							X	X		
alle TEQ																								X							X	X		
PBDE																								X							X	X		
PAK																								X							X	X		

Mit Ausnahme von Mangan und Thallium sind am Probenahmestandort C1 alle untersuchten Elemente und Stoffgruppen um mindestens das 5fache gegenüber dem Schwellenwert erhöht. Deutlich erhöht (mindestens 20facher Schwellenwert) sind die PCB-Gehalte im Bereich der Anlage A an 3 Standorten (A1, A2, A3), für PBDE an allen 5 Standorten. Dagegen sind derart deutliche Überschreitungen des Schwellenwertes bei Anlage B auf einen Standort (B2) beschränkt (Ausnahme: Bei PBDE auch B5). Bei Anlage C treten deutliche Überschreitungen des Schwellenwertes (>20fach) bei praktisch allen PCB-Parametern (Summe der sechs Indikator-PCB, dioxinähnliche PCB, PCB-TEQ) auch außerhalb des Betriebsareals auf (C4 und C5) und umfassen für die PBDE-Gehalte praktisch alle Probenahmestandorte mit Ausnahme des am weitesten entfernten Standortes C7.

Eine Auffälligkeit ist zudem bei den **Arsen**-Gehalten im Bereich der Anlage C zu beobachten: Die deutlichste Überschreitung des Schwellenwertes tritt hier nicht bei den schreddernahen Standorten C1 und C2, sondern bei C3 (2005) gemessen und ist auch beim benachbarten Standort C4 außerhalb des Betriebsgeländes noch erkennbar. Zeitgleich treten deutlich erhöhte **Thallium**-Gehalte in einem sehr ähnlichen Muster an diesen Standorten auf.

Seltene oder relativ geringe Überschreitungen der Schwellenwerte werden bei Kobalt, Mangan und Nickel (außer C1) beobachtet.

Einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen den Gehalten der verschiedenen (Schwer-)Metalle gibt Tab. 7 in Form einer **Korrelationstabelle**. Aufgrund der meist extrem schiefen Verteilungen der Konzentrationswerte wurden die Werte zunächst log-transformiert, um sie einer Normalverteilung besser anzunähern und damit eine Grundvoraussetzung für die Anwendung des Korrelationskoeffizienten nach Pearson zu schaffen [nach Köhler et al., 1984]. Die Korrelationstabelle zeigt den üblicherweise benutzten Korrelationskoeffizient (nach Pearson, obere rechte Hälfte) sowie den Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman [Lozán u. Kausch,1998], der verteilungsunabhängig und damit gegen schiefe Verteilungen und Ausreißer relativ unempfindlich ist (links unten). Die Aussagen beider Korrelationsparameter unterscheiden sich meist nur in Einzelfällen, für Thallium allerdings aufgrund der extrem schiefen Konzentrationsverteilung (vgl. Abb. 25) in mehreren Fällen.

Tab. 7 **Korrelationsübersicht** für die Schwermetallgehalte in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C (Basis: Mittelwerte über zwei Jahre). Die obere rechte Hälfte zeigt die Korrelationskoeffizienten R (nach Pearson) der log-transformierten Werte, unten links sind die Rang-Korrelationskoeffizienten (nach Spearman) dargestellt. Die Signifikanzklassen sind farblich gekennzeichnet: hellgrün: 0.05<p<0.01; olivgrün: 0.01<p<0.001; leuchtendgrün: p<0.001; Werte R>0.90 sind fett gedruckt.

		Korrelationskoeffizient nach Pearson																	
		R	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Ti	Tl	V	Zn
Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman	As			0,305	0,587	0,739	0,746	0,732	0,835	0,602	0,688	0,883	0,626	0,823	0,738	0,824	0,975	0,877	0,792
	Bi	0,605			0,118	0,447	0,635	0,516	0,451	0,334	0,415	0,436	0,550	0,359	0,367	0,314	0,168	0,321	0,392
	Cd	0,642	0,230			0,898	0,662	0,866	0,843	0,948	0,892	0,784	0,822	0,903	0,835	0,804	0,474	0,659	0,899
	Co	0,828	0,426	0,914			0,844	0,972	0,943	0,941	0,980	0,924	0,966	0,948	0,851	0,835	0,590	0,773	0,983
	Cr	0,836	0,740	0,561	0,723			0,874	0,847	0,712	0,835	0,905	0,869	0,860	0,831	0,820	0,620	0,852	0,831
	Cu	0,902	0,561	0,816	0,912	0,789			0,932	0,901	0,951	0,929	0,943	0,959	0,890	0,871	0,588	0,814	0,965
	Fe	0,931	0,502	0,850	0,926	0,760	0,939			0,897	0,915	0,935	0,861	0,947	0,918	0,914	0,718	0,858	0,961
	Hg	0,664	0,328	0,968	0,931	0,574	0,811	0,850			0,945	0,807	0,894	0,885	0,806	0,774	0,454	0,644	0,934
	Mn	0,782	0,456	0,890	0,956	0,694	0,853	0,877	0,953			0,888	0,962	0,913	0,821	0,818	0,534	0,760	0,956
	Mo	0,949	0,537	0,760	0,870	0,838	0,944	0,944	0,755	0,821			0,875	0,955	0,864	0,880	0,775	0,906	0,945
	Ni	0,792	0,610	0,794	0,902	0,831	0,821	0,819	0,841	0,904	0,826			0,872	0,757	0,724	0,451	0,688	0,922
	Pb	0,882	0,373	0,877	0,941	0,748	0,961	0,949	0,848	0,868	0,941	0,814			0,929	0,929	0,719	0,873	0,968
	Sb	0,865	0,449	0,824	0,863	0,762	0,936	0,922	0,806	0,828	0,946	0,779	0,939			0,968	0,647	0,874	0,868
	Ti	0,833	0,407	0,873	0,907	0,745	0,944	0,912	0,858	0,882	0,924	0,789	0,963	0,968			0,752	0,935	0,871
	Tl	0,880	0,417	0,635	0,767	0,799	0,868	0,838	0,603	0,708	0,900	0,684	0,875	0,858	0,855			0,812	0,659
	V	0,848	0,456	0,598	0,684	0,833	0,816	0,811	0,554	0,652	0,853	0,640	0,814	0,843	0,809	0,934			0,830
Zn	0,892	0,444	0,887	0,958	0,716	0,946	0,983	0,885	0,902	0,909	0,811	0,963	0,900	0,924	0,806	0,762			

Zwischen den meisten Metallen in den Weidelgraskulturen bestehen über die Probenahmestandorte aller drei Anlagen hinweg hochsignifikante Zusammenhänge, insbesondere für Kobalt, Kupfer, Eisen, Molybdän, Blei und Zink. Etwas weniger ausgeprägt ist die Korrelation zwischen den Gehalten der meisten Metalle mit den Cadmiumgehalten und insbesondere mit den Gehalten an Thallium und Bismut. Dies hat seine Ursache in dem zeitlich und vor allem räumlich eng begrenzten Auftreten einerseits von Thallium (gemeinsam mit Arsen) vorwiegend im Jahr 2005 auf dem Betriebsgelände der Anlage C (C3, C2 und C4), andererseits von Bismut im Bereich der Anlage B (B2, B3).

Tab. 8 **Korrelationsübersicht** für die Gehalte an persistenten organischen Verbindungen (PCDD/PCDF, PCB, PBDE, PAK) in Weidelgräsern an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C (Basis: Mittelwerte über zwei Jahre). Die obere rechte Hälfte zeigt die Korrelationskoeffizienten R (nach Pearson) der log-transformierten Werte, unten links sind die Rang-Korrelationskoeffizienten (nach Spearman) dargestellt. Die Signifikanzklassen sind farblich gekennzeichnet: hellgrün: 0.05<p<0.01; olivgrün: 0.01<p<0.001; leuchtendgrün: p<0.001; Werte R >0.95 sind fett gedruckt.

		Korrelationskoeffizient nach Pearson							
		PCDD/F	6PCB	SUM DL-PCB	PCB-WHO-TEQ	WHO-TEQ PCDD/F	SUM TEQ PCB+PCDDF	PBDE	PAK
Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman	PCDDF		0,715	0,727	0,754	1,000	0,888	0,689	0,881
	6PCB	0,694		0,976	0,989	0,713	0,950	0,760	0,696
	SUM DL-PCB	0,694	0,949		0,981	0,725	0,945	0,862	0,756
	PCB-WHO-TEQ	0,713	0,984	0,955		0,752	0,966	0,778	0,715
	WHO-TEQ PCDDF	1,000	0,694	0,694	0,713		0,887	0,688	0,879
	SUM TEQ PCB+PCDDF	0,897	0,914	0,897	0,916	0,897		0,787	0,827
	PBDE	0,640	0,701	0,841	0,718	0,640	0,689		0,843
	PAK	0,887	0,672	0,745	0,669	0,887	0,806	0,804	

Zwischen den verschiedenen Parametern, die den PCB-Gehalt in den Weidelgraskulturen kennzeichnen, bestehen erwartungsgemäß enge und hochsignifikante Zusammenhänge (Tab. 8). Dasselbe gilt für die PCDD/PCDF-Gehalte, angegeben als Massengehalt ("PCDD/F") und als Toxizitätsäquivalente ("WHO-TEQ PCDD/PCDF"). Auch die über PCDD/PCDF und PCB summierten Toxizitätsäquivalente ("WHO-TEQ PCB+PCDD/PCDF") korrelieren eng mit den Kenngrößen der PCB- und PCDD/PCDF-Gehalte.

Demgegenüber sind die Zusammenhänge zwischen PCB einerseits und PCDD/PCDF andererseits weniger eng und zum Teil nicht signifikant. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass beide Stoffgruppen zwar in Quellennähe (Schredder) in meist deutlich erhöhten Konzentrationen auftreten, aber nicht notwendigerweise denselben Prozessen entstammen und daher im kleinräumigen, vor allem aber im zeitlichen Muster voneinander abweichen können.

Die PBDE-Gehalte zeigen generell keine oder eher schwach signifikante Zusammenhänge zu den Gehalten der übrigen organischen Stoffgruppen. Wenig ausgeprägt sind auch die Korrelationen zwischen den PAK-Gehalte und den Kenngrößen der PCB-Gehalte, während die Korrelationen zwischen PAK- und PCDD/F-Gehalten deutlich enger sind und Hinweise auf gemeinsame Quellen bzw. Quellprozesse (Verbrennung, evtl. Schredderschüsse) geben.

4.1.4 Stoffkonzentrationen in Graskulturen relativ zum Schwellenwert

Die Bedeutung von Schredderanlagen als Quellen für mögliche Stoffbelastungen in der Anlagenumgebung kann am besten abgeschätzt werden, wenn die in Graskulturen ermittelten Stoffgehalte in Relation zu den Schwellenwerten gesetzt werden, welche die Hintergrundsituation ohne spezifischen Emissioneneinfluss beschreiben.

Für ausgewählte Elemente und Stoffgruppen zeigt Abb. 36 die über jeweils fünf Expositionsserien gemittelten Jahreswerte (2005, 2006) an den Probenahmestandorten im Bereich der drei Schredderanlagen relativ zu den Schwellenwerten (=1).

Bei **Arsen** wird der Schwellenwert um das bis zu 42fache übertroffen, wobei deutlich erhöhte Werte ausschließlich im Bereich der Anlage C auftreten und weitgehend auf das Jahr 2005 beschränkt sind. Auffallend ist, dass die deutlich höchsten Werte bei Probenahmestandort C3 auftreten, während für fast alle anderen Elemente und Stoffgruppen der schreddernahe Standort C1 die deutlich höchsten Gehalte aufweist. Bei den beiden anderen Anlagen wird, ebenso wie bei den anlagenfernen Standorten um Anlage C, der Schwellenwert meist nur geringfügig übertroffen.

So treten auch für **Bismut** sehr hohe Werte (114- bzw. 106fache Überschreitung des Schwellenwertes 2005 bzw. 2006) am Probenahmestandort C1 auf, mit einem deutlich abnehmenden Trend bei zunehmender Entfernung von der Anlage, bis am Standort C7 der Schwellenwert nur noch um das Doppelte übertroffen wird. Auf das Jahr 2006 beschränkt bleiben die sehr hohen Bi-Werte im Bereich der Anlage B (B2, B3) mit 320- bis 400facher Überschreitung des Schwellenwertes, wobei auch die entfernteren Standorte (B4, B5) deutlich überhöhte Werte (22- bis 35fach) aufweisen. Demgegenüber waren die Werte im Jahr 2005 mit maximal 7facher Überschreitung des Schwellenwertes (Standorte B3 bis B5: maximal 3fach) unauffällig.

Für **Blei** und **Cadmium** zeigen sich ähnliche Verteilungsmuster, sowohl zwischen den drei Anlagen als auch an den verschiedenen Probenahmestandorten. Maximal 25- bis 30fach wird der Schwellenwert für diese beiden Elemente bei Anlage A (Standort: A2) überschritten, die anlagenfernen Standorte (A4, A5) weisen 4- bis 12fache Überschreitungen des Schwellenwertes auf. Bei Anlage B liegen die Cd-Gehalte nur geringfügig über dem Schwellenwert, die Bleigehalte maximal 9fach, im Außenbereich der Anlage weniger als 5fach über dem Schwellenwert. Bei Anlage C wird am schreddernahen Standort C1 der Schwellenwert für beide Elemente rund 150- bis 190fach übertroffen, an den anderen Standorten 10- bis 30fach für Cadmium bzw. 10- bis 45fach für Blei. Lediglich am anlagenfernsten Standort (C7) wird der Schwellenwert nur knapp übertroffen (1.2- bis 2fach).

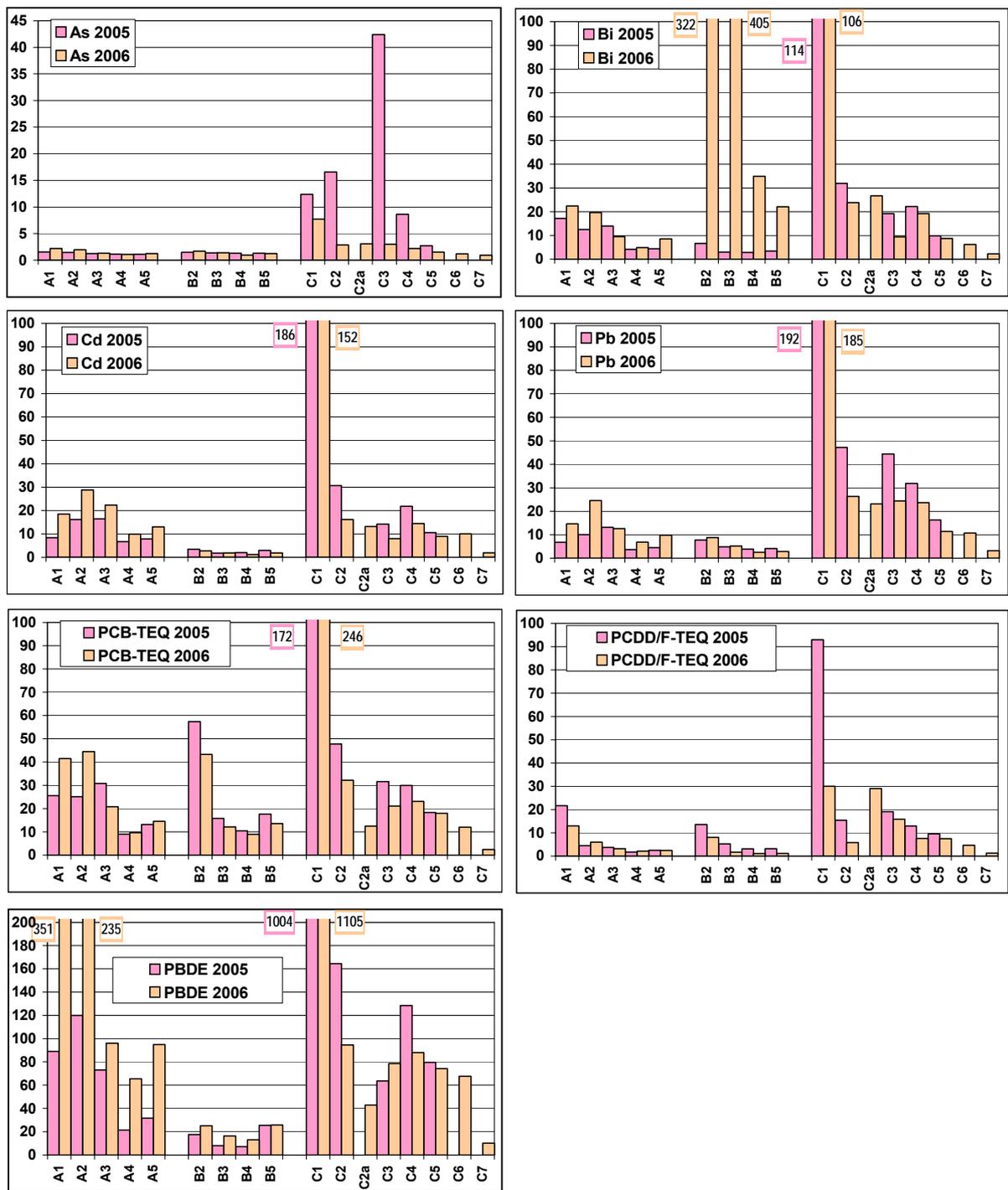


Abb. 36 Gehalte von Arsen, Bismut, Cadmium, Blei, PCB und PCDD/PCDF (jeweils als TEQ) und PBDE in den Weidelgraskulturen, relativ zu den Schwellenwerten (ländliche Dauerbeobachtungsstationen =1). Die Werte sind jeweils über fünf Expositionsserien zu Jahresmittelwerten zusammengefasst. Beachte bei PBDE die geänderte Skalierung.

Die **PCB-Gehalte** (PCB-TEQ) sind bei allen drei Anlagen in unmittelbarer Schreddernähe deutlich erhöht und übertreffen den Schwellenwert bei Anlage A das 25- bis 45fache, bei Anlage B das 44- bis 58fache und bei Anlage C das 172- bzw. 246fache (2005 bzw. 2006). Außerhalb der jeweiligen Anlagen liegen die PCB-Gehalte meist um das 10- bis 15fache über dem Schwellenwert, bei Anlage C zwischen dem 20- bis 30fachen (C4, C5) und dem, am entferntesten Standort (C7), 2,4fachen.

Generell etwas niedriger als bei den PCB fallen die Überschreitungen der Schwellenwert bei den **PCDD/PCDF-Gehalten** (TEQ) aus. In unmittelbarer Schreddernähe werden die Schwellenwerte rund 10- bis 20fach (Anlagen A und B) bzw. bis zu 90fach (Anlage A, 2005) übertroffen. Sie nehmen jedoch mit der Entfernung vom Schredder deutlicher ab als die PCB-Gehalte und überschreiten den Schwellenwert an den Standorten außerhalb der Anlagen noch maximal um das 5fache, bei Anlage C maximal um das 12fache (C4). An verschiedenen Probenahmestandorten im Außenbereich der Anlagen (A4, B3 bis B5 nur 2006; C7) wird der PCDD/F-Schwellenwert nicht oder nicht nennenswert (<2fach) überschritten.

Sehr ausgeprägt sind die Schwellenwert-Überschreitungen bei den **PBDE-Gehalten** in den Weidelgraskulturen. Der Schwellenwert wird auch an den weiter entfernt liegenden Probenahme-Standorten mindestens um das 10fache übertroffen, innerhalb der Betriebsareale meist um das 30- bis 130fache (Ausnahme bei Anlage B: 10- bis 25fach) und an den dem Schredder nächstgelegenen Standorten bei den Anlagen A und C um das 235- bis 1100fache. Bei Anlage A fällt zudem auf, dass 2006 die PBDE-Gehalte an fast allen Standorten um das 2- bis 4fache höher lagen als 2005.

4.2 Niederschlagsproben (Bergerhoff)

An den Probenahmestandorten im Bereich der drei Schredderanlagen, an denen die standardisierten Weidelgraskulturen exponiert wurden, waren auch Bergerhoff-Gefäße zur Erfassung von Niederschlagsraten der Metalle (außer Quecksilber) nach VDI 2119 Blatt 2 [VDI 1996a] aufgestellt.

In den folgenden Darstellungen sind die Niederschlagsraten für die betrachteten Elemente an den einzelnen Probenahmestellen im Bereich der Schredderanlagen A, B und C jeweils separat als Einzelwerte sowie die Jahresmittelwerte einander gegenübergestellt. Ähnlich wie bei den Weidelgrasproben ist der Schwellenwert für die Hintergrundbelastung in ländlichen Gebieten dargestellt, der auf der Grundlage der Niederschlagsraten an den verschiedenen Stationen des bayerischen immissionsökologischen Messnetzes, in der Regel für den Zeitraum 2001 bis 2005, ermittelt wurde.

Zusätzlich würde sich auch ein Vergleich mit den Bergerhoff-Ergebnissen der Messstationen des Lufthygienischen Überwachungsprogrammes Bayern (LÜB) anbieten. Dabei müsste man sich allerdings auf LÜB-Stationen in städtischen Belastungsbereichen beschränken, um die besondere Belastungssituation durch die Schredderanlagen im Vergleich zur allgemeinen städtischen Belastung beurteilen zu können. Derzeit werden Schwermetalldepositionen an 33 LÜB-Stationen gemessen. Darunter befinden sich auch einige Stationen im ländlichen Bereich sowie an städtischen Belastungsschwerpunkten (Hauptverkehrsstraßen). Diese zusätzliche Auswertung wäre mit einem erheblichen Aufwand verbunden gewesen und konnte i.R. dieses Projektes nicht geleistet werden.

In Abb. 37 sind die **Aluminium-Niederschlagsraten** an den Probenahmestellen im Bereich der drei Schredder-Anlagen dargestellt. An allen Probenahmestellen wird der Schwellenwert von $196 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ mindestens um den Faktor 3 überschritten. Die Werte sind im zweiten Untersuchungsjahr (2006) tendenziell höher als 2005, die zeitliche Variabilität ist, mit Ausnahme der Standorte A2 und A3, wenig ausgeprägt.

Die Unterschiede der Al-Niederschlagsraten zwischen den Standorten bei der Anlage A sind eher gering (5- bis 14fache Überschreitung des Schwellenwertes), bei der Anlage B tritt lediglich ein Standort (B2) mit deutlich erhöhten Al-Werten (Schwellenwert 27fach überschritten) hervor. Bei der Anlage C weisen neben dem sehr hohen Wert bei Standort C1 (Schwellenwert 191fach überschritten) die Standorte C2, C2a, C3 und C4 recht homogen hohe Al-Werte (Schwellenwertüberschreitung 26- bis 36fach) auf. Zwei dieser Stationen (C2a, C4) liegen außerhalb des Betriebsgeländes. In südöstlicher Richtung nehmen die Al-Niederschlagsraten deutlicher ab und übertreffen den Schwellenwert noch 8fach (C5) bis 3fach (C7).

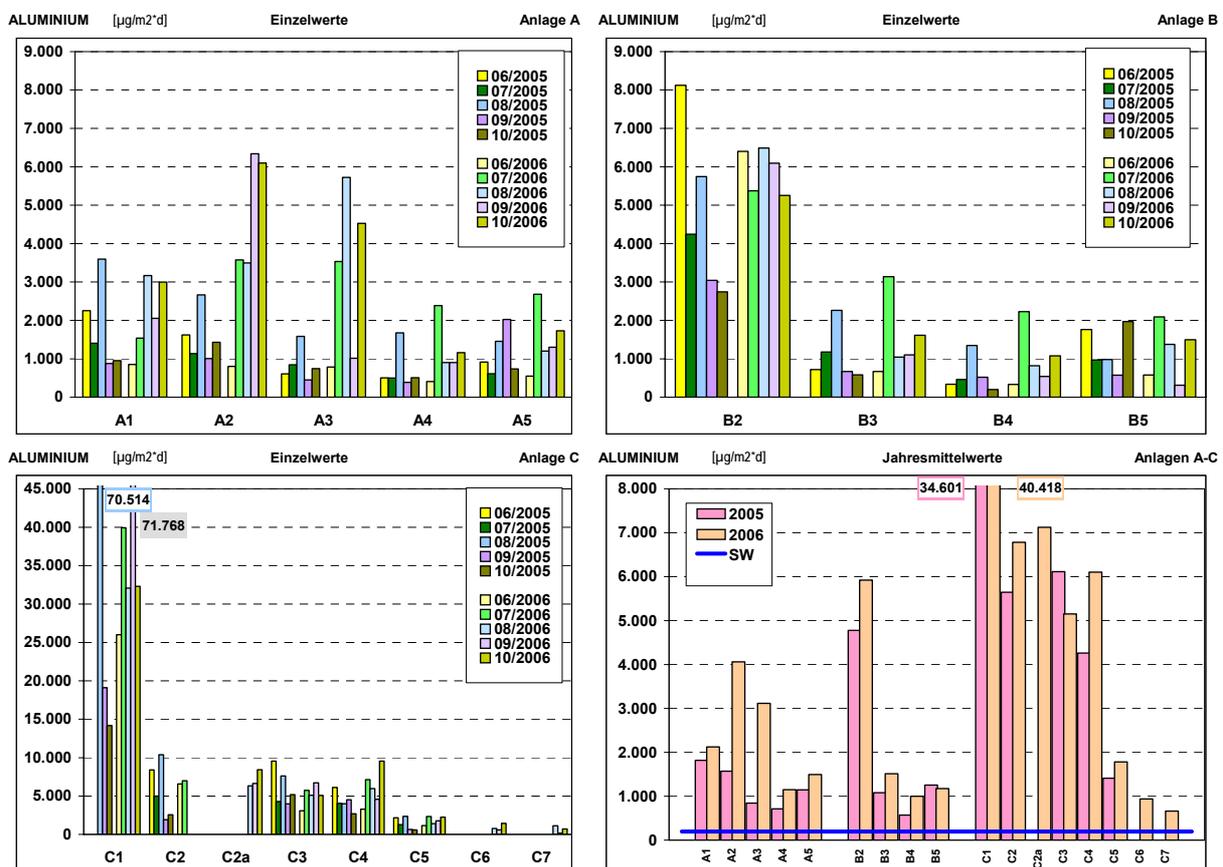


Abb. 37 **Aluminium-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($196 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Arsen-Niederschlagsraten** an den Probenahmestellen im Bereich der drei Schredder-Anlagen sind in Abb. 38 dargestellt. Im Bereich der Anlage C sind die Werte 2006 generell niedriger als 2005, bei Anlage A ist dies tendenziell umgekehrt. Bei Standort A3 sowie an einigen Standorten im Bereich der Schredderanlage C (C2, C3) schwanken die Werte im Zeitverlauf der Serien recht deutlich.

Die Größenordnung der As-Niederschlagsraten ist bei den Anlagen A und B mit einer maximal 15- bis 18fachen Überschreitung des Schwellenwertes recht ähnlich; im Bereich der Anlage C liegt sie dagegen sehr deutlich (Faktor 25) höher als bei den beiden anderen Anlagen. Dabei wird der Schwellenwert nicht nur bei Standort C1, sondern auch bei C3 um einen Faktor von rund 375 überschritten. Damit entspricht das Verteilungsmuster demjenigen in den Weidelgraskulturen und gibt einen klaren Hinweis auf zusätzliche Arsen-Emissionen im Bereich des Standortes C3, d.h. in der nördlichen Hälfte des Betriebsareals. In westlicher Richtung nehmen die As-Werte merklich ab (C4, C2a). An den entferntesten Standorten (C6, C7) wird der Schwellenwert nur noch um den Faktor 2 bis 5 überschritten.

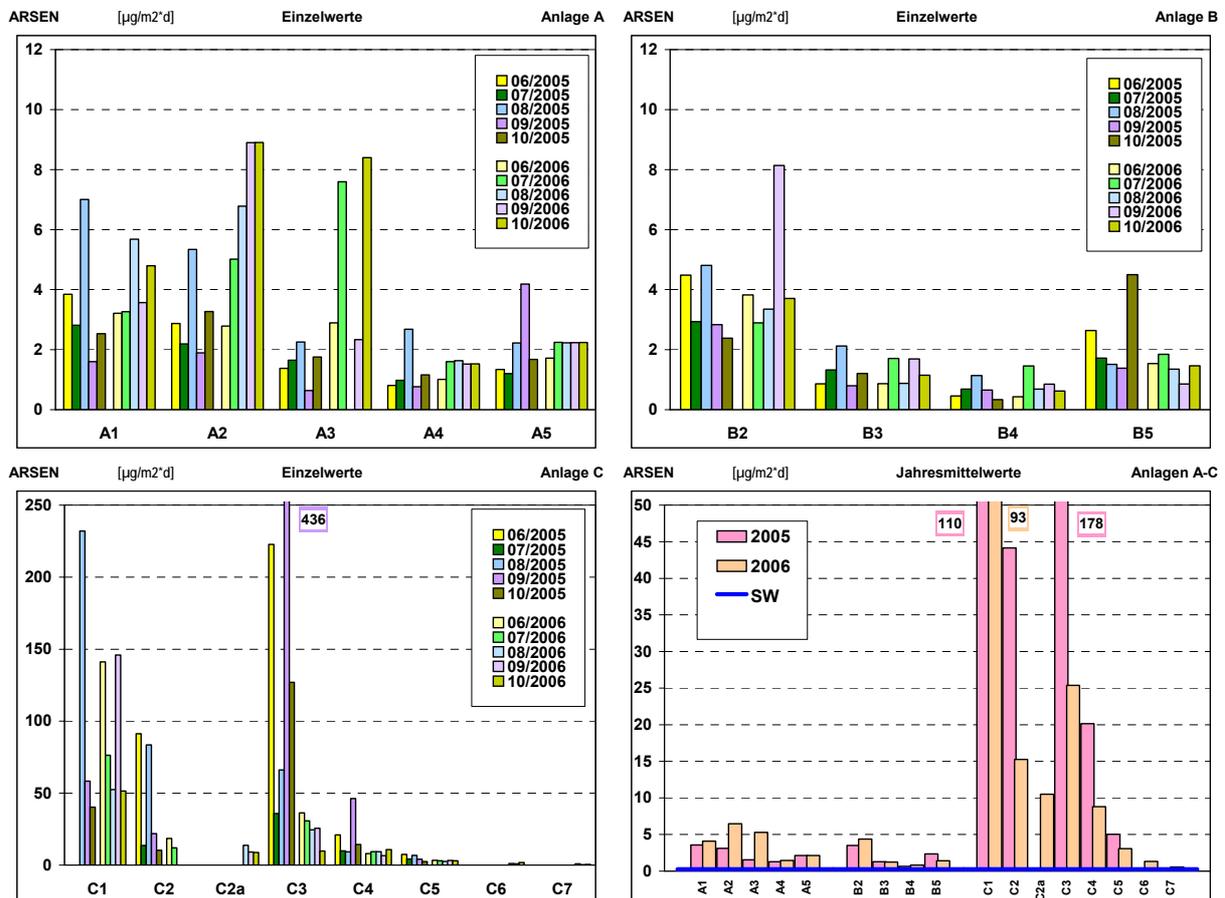


Abb. 38 **Arsen-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($0.27 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Abb. 39 zeigt die **Bismut-Niederschlagsraten** an den Probenahmestellen im Bereich der drei Schredder-Anlagen. An den Anlagen A und C unterscheiden sie sich zwischen den Untersuchungs-jahren wenig. Zwischen den Expositionsserien ist die Variabilität bei Anlage C gering, bei Anlage A insbesondere beim Standort A5 hoch. Die Jahresmittelwerte liegen ausnahmslos über dem Schwellenwert von $0.060 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ (Zeitbasis: 2003-2005), meist um einen Faktor größer 20 (Ausnahmen: C6, C7).

Wie bereits bei den Weidelgraskulturen fällt bei Anlage B die Diskrepanz zwischen niedrigen Bi-Gehalten im Jahr 2005 und meist extrem hohen Werten an den Standorten B2 und B3 im Jahr 2006 auf. Am Standort B2 treten diese hohen Bismut-Werte konstant während aller fünf Expositionsserien auf, während mit zunehmender Entfernung (B3, B4, B5) die zeitlichen Schwankungen der Bi-Niederschlagsraten ausgeprägter werden. Die Jahresmittelwerte für 2006 liegen an den Standorten B2 und B3 etwas höher als der höchste Wert bei der Schredderanlage C (bei Standort C1). An diesen drei Stationen (B2, B3, C1) wird der Schwellenwert um mehr als das 500fache übertroffen.

Bei der Schredderanlage C fällt die Bi-Niederschlagsrate vom Standort C1 relativ rasch ab; bei C2 bis C4 wird der Schwellenwert noch um das 43- bis 67fache übertroffen, während dieser Faktor am entfernsten Standort im Südosten der Anlage auf 2.4 sinkt. Das zeitlich und räumlich scharf begrenzte Auftreten extrem hoher Bismut-Niederschlagsraten im Bereich der Anlage B lässt auf die Verarbeitung stark Bi-haltigen Materials im Jahr 2006 schließen.

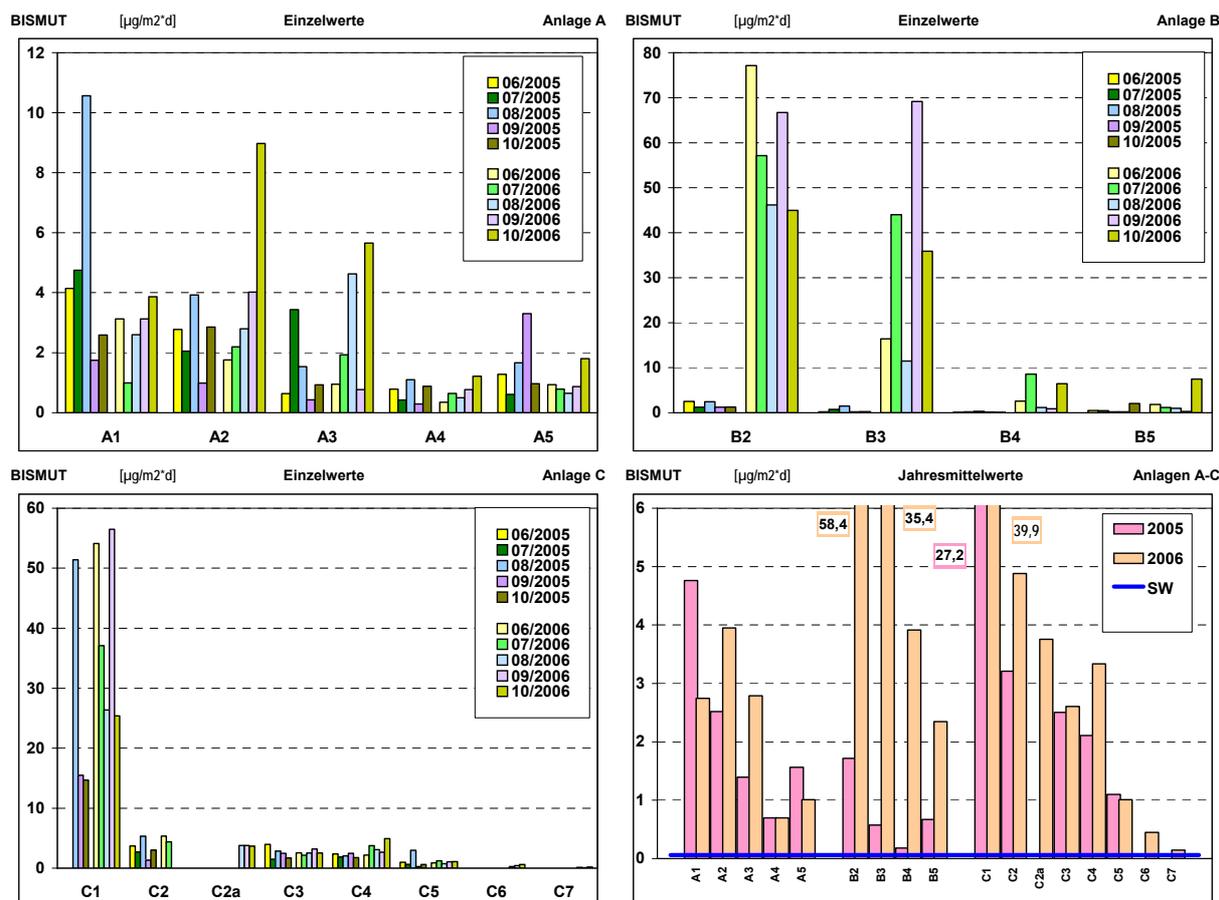


Abb. 39 **Bismut-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($0.060 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Abb. 40 gibt die **Cadmium-Niederschlagsraten** an den Probenahmestellen im Bereich der drei Schredder-Anlagen wieder. An allen Probenahmestellen wird der Schwellenwert von $0.131 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ mindestens um den Faktor 3 überschritten. Im Bereich der Anlage A übersteigen die Werte im Jahr 2006 die des Vorjahres meist deutlich, während an den beiden anderen Anlagen die Unterschiede zwischen den Untersuchungsjahren eher gering sind. Starke Schwankungen zwischen den Serien treten bei den Standorten A3 und B5, im Nahbereich der jeweiligen Anlagen auf.

Relativ niedrige Cd-Niederschlagsraten werden im Bereich der Anlage B gemessen, hier wird der Schwellenwert maximal um das 24fache übertroffen. An den Standorten A2 und A3 auf dem Betriebsareal der Anlage A überschreiten die Werte (Jahresmittelwert) den Schwellenwert um das 240- bis 340fache (2006), im Jahr 2005 dagegen mit dem 40- bis 90fachen merklich weniger. Sehr hoch sind die Cd-Niederschlagsraten bei Anlage C am Standort C1, wo der Schwellenwert um mehr als das 3000fache überschritten wird. Mehr als 100fach über dem Schwellenwert liegen die Werte bei den Standorten C2, C2a, C3 und C4, um einen Faktor 55 bis 6 wird der Schwellenwert noch bei den Standorten C5 bis C7 im Südosten der Anlage übertroffen.

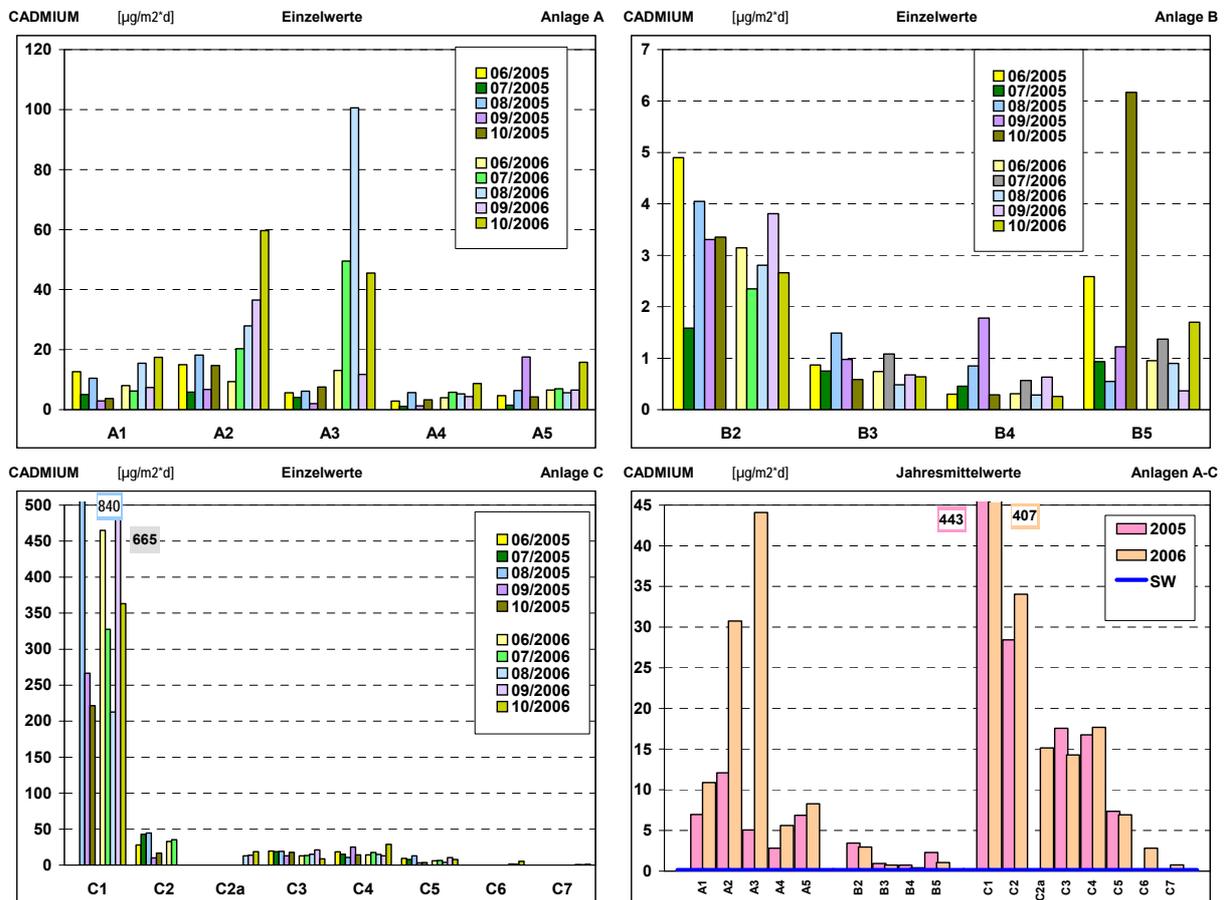


Abb. 40 **Cadmium-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($0.131 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die Abb. 41 zeigt die **Kobalt-Niederschlagsraten** im Bereich der Schredder-Anlagen. Mit Ausnahme der Standorte A2 und A3 sowie C1 und C2 (2006 größer als 2005) sind die Unterschiede zwischen beiden Untersuchungsjahren generell gering. Bedeutsame Schwankungen im Zeitverlauf der Serien beschränken sich weitgehend auf den Standort A3. Im Bereich der Anlage A liegt das Niveau der Co-Niederschlagsraten um das 2- bis 3fache höher als bei Anlage B.

Deutlich höher liegen die Co-Werte an den Standorten bei Anlage C. Am höchstbelasteten Standort C1 wird der Schwellenwert von $0.180 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ rund 2000fach übertroffen, an den anderen Standorten auf dem Betriebsgelände bzw. in dessen Nähe (C2 bis C4) liegen die Co-Werte noch 220- bis 100fach über dem Schwellenwert. An keinem der Standorte (bei allen drei Anlagen) liegt der Überschreitungsfaktor unter 6.

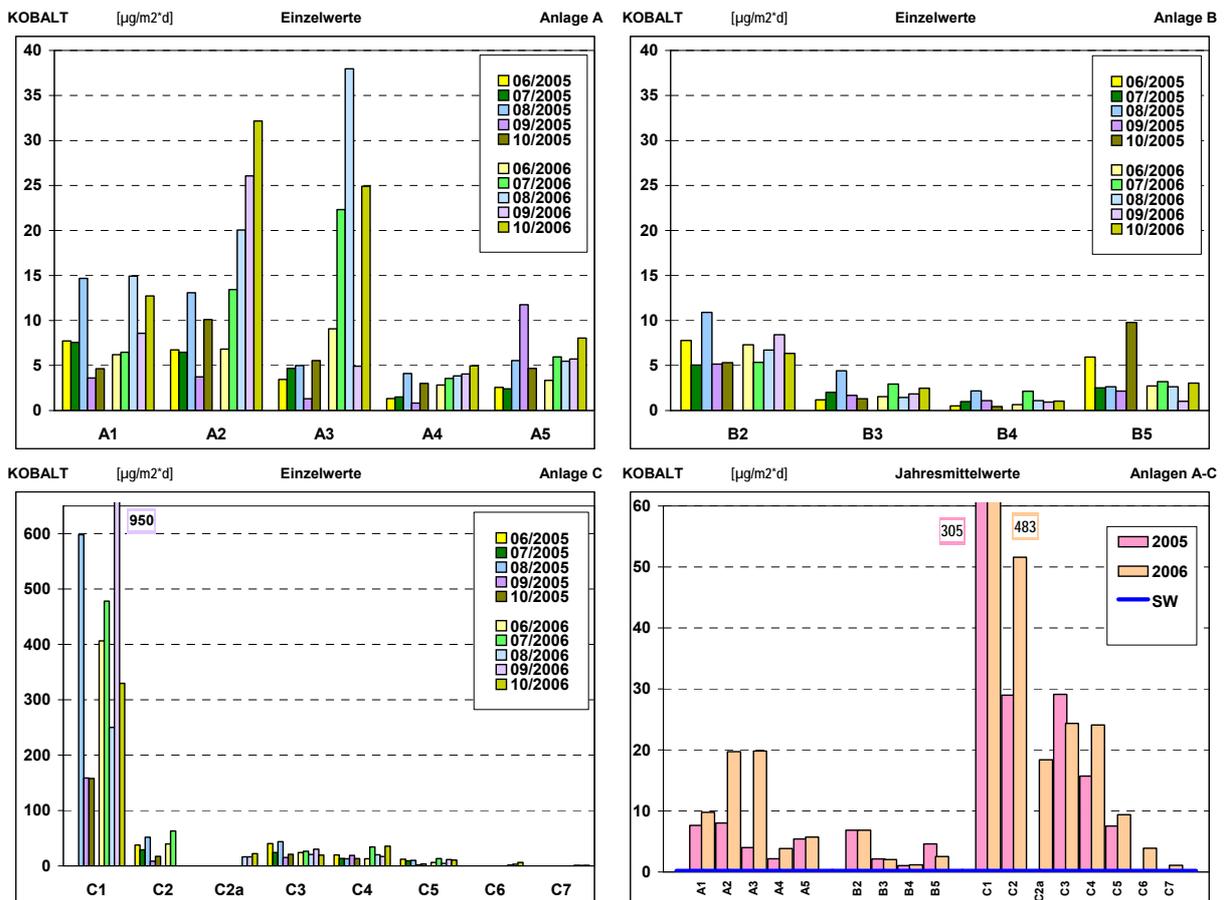


Abb. 41 **Kobalt-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($0.180 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Chrom-Niederschlagsraten** im Bereich der Schredder-Anlagen sind in Abb. 42 dargestellt. Im Untersuchungsjahr 2006 liegen die Werte meist höher als 2005, insbesondere bei den Anlagen A und C, während extreme Schwankungen zwischen den Serien eines Jahres eher selten auftreten.

Der Schwellenwert von $1.17 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ wird an allen Standorten mindestens um den Faktor 4 übertroffen, im Nahbereich der Schredder je nach Anlage um das rund 80fache (Anlage A: bei A2) bzw. 34fache (Anlage B: bei B2), bei Anlage C annähernd um das 1000fache (C1). Relativ hohe Cr-Werte mit rund 120facher Überschreitung des Schwellenwertes finden sich auch an den anderen Standorten auf dem Betriebsgelände der Anlage C (C2, C3), aber auch außerhalb davon (C2a).

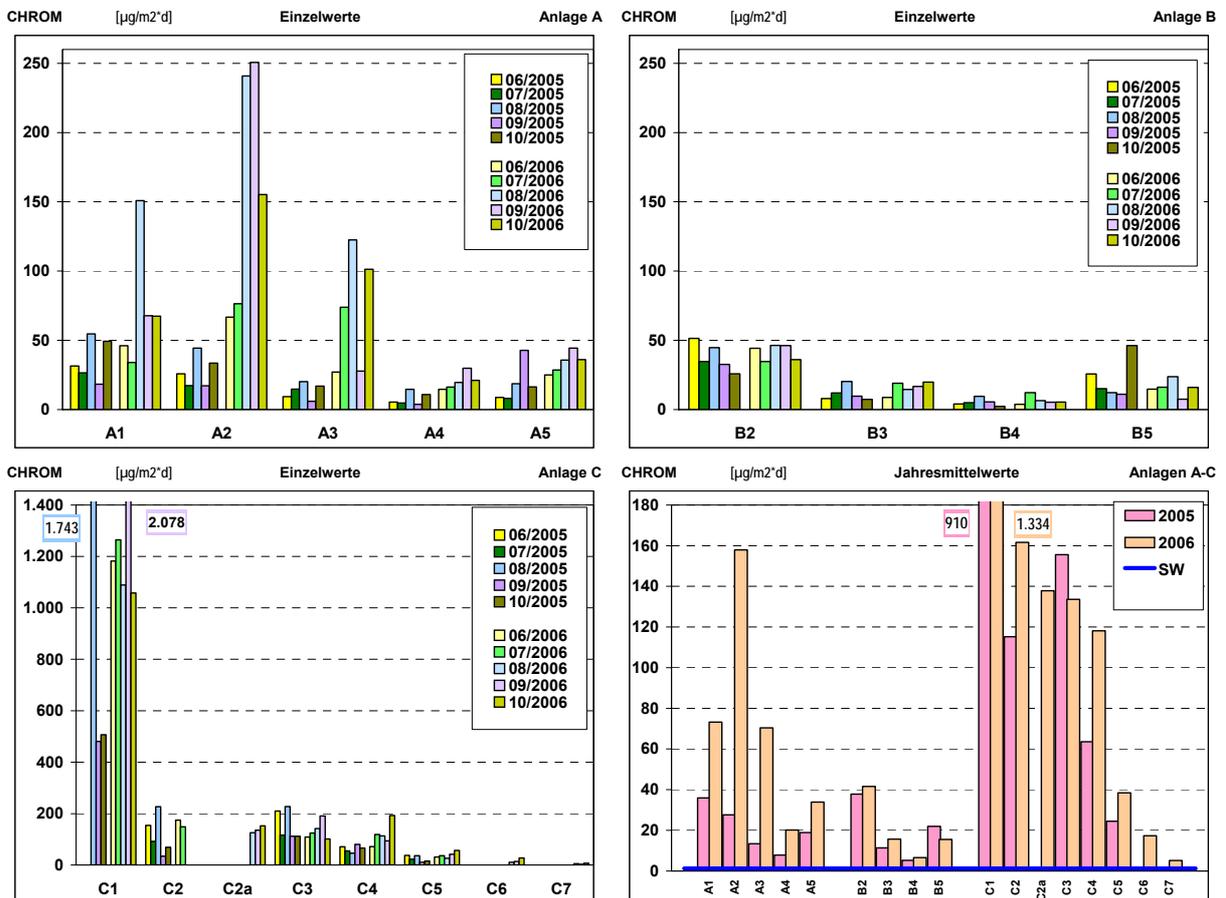


Abb. 42 **Chrom-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($1.17 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Kupfer-Niederschlagsraten** im Bereich der Schredder-Anlagen, die in Abb. 43 wiedergegeben sind, zeigen in ihrer zeitlichen und räumlichen Verteilung große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Chrom-Werten. Bei überwiegend geringer zeitlicher Variabilität zwischen den Serien eines Jahres (Ausnahme: C1) liegen die Cu-Niederschlagsraten 2006 bei den Anlagen A und C meist höher als 2005.

Der Schwellenwert von $4.85 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ wird an allen Standorten mindestens um den Faktor 7 übertroffen, im Nahbereich der Schredder je nach Anlage um das rund 70fache (Anlage A: bei A2) bzw. 120fache (Anlage B: bei B2), bei Anlage C um mehr als das 2000fache (C1). Auch an den anderen Standorten auf dem Betriebsgelände der Anlage C (C2, C3) und in dessen Nähe (C2a, C4) übertreffen die Cu-Niederschlagsraten den Schwellenwert um das 240- bis 135fache.

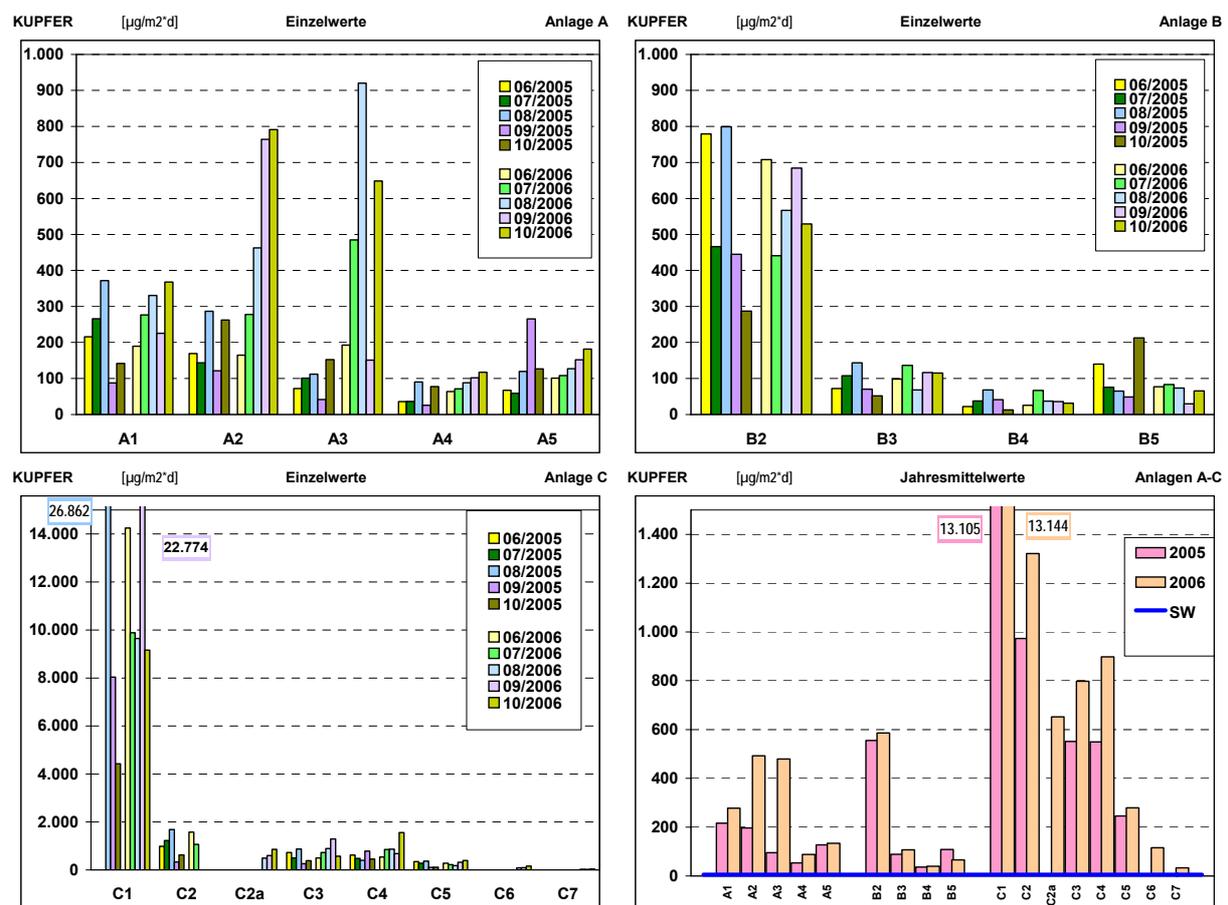


Abb. 43 **Kupfer-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($4.85 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

In Abb. 44 sind die **Eisen-Niederschlagsraten** im Bereich der Schredder-Anlagen dargestellt. Sie weisen ähnliche zeitliche und räumliche Verteilungen auf wie die Chrom- und Kupfer-Werte, die zeitliche Variabilität zwischen den Serien ist jedoch bei Eisen etwas stärker ausgeprägt. Zudem liegen die Eisen-Niederschlagsraten 2006 im Bereich der Anlage A und bei den meisten Standorten bei Anlage C höher als 2005.

Bei Anlage A unterscheiden sich nicht nur die Niveaus der Fe-Niederschlagsraten, sondern auch die räumliche Verteilung merklich zwischen den Untersuchungsjahren. Während 2005 vor allem die Standorte A1 und A2 relativ hohe Fe-Niederschlagsraten aufweisen, verlagert sich 2006 der Schwerpunkt nach A2 und A3. Im Bereich der Anlage B sind, bei großer zeitlicher Konstanz über die Serien beider Untersuchungsjahre, die generell recht niedrigen Fe-Werte an den Standorten B2 und B5 um einen Faktor 3 bis 6 höher als bei B3 und B4, wo der Schwellenwert von $299 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ um das 9- bis 17fache übertroffen wird.

Deutlich ausgeprägter sind die Unterschiede bei der Anlage C, wo im Nahbereich des Schredders der Schwellenwert rund 2100fach übertroffen wird (C1) und auch an den vier Standorten nördlich und westlich des Schredders (C2 bis C4) die Fe-Werte 125- bis 300fach über dem Schwellenwert liegen. Auch am entferntesten Standort wird der Schwellenwert um den Faktor 6 übertroffen.

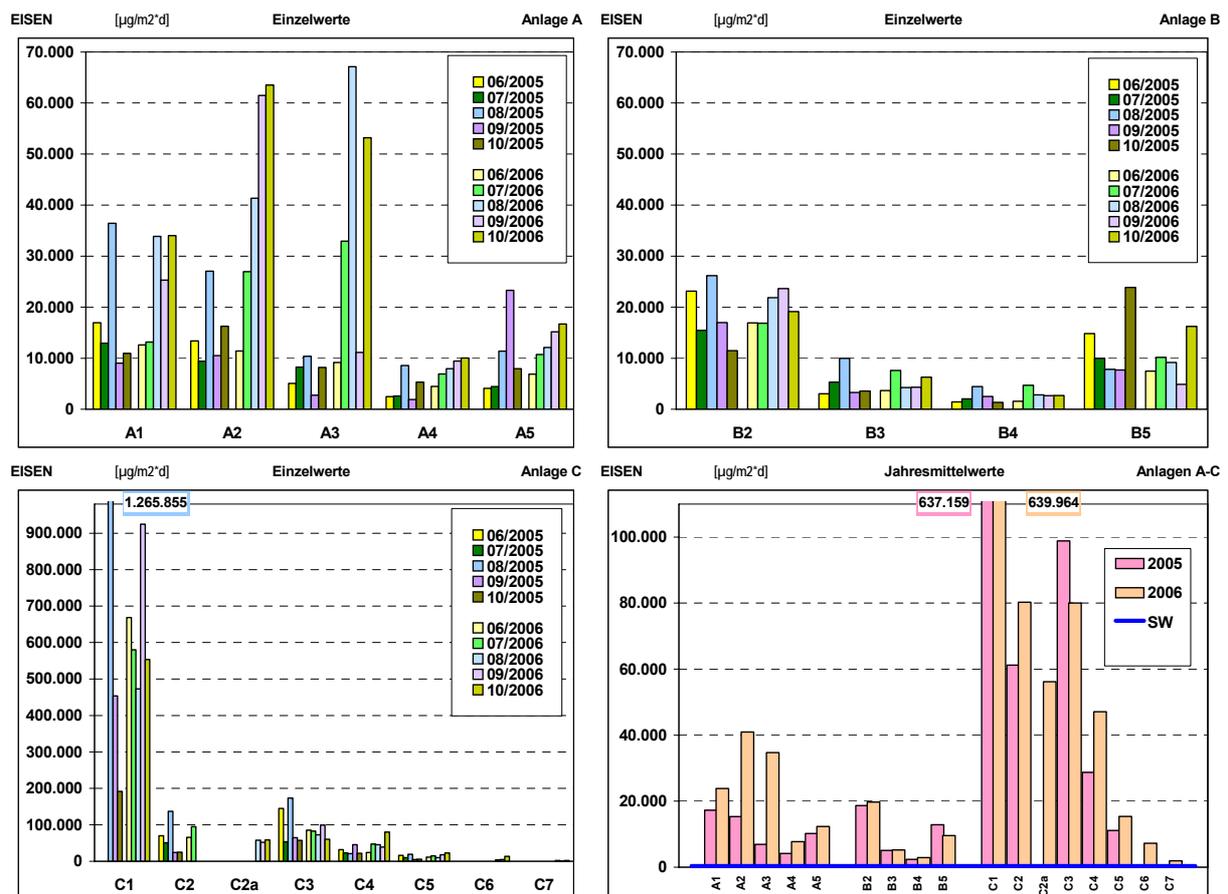


Abb. 44 **Eisen-Niederschlagsraten** an den Probennahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($299 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Abb. 45 zeigt die **Mangan-Niederschlagsraten** im Bereich der drei Schredderanlagen. Anders als bei den Mangan-Gehalten in den Weidelgraskulturen unterscheiden sich die Anlagen in ihren Mn-Niederschlagsraten deutlich voneinander und zeigen große Übereinstimmung mit den Fe-Niederschlagsraten. Die Überschreitungen des Schwellenwertes von $13.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ sind bei Mangan jedoch generell nicht so ausgeprägt wie bei den Eisen-Niederschlagsraten.

Bei Anlage A, bei ähnlicher räumlich-zeitlicher Verteilung wie bei Eisen, übersteigen die höchsten Jahresmittelwerte den Schwellenwert um das 40fache, bei Anlage B maximal um das 18fache. Bei dem höchstbelasteten Standort im Bereich der Anlage C wird der Schwellenwert rund 950fach übertroffen, an allen anderen Standorten bei dieser Anlage maximal um den Faktor 95.

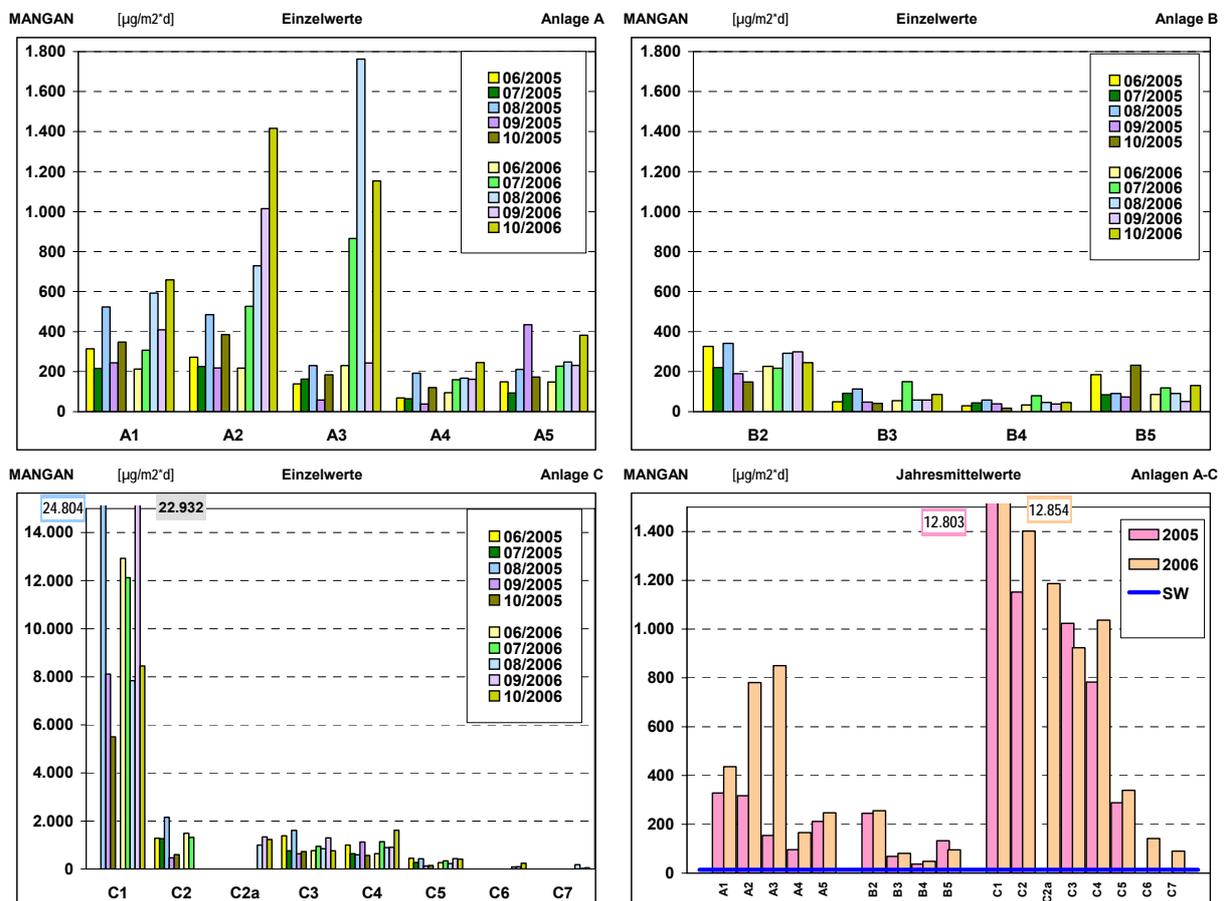


Abb. 45 **Mangan-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($13.6 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Molybdän-Niederschlagsraten** im Bereich der Schredder-Anlagen, die in Abb. 46 wiedergegeben sind, wiesen, wie die meisten anderen Metalle, mit wenigen Ausnahmen, im Untersuchungsjahr 2006 höhere Werte auf als 2005, insbesondere bei Anlage A. Nennenswerte zeitliche Schwankungen der Mo-Werte zwischen den Serien treten im Bereich aller Anlagen auf, vor allem im Jahr 2005.

An allen Probenahmestandorten wird der Schwellenwert von $0.313 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ mindestens um den Faktor 4 überschritten, bei Anlage A auch an den Standorten außerhalb des Geländes mindestens um das 10fache. An den jeweils höchstbelasteten Probenahmestandorten bei Anlage A übertrifft die Mo-Niederschlagsrate den Schwellenwert um das 66fache (A2), bei Anlage B um das 33fache (B2). Beim Standort C1 wird der Schwellenwert um das 680fache (2005) bzw. das 1180fach (2006) übertroffen, an den anderen Standorten auf dem Betriebsgelände um den Faktor 96 bis 310. An den Standorten mit der niedrigsten Mo-Belastung wird der Schwellenwert rund 5fach übertroffen.

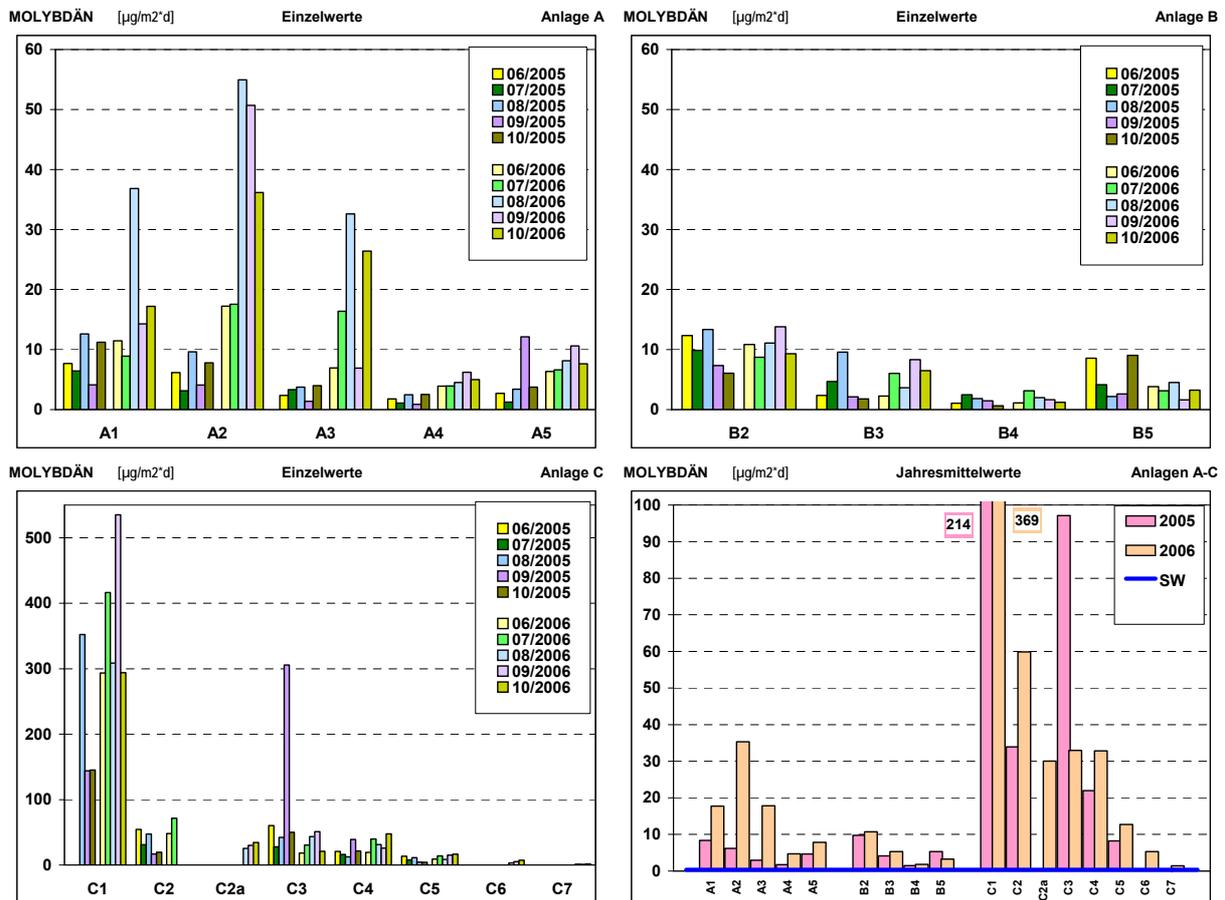


Abb. 46 **Molybdän-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($0.313 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Nickel-Niederschlagsraten** im Bereich der Schredder-Anlagen sind in Abb. 47 dargestellt. Auch für dieses Element sind die Werte im Jahr 2006 meist höher auf 2005, insbesondere bei Anlage A. Die zeitliche Variabilität der Ni-Werte zwischen den Serien ist im Bereich aller Anlagen beträchtlich, vor allem im Jahr 2005.

Der Schwellenwert von $1.07 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ wird auch an den Standorten außerhalb der Betriebsareale mindestens um den Faktor 6 überschritten. Bei Anlage A übertreffen die Mittelwerte der beiden höchstbelasteten Standorte (A2, A3) den Schwellenwert rund 100fach, bei Anlage B maximal um das 40fache. Sehr hoch ist auch bei den Nickel-Niederschlagsraten die Überschreitung des Schwellenwertes am Standort C1 mit einem Faktor von 2890 (2005) bzw. 3560 (2006). An den Stationen C2 bis C4 beträgt dieser Faktor 100 bis 220.

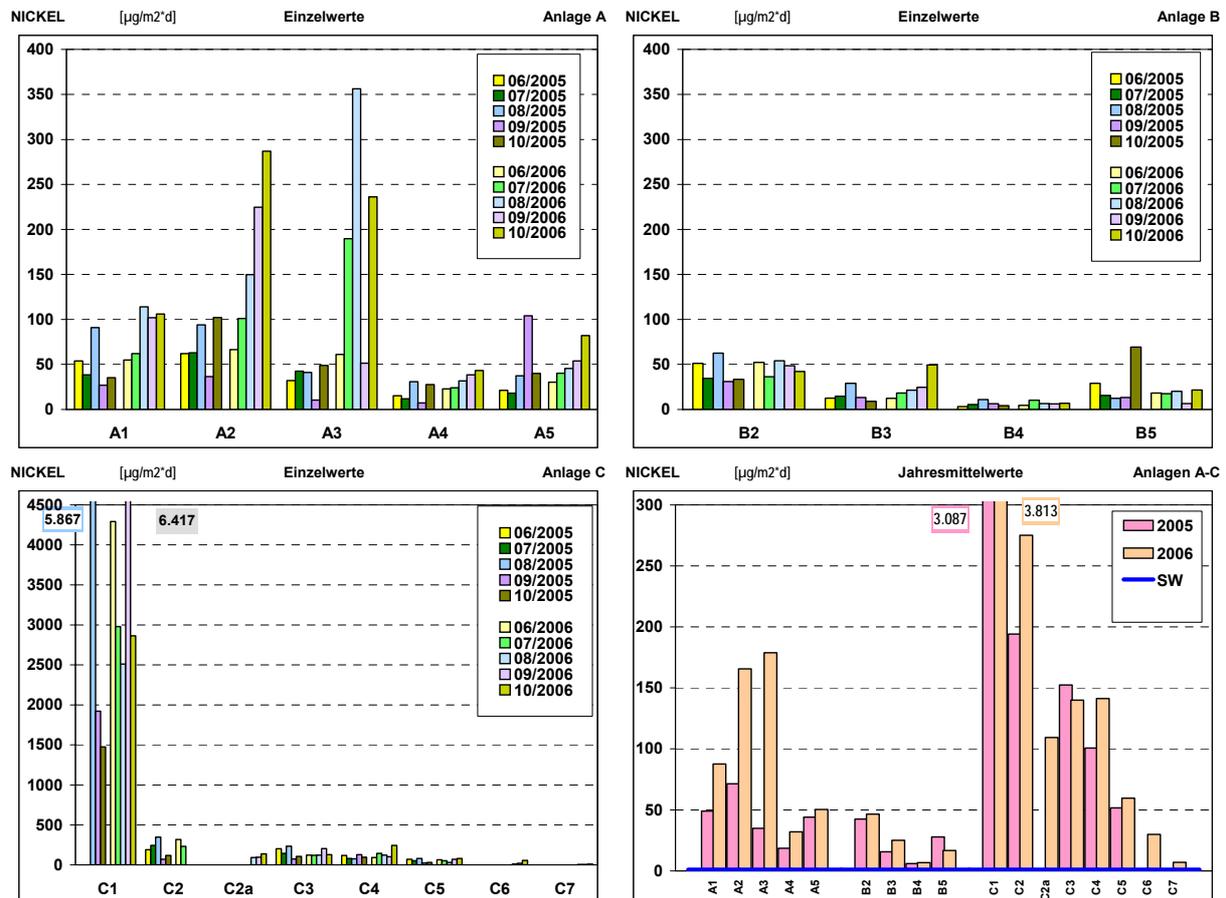


Abb. 47 **Nickel-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($1.07 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Abb. 48 zeigt die **Blei-Niederschlagsraten** im Bereich der drei Schredder-Anlagen. Während im Bereich der Anlagen B und C in beiden Untersuchungsjahren Werte in vergleichbarer Höhe gemessen werden, liegen sie bei Anlage A im Jahr 2006 deutlich höher als 2005. Nennenswerte Schwankungen im Zeitverlauf der Serien treten im Bereich aller Anlagen auf.

In unmittelbarer Nähe der Schredder finden sich bei allen Anlagen deutlich erhöhte Blei-Niederschlagswerte, die bei den Anlagen A und B den Schwellenwert von $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ um das 52- bis 330fache (A1 bis A3) bzw. das 140fache (B2) übersteigen. Mit einem Faktor 5100 (2005) bzw. 4500 (2006) übertrifft die mittlere Blei-Niederschlagsrate beim Standort C1 den Schwellenwert stärker als jedes andere der hier untersuchten Metalle. Auch an den anderen Standorten auf dem Betriebsareal (C2, C3) und in dessen unmittelbarer Nähe (C2a, C4) liegen die Pb-Werte um das 290- bis 590fache über dem Schwellenwert und damit auf einem sehr hohen Niveau. Der von der Anlage C am weitesten entfernte Standort (C7) weist die niedrigsten Pb-Niederschlagsrate aller Standorte dieser Studie auf, bleibt damit jedoch noch immer 11fach über dem Schwellenwert.

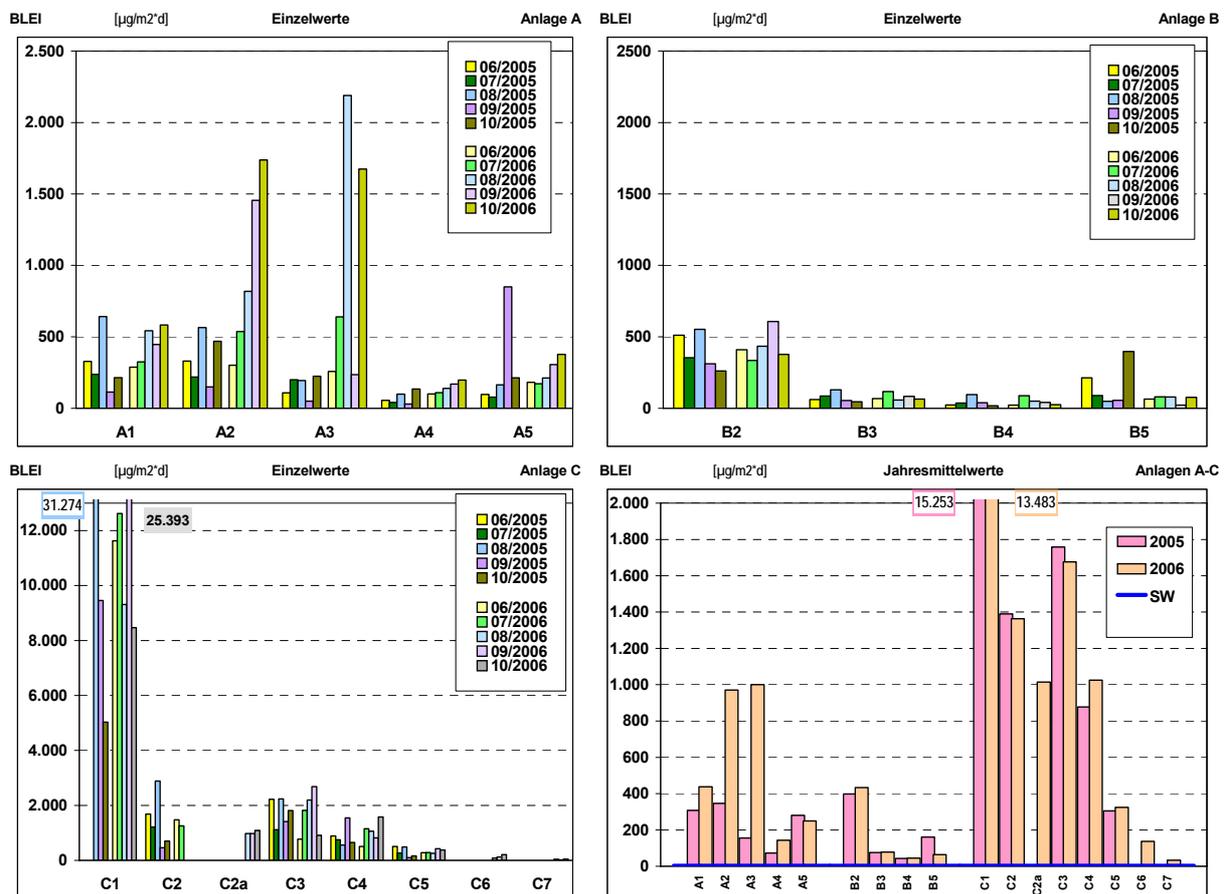


Abb. 48 **Blei-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($3.0 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Antimon-Niederschlagsraten** im Bereich der Schredder-Anlagen, die in Abb. 49 gezeigt werden, weisen im Bereich der Anlagen A und C zwischen den Untersuchungsjahren meist deutliche Unterschiede auf, wobei 2006 stets höhere Werte auftreten als 2005. Höhere zeitliche Schwankungen zwischen den jeweils vierwöchigen Serien werden vorwiegend im Bereich der Anlage A beobachtet.

Die Überschreitung des Schwellenwertes von $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ fällt an allen Standorten weniger stark aus als bei den meisten anderen Metallen. Bei der Anlage A weisen die drei Probenahmestandorte auf dem Werksareal, über beide Jahre hinweg betrachtet, ähnliche Sb-Niederschlagsraten auf und überschreiten den Schwellenwert 26fach (A1) bis 30fach (A3). Bei Anlage B liegt der höchste Antimon-Mittelwert beim Standort B2 rund 18fach über dem Schwellenwert, bei Anlage C am Standort C1 250fach (2005) bis 330fach (2006). Die niedrigsten Antimon-Niederschlagsraten außerhalb der Anlagen B und C übertreffen den Schwellenwert um den Faktor 4, bei Anlage A um den Faktor 8.

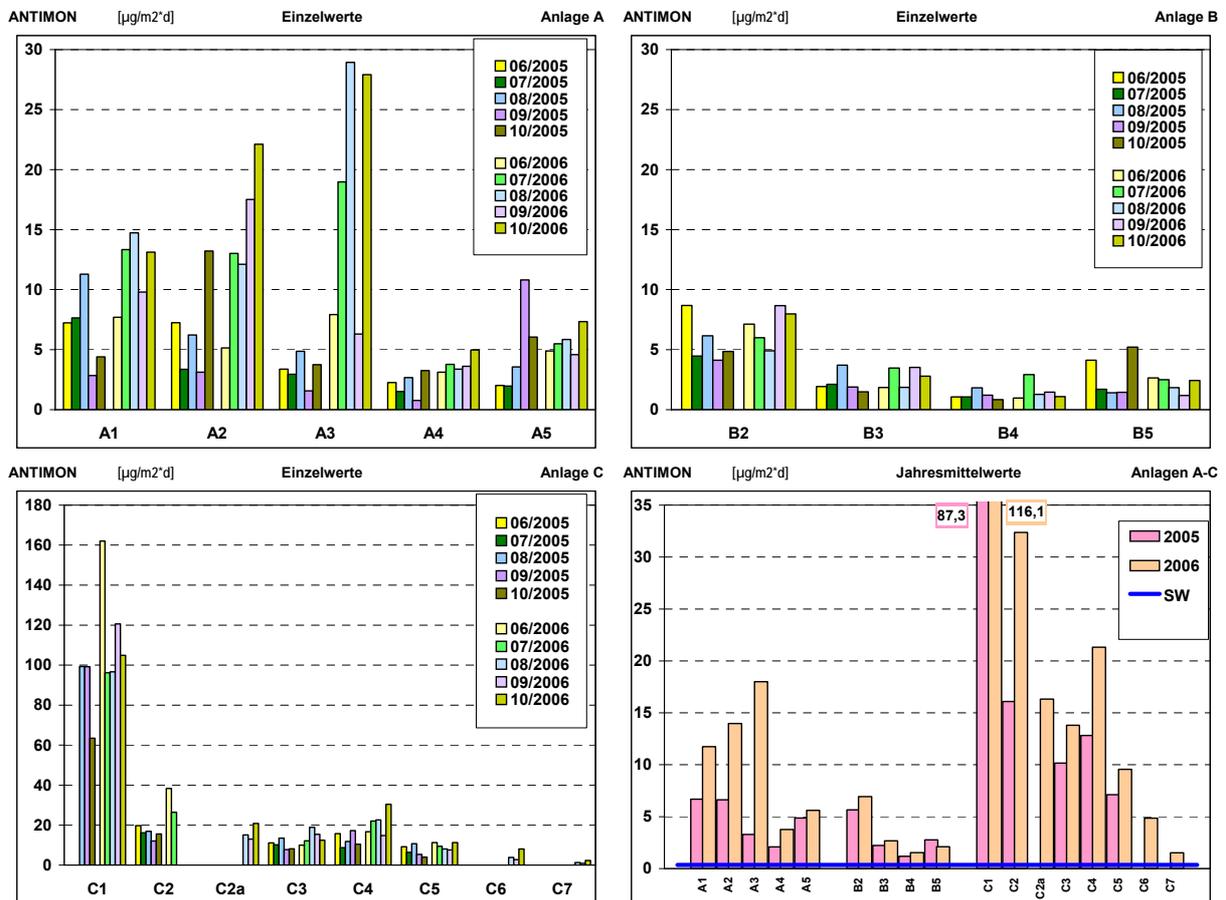


Abb. 49 **Antimon-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($0.35 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die **Titan-Niederschlagsraten** im Bereich der Schredder-Anlagen sind in Abb. 50 dargestellt und zeigen an fast allen Standorten im Jahr 2006 höhere Werte als 2005, insbesondere im Bereich der Anlage A. Die zeitliche Variabilität der Werte zwischen den Serien hält sich, mit Ausnahme einiger Standorte im Bereich der Anlage A (z.B. A3), in Grenzen.

Der Schwellenwert von $5.2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ wird im Bereich der Anlage A um maximal das 30fache, bei der Anlage B um maximal das 20fache überschritten. Beim Probenahmestandort C1, dem höchstbelasteten Standort bei Anlage C, liegt die Ti-Niederschlagsrate um den Faktor 390 über dem Schwellenwert. Bei den übrigen Standorten im Nahbereich innerhalb und außerhalb des Anlagengeländes (C2 bis C4) wird der Schwellenwert um das 51- bis 92fache übertroffen, bei Standort C7 liegt der niedrigste Ti-Niederschlagswert aller Standorte noch 3fach über dem Schwellenwert.

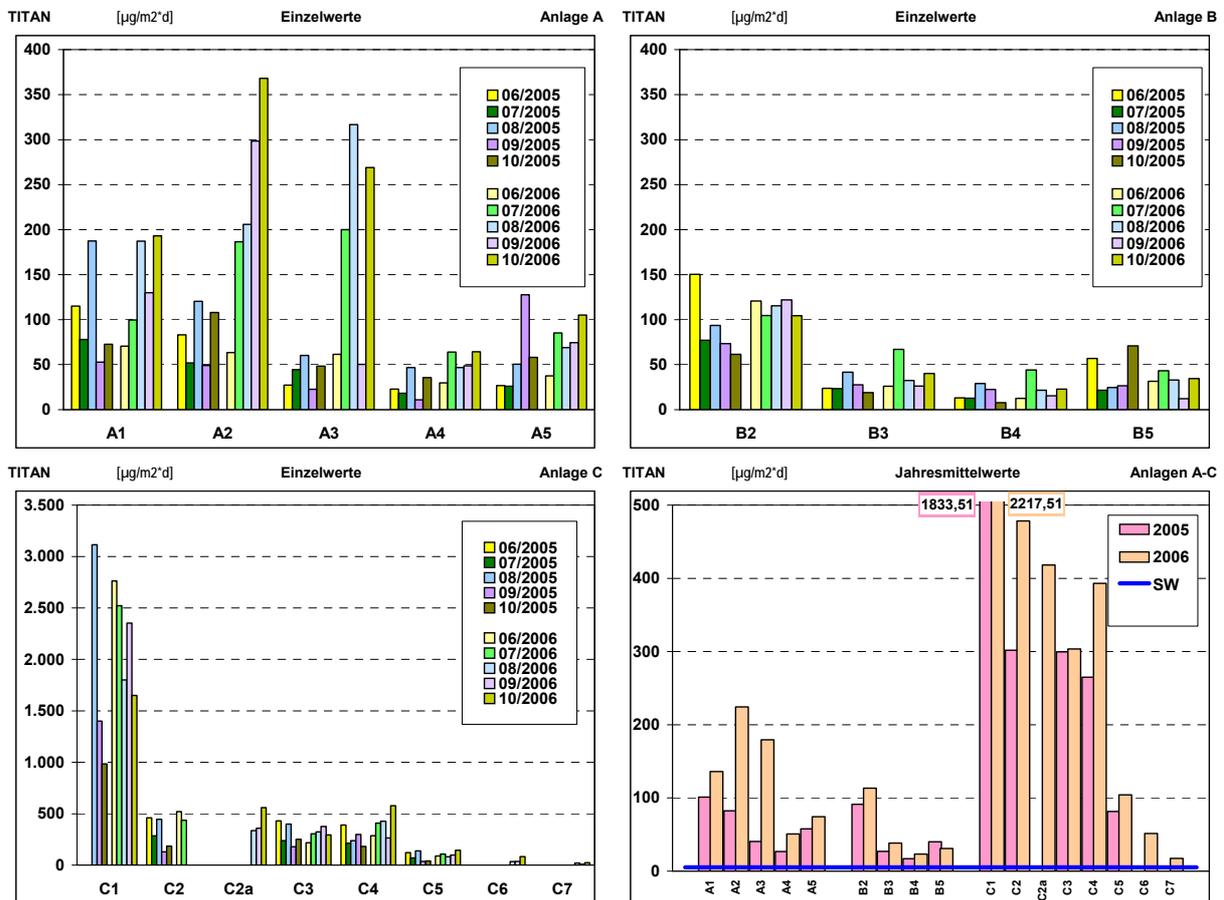


Abb. 50 Titan-Niederschlagsraten an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($5.2 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Abb. 51 zeigt die **Thallium-Niederschlagsraten** im Bereich der drei Schredderanlagen, die zwischen den Anlagen A und B einerseits und der Anlage C andererseits markante Unterschiede aufweisen. Mit Ausnahme des Probennahmestandortes A3 sind bei den Anlagen A und B die Werte zwischen beiden Untersuchungsjahren recht ähnlich, während bei Anlage C an den meisten Standorten (nicht: C1) die Niederschlagsraten im Jahr 2005 deutlich höher liegen als 2006. Die zeitlichen Unterschiede zwischen den Serien eines Jahres sind bei Anlage A und insbesondere bei Anlage C deutlich ausgeprägt, jedoch nicht bei Anlage B.

Die TI-Niederschlagswerte sind an allen Standorten bei den Anlagen A und B, bei geringen räumlichen Unterschieden, relativ niedrig und überschreiten den Schwellenwert von $0.011 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ höchstens um das 6fache. Im Vergleich mit den meisten anderen Metallen ist die räumliche Verteilung der TI-Niederschlagsraten bei Anlage C atypisch, da nicht am Standort C1, sondern bei C3 die deutlich höchsten Werte auftreten, die um das 390fache (2005) bzw. 175fache (2006) über dem Schwellenwert liegen. Diese räumlich-zeitliche Verteilung entspricht gut dem Muster der TI-Gehalte in den Weidelgraskulturen und ähnelt zugleich der Verteilung der Arsen-Niederschlagsraten, auch was den erhöhten Einzelwert beim Standort C4 (außerhalb des Betriebsareals) in Serie 09/2005 betrifft. Mit zunehmender Entfernung von der Anlage nehmen die TI-Niederschlagsraten rasch ab und erreichen bei C7 daselbe niedrige Niveau wie im Bereich der anderen Anlagen, rund 2fach über dem Schwellenwert.

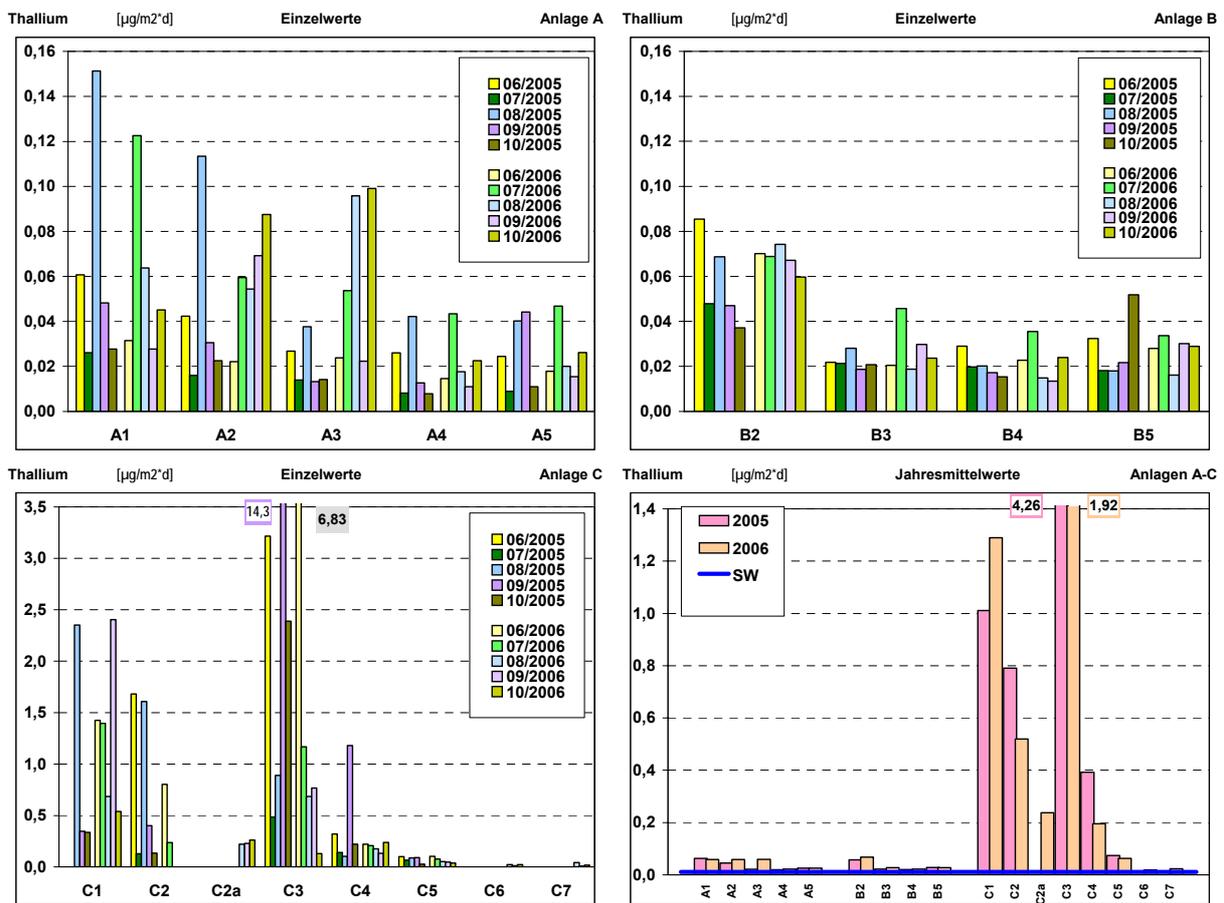


Abb. 51 **Thallium-Niederschlagsraten** an den Probennahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($0.011 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

In Abb. 52 sind die **Vanadium-Niederschlagsraten** an den Probenahmestellen im Bereich der drei Schredder-Anlagen dargestellt. Sie liegen über die meisten Standorte der drei Anlagen hinweg im Jahr 2006 höher als 2005 und zeigen - insbesondere im Jahr 2005 - bei den Anlagen A und C eine mäßig starke zeitliche Variabilität zwischen den Serien.

Im Bereich der Anlage A wird der Schwellenwert von $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ maximal 21fach, bei Anlage B höchstens 13-fach übertroffen. Beim Probenahmestandort C1 wird der Schwellenwert rund 97fach (2005) bzw. 190fach (2006) überschritten, an den anderen Standorten im Nahbereich des Schredders (C2 bis C4) 17- bis 59fach. An den jeweils geringstbelasteten Standorten außerhalb der drei Schredderanlagen liegt das Niveau der V-Niederschlagsraten einheitlich niedrig beim 2- bis 3fachen des Schwellenwertes.

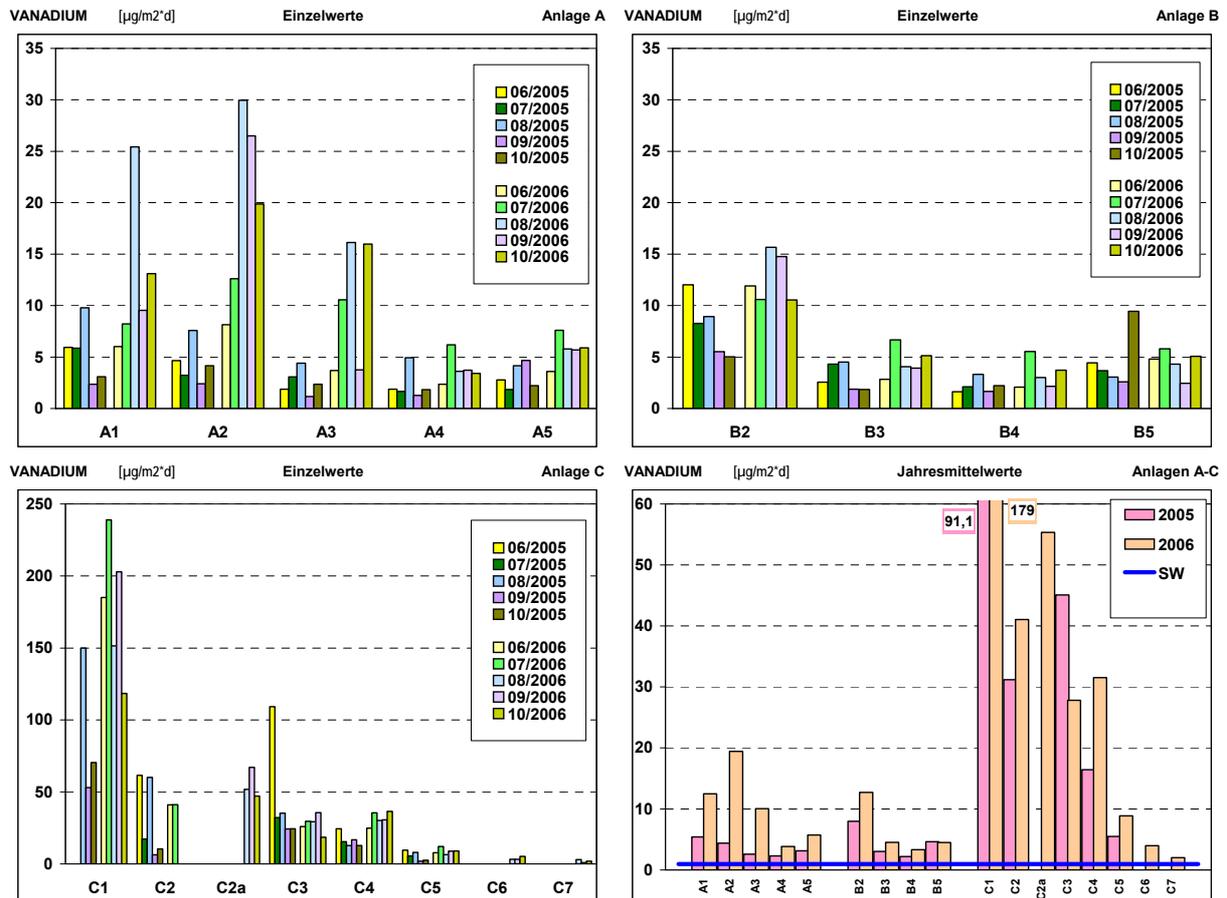


Abb. 52 **Vanadium-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($0.94 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

Die Abb. 53 gibt die **Zink-Niederschlagsraten** an den Probenahmestellen im Bereich der drei Schredder-Anlagen wieder. Nennenswerte Unterschiede zwischen den Untersuchungsjahren beschränken sich auf die Probenahmestandorte im Bereich der Anlage A, wo 2006 meist deutlich höhere Werte gemessen wurden als 2005. Deutliche Schwankungen zwischen den vierwöchigen Serien treten im Bereich aller drei Anlagen, im Jahr 2005 stärker als 2006, auf.

Der Schwellenwert der Zn-Niederschlagswerte von $46 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$ wird bei allen drei Anlagen deutlich überschritten, bei Anlage A bis zu 84fach, bei Anlage B maximal 49fach. Im Bereich der Anlage C wird der Schwellenwert beim Standort C1, bei geringen Unterschieden zwischen den Untersuchungsjahren, um das 1300fache übertroffen, bei den übrigen Standorten im Nahbereich der Anlage 90- bis 166fach. Der niedrigste Wert der Zn-Niederschlagsrate wird bei Standort C7 gemessen; er überschreitet den Schwellenwert um den Faktor 3. Bei den anderen Anlagen wird der Schwellenwert mindestens um das 9fache (Anlage A: A4) bzw. das 6fache (Anlage B: B4) übertroffen.

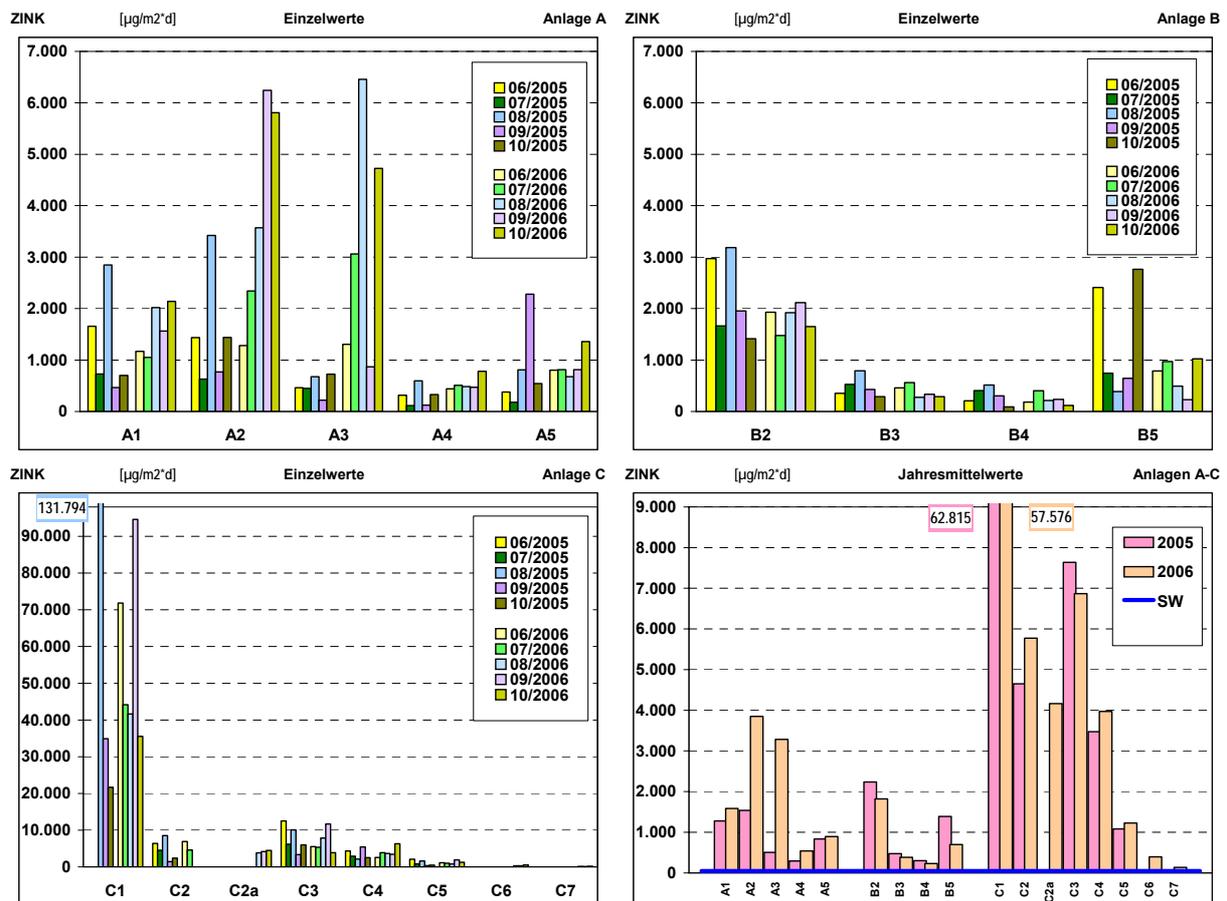


Abb. 53 **Zink-Niederschlagsraten** an den Probenahmestandorten um die Schredder-Anlagen A, B und C [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] als Einzelwerte (drei Diagramme) und Jahresmittelwerte (rechts unten). Der Schwellenwert auf der Basis von sechs ländlichen DBS ($46.0 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) ist als blaue Linie dargestellt.

4.3 Zusammenhang der Metallgehalte in Weidelgraskulturen und im Staubbiederschlag

4.3.1 Auswertung auf der Basis von Mittelwerten (über zehn Serien)

Vor dem Hintergrund der meist sehr großen Spannweite der Metallkonzentrationen zwischen den Probenahmestandorten sowohl in den Niederschlagsproben als auch in den Weidelgräsern ist zu erwarten, dass über alle Probenahmestandorte hinweg hochsignifikante Zusammenhänge zwischen beiden Messgrößen bestehen. Tatsächlich gilt dies in der Regel sowohl für die einzelnen, jeweils vierwöchigen Expositions- bzw. Sammelserien, als auch für die Mittelwerte über alle zehn Serien hinweg.

Allerdings weisen an dem meist extrem hoch belasteten Probenahmestandort C1 in unmittelbarer Nähe des Schredder bei Anlage C, die Metallgehalte in den Weidelgraskulturen häufig niedrigere Werte auf als aufgrund der Staubbiederschlagsbelastung und dem Zusammenhang beider Größen an den geringer belasteten Standorten zu erwarten wäre. Beispiele hierfür zeigt Abb. 54 für Cadmium, Antimon und Blei.

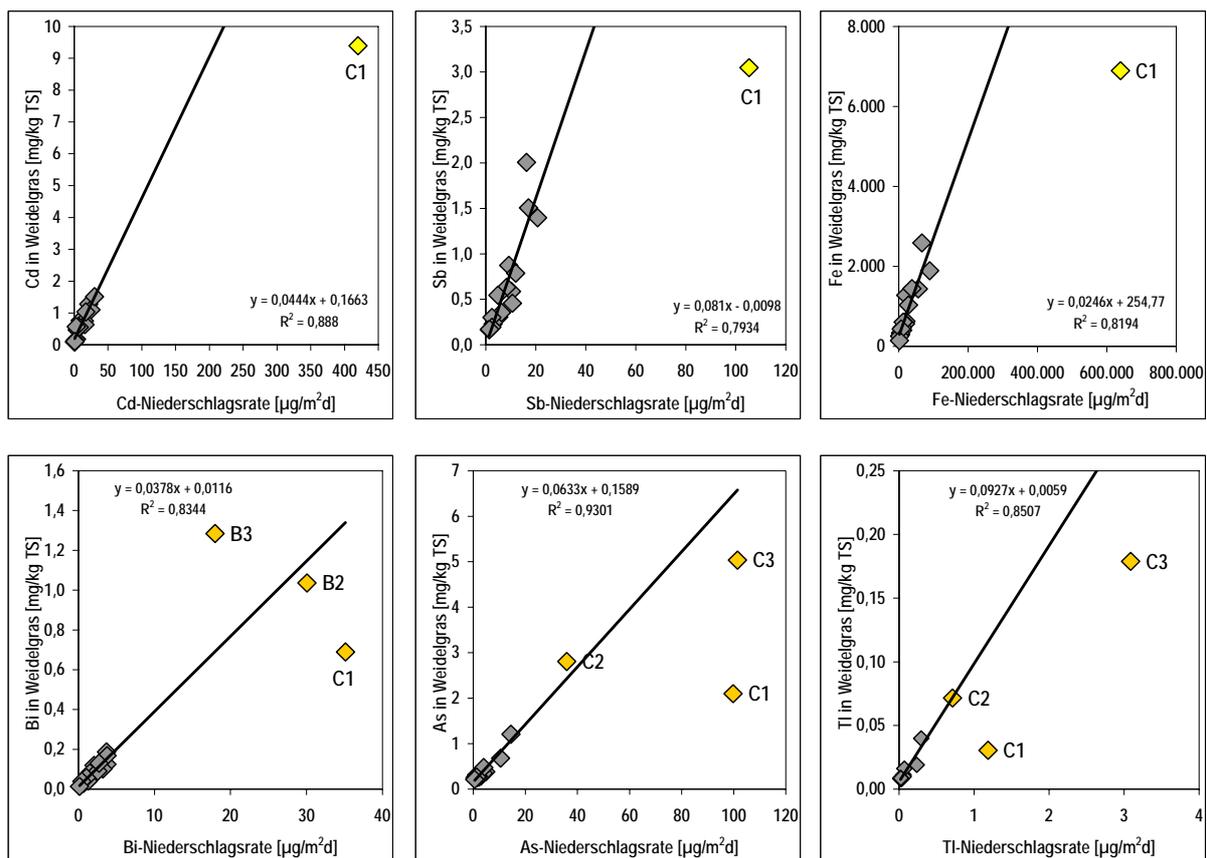


Abb. 54 Zusammenhang zwischen Niederschlagsrate und Gehalt in Weidelgraskulturen für Cadmium, Antimon und Eisen (obere Reihe) sowie für Bismut, Arsen und Thallium (untere Reihe). Dargestellt sind die Mittelwerte über zehn Serien (2005-2006); auffällige und im Text hervorgehobene Datenpunkte sind gekennzeichnet. Basis der Regressionsgeraden und -gleichungen sind die grauen Datenpunkte (ohne gelbe bzw. orange Datenpunkte).

Dieser Verlauf kann als Sättigungseffekt interpretiert werden, indem die z.T. extrem hohe Staub- und Metalldeposition von der Oberfläche des Grasbestandes nicht vollständig aufgenommen bzw. festgehalten werden kann. Das Ausmaß dieses Effektes ist sowohl von der Art und Größe der metallhaltigen Partikel abhängig als auch von dem Anteil der jeweiligen Metalle, die ins Blattgewebe des Grases aufgenommen werden können und damit einem Verlust durch Niederschlag oder Wind weitgehend entgehen.

Auffällige Abweichungen im Zusammenhang zwischen Metall-Niederschlagsrate und Gehalt in den Weidelgraskulturen treten für die Elemente Bismut, Arsen und Thallium auf, die in Abb. 54 in der unteren Reihe dargestellt sind:

Bei **Bismut** weist nicht nur der Standort C1, sondern auch die Standorte B2 und B3 im Nahbereich der Anlage B hohe Werte für die Niederschlagsrate und den Gehalt in Weidelgräsern auf. Die unterschiedliche Lage der Datenpunkte für B2 und B3 lässt vermuten, dass die Bismutbelastung nur temporär aufgetreten ist und von den Graskulturen - in Abhängigkeit von der im Zeitverlauf zunehmenden Akzeptorfläche des Grasbestandes sowie von der Witterung (v.a. Niederschlag) - nicht im selben Ausmaß erfasst wurde wie von den Niederschlagssammlern.

Für **Arsen** und **Thallium** treten hohe Gehalte im Niederschlag und in den Weidelgraskulturen nicht (nur) am Standort C1, sondern vor allem bei C3 und auch C2 auf. Beim Standort C1 sind dagegen die As- und Tl-Gehalte im Weidelgras, relativ zur Niederschlagsrate beider Elemente, unerwartet gering. Offensichtlich werden durch spezifische Tätigkeiten im mittleren und nördlichen Bereich der Schredderanlage relativ hohe Mengen an Arsen und Thallium freigesetzt, die sich vor allem an den Standorten C2 und C3 niederschlagen. Den Standort C1 erfassen diese Emissionen nur unregelmäßig; sie schlagen sich dort, entsprechend dem Wachstumsfortschritt der Weidelgraskulturen, in einem zeitlich uneinheitlichen Muster nieder.

Für alle 16 Metallelemente, die sowohl mit den Bergerhoff-Sammler erfasst als auch in den Weidelgraskulturen bestimmt wurden (Aluminium wurde nicht in den Weidelgräsern bestimmt, Quecksilber nicht in den Niederschlagsproben), werden die quantitativen Zusammenhänge zwischen beiden Messgrößen mittels Regressionsanalyse untersucht. Da die Werte für den Standort C1 häufig aufgrund des beschriebenen Sättigungseffektes von der, durch die anderen Messpunkte gegebenen "idealen" Geraden abweichen, wird das entsprechende Wertepaar von dieser Auswertung ausgeschlossen; bei Bismut die deutlich variierenden Wertepaare B2 und B3.

Auch ohne diese Extrempunkte ergeben sich für alle untersuchten Elemente klare lineare Zusammenhänge zwischen den Gehalten in Weidelgraskulturen und den Niederschlagsraten. Die Steigung der Regressionsgeraden kann als Retentionsvermögen des Weidelgrases gegenüber Metall-Depositionen interpretiert werden. Die entsprechenden Werte, auf der Basis der Mittelwerte über zehn Serien, sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Für die meisten Elemente sind die Zusammenhänge zwischen beiden Messgrößen über die 16 Standorte (ohne C1, bei Bi: 14 Standorte, bei Cr: 15 Standorte) hinweg stets hochsignifikant ($p < 0.001$), der Steigungsparameter a ($[\text{Weidelgras}]_m / [\text{Niederschlagsrate}]_m = \text{Retentionsfaktor}$) liegt für alle 16 Elemente in einer ähnlichen Größenordnung und variiert zwischen 0.0246 (± 0.00308) für Eisen und 0.0810 (± 0.0110) für Antimon.

Der y-Achsenabschnitt kann als Grundgehalt in der Weidelgraskultur ohne Einfluss durch Staubschlag interpretiert werden. Er liegt aufgrund des überwiegend hohen Belastungsniveaus - auch an den geringstbelasteten Probenahmestandorten wird der Schwellenwert fast ausnahmslos um ein Mehrfaches übertroffen - höher als entsprechende Grundgehalte bei Hintergrundbelastung in ländlichen Gebieten.

Tab. 9 Korrelationskoeffizient und Regressionsparameter für den Zusammenhang zwischen Gehalten in den Weidelgraskulturen und Niederschlagsraten für 16 Metalle im Bereich der drei Schredder-Anlagen (Basis: Mittelwerte über zehn Serien). Angegeben sind der Korrelationskoeffizient R^2 , der Steigungsparameter a ("Retentionsfaktor") und dessen Standardfehler SE(a) sowie der y-Achsabschnitt b; 16 Wertepaare (für Bi: 14. für Cr: 15 Wertepaare).

Element	R^2	a	SE(a)	b	Element	R^2	a	SE(a)	b
Arsen	0.9689	0.0500	0.00240	0.245	Molybdän	0.9624	0.0471	0.00249	0.875
Bismut	0.8407	0.0431	0.00502	0.0160	Nickel	0.7424	0.0374	0.00590	5.43
Cadmium	0.8879	0.0444	0.00421	0.166	Blei	0.9071	0.0309	0.00265	4.35
Kobalt	0.8934	0.0327	0.00302	0.359	Antimon	0.7934	0.0810	0.01104	-0.010
Chrom	0.8543	0.0435	0.00498	1.22	Titan	0.9407	0.0566	0.00380	1.00
Kupfer	0.8904	0.0296	0.00277	6.24	Thallium	0.9732	0.0567	0.00478	0.095
Eisen	0.8194	0.0246	0.00308	255	Vanadium	0.8951	0.0351	0.00321	0.102
Mangan	0.6447	0.0317	0.00629	33.4	Zink	0.9732	0.0567	0.00298	0.0095

4.3.2 Zeitliche Differenzierung über zehn Serien

Betrachtet man die Zusammenhänge zwischen Metallgehalten in Weidelgräser und Metall-Niederschlagsraten während der einzelnen Expositions- bzw. Messserien, lassen sich auch für diese Einzelwert-Betrachtung in aller Regel signifikante, meist hochsignifikante, Korrelationen darstellen. Regressionsanalysen zeigen jedoch, dass die quantitativen Zusammenhänge der beiden Messgrößen, ausgedrückt als Parameter der Regressionsgleichung, zwischen den einzelnen Serien oft signifikant variieren. Insbesondere die Werte des Steigungsparameters a , der das Retentionsvermögen des Weidelgrases gegenüber Metalldepositionen beschreibt, zeigt deutliche Schwankungen zwischen den einzelnen Serien, wie dies beispielhaft in Abb. 55 für Kobalt und Eisen während jeweils zwei verschiedener Expositionsserien dargestellt ist.

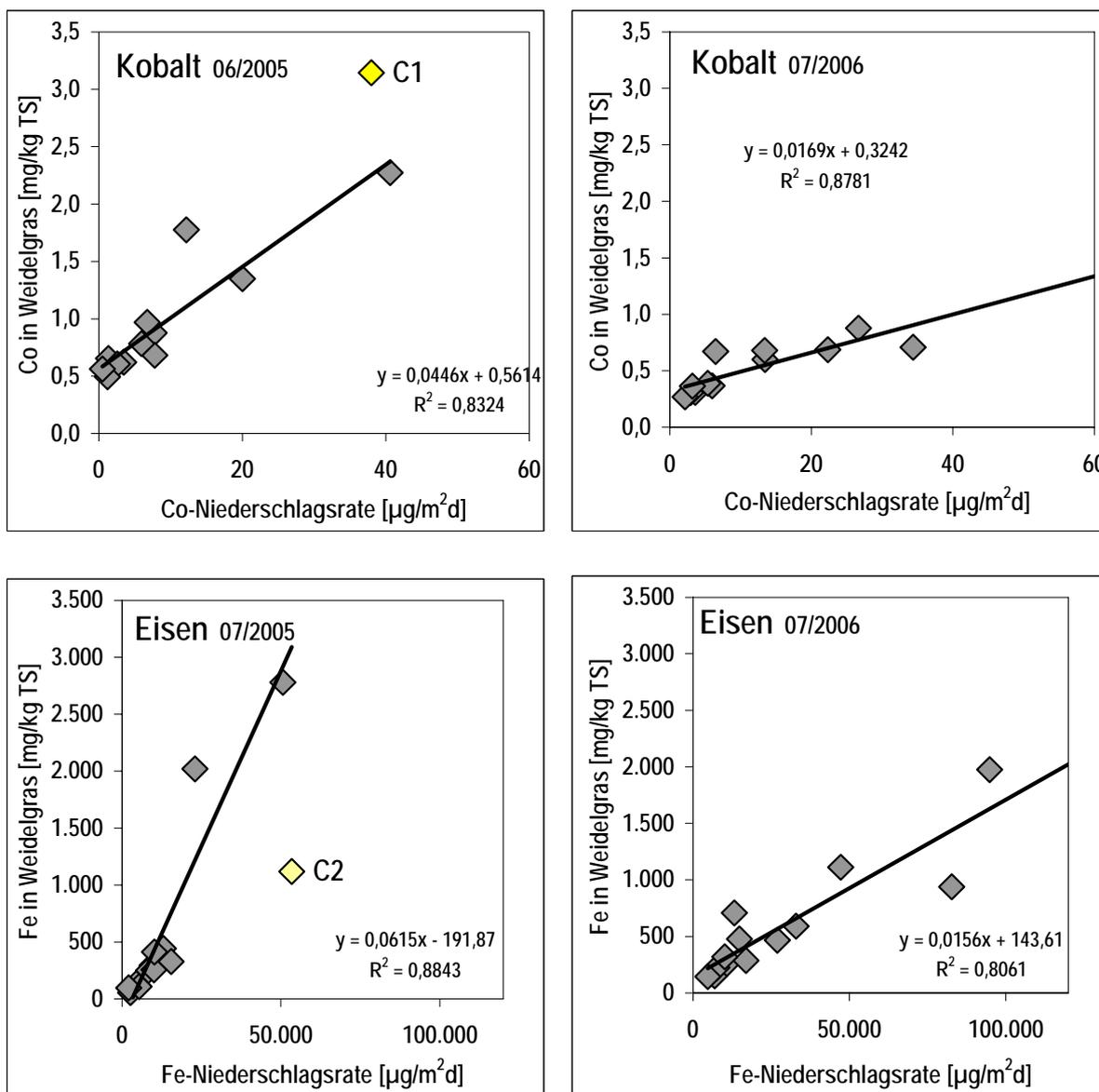


Abb. 55 Zusammenhang zwischen Niederschlagsrate und Gehalt in Weidelgraskulturen für Kobalt und Eisen während je zwei ausgewählter Serien (Einzelwerte). Die Regressionsgeraden und –gleichungen beziehen sich auf die mit grauen Symbolen dargestellten Werte (ohne abweichende Werte = gelbe Symbole); die Skalierung der jeweils benachbarten Diagramme ist identisch.

Werden die für die einzelnen Expositions- und Sammelserien getrennt ermittelten Zusammenhänge zwischen Niederschlagsrate und Weidelgrasgehalten für alle Metalle gemeinsam in Form des Regressionsparameter a (Steigung) dargestellt, ergibt sich ein recht einheitliches Bild von im Zeitverlauf deutlich variierenden Retentionsfaktoren. Diese Werte sind in Abb. 56 dargestellt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit die acht Metalle mit den höchsten Retentionsfaktoren getrennt von den anderen acht Metallelementen wiedergegeben sind.

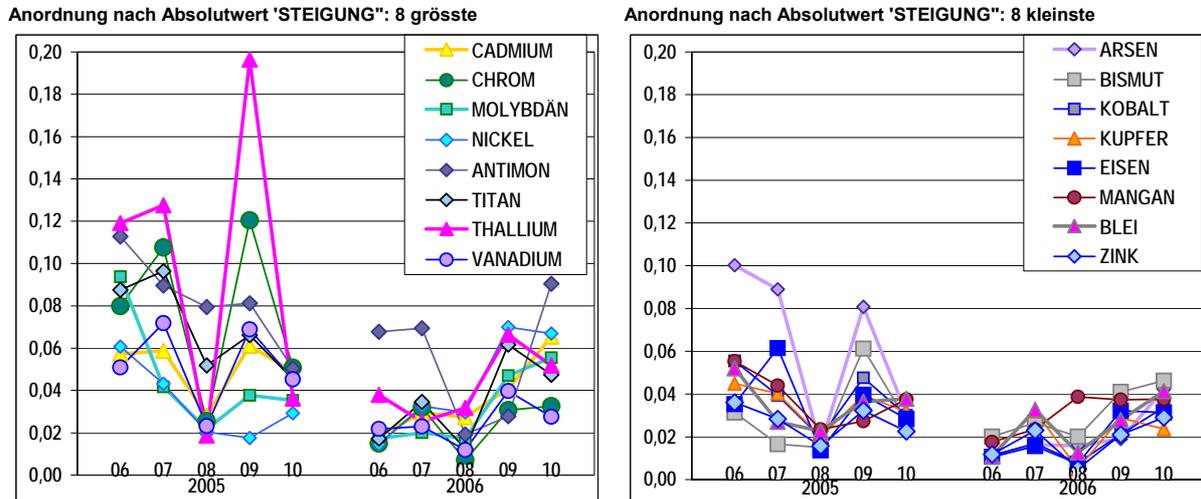


Abb. 56 Darstellung der Retentionsfaktoren (Steigungsparameter für den Zusammenhang zwischen Niederschlagsrate und Gehalt in Weidelgraskulturen) für die 16 Metallelemente im Zeitverlauf der zehn Expositionsserien.

Nach relativ hohen Werten in den beiden ersten Serien (06/2005, 07/2005) nehmen die Retentionsfaktoren in der Serie 08/2005 sehr deutlich ab (Ausnahme: Antimon), um in der darauffolgenden Serie meist wieder z.T. markant anzusteigen (Ausnahme: Nickel und Molybdän), bevor in der letzten Serie 2005 wieder relativ niedrige Werte erreicht werden. Im Jahr 2006 sind die Retentionsfaktoren zunächst auf einem eher niedrigen Niveau (Serie 06/2006; Ausnahme: Antimon), steigen in der nächsten Serie meist leicht an, bevor in der Serie 08//2006 erneut ein Tiefstand erreicht wird (Ausnahme: Mangan). Während der beiden letzten Serien im Jahr 2006 steigen die Retentionswerte für praktisch alle Elemente wieder an.

Dieses im Zeitverlauf gleichförmige Verhalten deutet auf gemeinsame äußere Ursachen hin, die den Zusammenhang zwischen Stoffanreicherung in Graskulturen und der Stoffdeposition mit dem Niederschlag beeinflussen. Es liegt auf der Hand, dass die Regentätigkeit einer der wichtigsten Faktoren in diesem Zusammenspiel darstellt: Hohe Regenhäufigkeit und –intensität begünstigen einerseits die Auswaschung der staubförmig vorliegenden Metalle aus der Luft und damit die Niederschlagsraten, könnten andererseits aber die Staub- und damit Metallablagerungen auf den Blättern der Graskulturen zu einem erheblichen Anteil abwaschen und damit mindern. Eine Überprüfung anhand von lokalen meteorologischen Daten war jedoch im Rahmen des Projektes nicht möglich. Aufgrund der überwiegend guten Blattmasseentwicklung während aller Intervalle dürften Schwankungen der Wuchshöhe, Oberflächenausbildung und –beschaffenheit eher eine untergeordnete Rolle als Einflussgröße für die Retention spielen.

Zum Vergleich der hier ermittelten Retentionsfaktoren mit veröffentlichten Werten aus der Literatur, die als 'interception fraction' oder Absorptions- oder Aufnahme-Koeffizienten in der Einheit m^2/kg angegeben werden, ist als Zeitfaktor die Expositionsdauer der Graskultur zu berücksichtigen.

Für die Standardisierte Graskultur und die gegebenen Bedingungen errechnen sich für die 16 Metalle Werte zwischen (vgl. Tab. 11)

$$0.0246 \text{ (mg/kg*28d)} / (\mu\text{g/m}^2\text{*d}) = 24.6/28 \text{ (}\mu\text{g/kg*d)} / (\mu\text{g/m}^2\text{*d}) = \mathbf{0.88 \text{ m}^2/\text{kg}} \text{ für Eisen}$$

und

$$0.0810 \text{ (mg/kg*28d)} / (\mu\text{g/m}^2\text{*d}) = 81.0/28 \text{ (}\mu\text{g/kg*d)} / (\mu\text{g/m}^2\text{*d}) = \mathbf{2.89 \text{ m}^2/\text{kg}} \text{ für Antimon.}$$

Im Vergleich hierzu liegen die bei Pinder et al. [1988] angegebenen Werte für die Partikeldeposition auf Maispflanzen mit 2.91 bis 3.60 m^2/kg (als Absorptionskoeffizient 'absorption coefficient' bezeichnet) im Bereich der höchsten hier ermittelten Werte (für Antimon). In einer ähnlichen Größenordnung liegen die Werte für den Aufnahme-Koeffizienten ('uptake coefficient') für die krautige Vegetation nach Chamberlain [1970] mit 2.3 bis 3.3 m^2/kg . Als Interzeptionsfaktoren aus nasser Deposition geben Hoffman et al. [1995 für verschiedenen Vegetationstypen] Werte in einer deutlich größeren Spannweite zwischen 0.16 und 2.9 m^2/kg an. In diese Größenordnung fallen auch alle hier ermittelten Werte für 16 Metallelemente.

Insbesondere für Eisen, Kupfer und Blei liegen die Werte mit 0.88 bis 1.10 m^2/kg (resultierend aus 0.0246 bis 0.0309 $\text{(mg/kg*28d)} / (\mu\text{g/m}^2\text{*d})$, vgl. Tab. 11) im unteren Bereich der in der Literatur genannten Daten. Dies kann mit den in Anlagennähe meist sehr hohen Depositionsraten gerade für diese "schreddertypischen" Elemente erklärt werden, die einen Verlust von der stark beaufschlagten Blattoberfläche der Graskultur z.B. durch Abwehen, gegenüber den Sammelgefäßen der Depositionssammler erwarten lassen, wodurch zwangsläufig der Retentionsfaktor absinkt bzw. unterschätzt wird.

4.4 Vergleich mit der typischen Zusammensetzung der Schredderleichtfraktion

Es ist davon auszugehen, dass die von den Schredderanlagen emittierten Stäube, deren stoffliche Zusammensetzung sich sowohl in den Niederschlagsraten wie auch in den Weidelgraskulturen widerspiegeln, ganz überwiegend aus dem eigentlichen Schreddervorgang und dem nachfolgenden Handling der Schredderleichtfraktion (SLF) entstammen. Durch Vergleiche des typischen metallischen Stoffinventars der SLF mit dem Elementverhaltnis in den Niederschlagsproben soll näher untersucht werden,

1. inwieweit die vor Ort erfasste Zusammensetzung der Niederschlagsproben mit derjenigen von typischen Schredderleichtfraktionsmustern (Literaturangaben) bereinstimmt
2. ob sich die stoffliche Zusammensetzung (relative Anteile) der Niederschlagsproben zwischen den betrachteten Schredderanlagen unterscheidet
3. ob eine Veränderung der Zusammensetzung des Niederschlagsproben mit zunehmender Entfernung von der Schredderanlage zu beobachten ist.

Aus rund zehn, überwiegend aktuellen Literaturquellen wurden quantitative Angaben über die Zusammensetzung von Schredderleichtfraktionen zusammengestellt und ausgewertet. In

Abb. 57 sind diese Daten für die in den Niederschlagsproben untersuchten Metalle grafisch dargestellt, in Tab. 11 sind die entsprechenden Werte zusammengestellt.

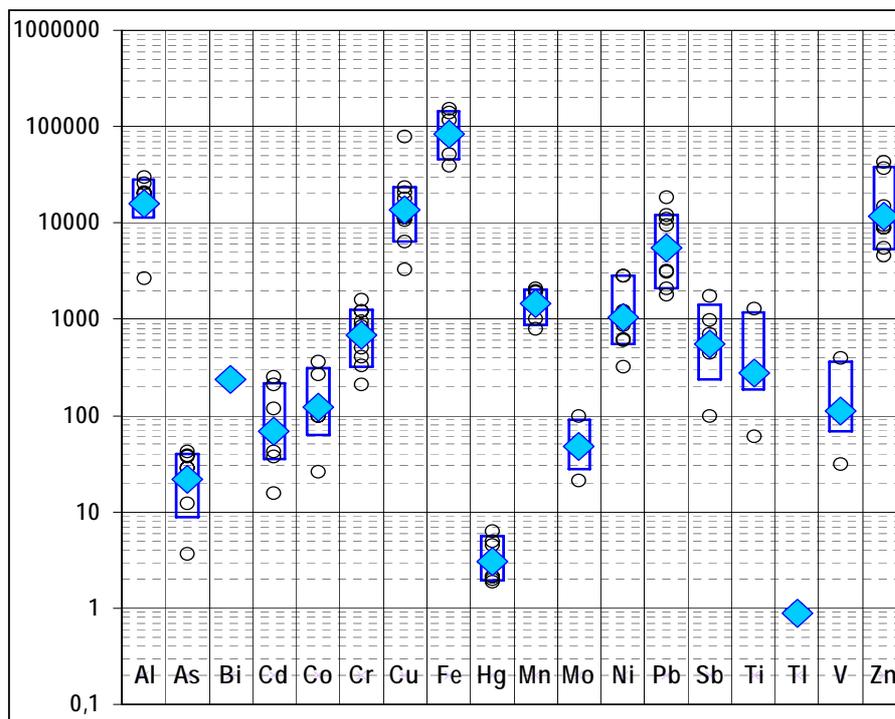


Abb. 57 Metallkonzentrationen [mg/kg TG] Metalle in Schredderleichtfraktionen bzw. Schredderstaub (Literaturangaben). Dargestellt sind die veröffentlichten Einzelwerte (kleine Kreissymbole) und daraus berechnete Perzentilwerte (10- und 90-Perzentil: dunkelblaue Rechtecke) und geometrische Mittelwerte (blaue Rauten). Für Bismut und Thallium liegen nur ein bzw. zwei Werte vor; Darstellung im logarithmischen Maßstab [Buttker et al., 2005; Keller und Schebdat, 2005; LANUV NRW 2004; Lundqvist et al.,

2004; Matsuto et al., 2004; Neira, et al.2006; Sander et al., 2004; Stücheli 2000; Winter et al. 2005].

Tab. 10 Metallkonzentrationen [mg/kg TG] Metalle in Schredderleichtfraktionen bzw. Schredderstaub (Literaturangaben). Angegeben sind der arithmetische und geometrische Mittelwert und 10- bzw. 90-Perzentilwerte über n=1 bis 12 Werte (Literaturnennungen). Quellen: Buttke et al., 2005; Keller und Schebdat, 2005; LANUV NRW 2004; Lundqvist et al. 2004; Matsuto et al., 2004; Neira et al., 2006; Sander et al., 2004; Stücheli 2000; Winter et al., 2005.

Element	Gehalt in Schredder-Leichtfraktion				Anzahl Quellen- nennun- gen	Element	Gehalt in Schredder-Leichtfraktion				Anzahl Quellen- nennun- gen
	arithm. Mittel- wert	geometr. Mittel- wert	10-Per- zentil	90-Per- zentil			arithm. Mittel- wert	geometr. Mittel- wert	10-Per- zentil	90-Per- zentil	
Al	19 910	16 110	11 350	27 880	6	Mn	1 560	1 450	873	2 060	5
As	27	22	8.8	40	7	Mo	58	48	28	89	3
Bi	240	240	(240)	(240)	1	Ni	1 290	1 040	554	2 810	10
Cd	92	68	36	216	11	Pb	7 030	5 490	2 110	12 000	12
Co	165	123	63	316	6	Sb	794	558	239	1 430	6
Cr	805	680	318	1 240	10	Ti	680	279	184	1 180	2
Cu	18 870	13 490	6 410	23 200	11	Tl	0.90	0.89	0.82	0.98	2
Fe	95 860	84 960	45 140	146 500	6	V	216	112	68	364	2
Hg	3.4	3.0	1.96	5.5	8	Zn	15 400	11 760	5 410	37 930	10

Dominierend in der Schredderleichtfraktion sind die Anteile von Eisen (geometrischer Mittelwert: 85 000 mg/kg = 8.5 %), Aluminium (16 100 mg/kg = 1.61 %), Kupfer (13 500 mg/kg = 1.35 %) und Zink (11 800 mg/kg = 1.18 %). Beträchtlich sind zudem die Anteile von Blei (5 500 mg/kg = 0.55 %), Mangan (1 450 mg/kg = 0.145 %) und Nickel (1 040 mg/kg = 0.104 %). Mit Ausnahme von Mangan sind die letztgenannten Metallelemente (Zn, Pb, Ni) in ihrem Anteil an der SLF sehr variabel, d.h. die Einzelwerte variieren um mehr als den Faktor 10. Relativ homogen sind dagegen die Anteile von Aluminium, Mangan und Eisen, aber auch von Quecksilber und Molybdän.

Um den Anteil organischer Bestandteile (z.B. Gummi, Textilien etc.) auszuschließen, die in erheblichem Anteil in der SLF enthalten sind, in den Niederschlagsproben jedoch nicht bestimmt wurden, werden die Gehalte der einzelnen Metalle zum Gesamtgehalt aller 18 bestimmten Element normiert entsprechend der Formel:

$$[\text{Metall}]_{\text{norm}} = 1000 \times [\text{Metall}]_{\text{Anteil}} / \text{Summe aller } [\text{Metall}]_{\text{Anteil}}$$

Ebenso werden die Anteile der Metalle in den Niederschlagsproben auf eine einheitliche Basis (Summe der Konzentrationen aller 18 Metalle) bezogen. In Tab. 11 sind diese normierten Anteile in den Niederschlagsproben (Mittelwerte über zwei Jahre = zehn Serien) den entsprechenden Werten der Schredderleichtfraktion (Literaturangaben) gegenübergestellt. Abweichungen sind farblich gekennzeichnet:

hellgrün	der Anteil des Elements in der Niederschlagsprobe unterschreitet den entsprechenden Anteil in der Schredderleichtfraktion (Literaturangaben) mehr als 50 %
gelb	der Anteil des Elements in der Niederschlagsprobe überschreitet den entsprechenden Anteil in der Schredderleichtfraktion (Literaturangaben) um 50 % bis 150 %
orange	der Anteil des Elements in der Niederschlagsprobe überschreitet den entsprechenden Anteil in der Schredderleichtfraktion (Literaturangaben) um mehr als 150 %

Tab. 11 Vergleich der Anteile der Metallelemente in den Niederschlagsproben an den Standorten A1 bis C7 (Mittelwerte über zwei Jahre) mit entsprechenden Anteilen in der Schredderleichtfraktion (SLF, Literaturangaben). Die Werte sind zur Summe der Konzentrationen aller 18 Metalle (=1000) normiert. Abweichungen von der Zusammensetzung der Schredderleichtfraktion (Literaturangaben, blau unterlegt) sind farblich gekennzeichnet (hellgrün: <50 % der SLF; gelb: >150% und ≤250% der SLF; orange: >250 % der SLF)

	Al	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Ti	TI	V	Zn	SUM
A1	78,1	0,152	0,149	0,354	0,345	2,16	9,8	814	15,1	0,519	2,71	14,7	0,365	4,70	0,0024	0,354	56,8	1000
A2	79,0	0,134	0,091	0,601	0,389	2,60	9,7	789	15,4	0,581	3,33	18,5	0,289	4,31	0,0015	0,334	75,6	1000
A3	75,0	0,158	0,079	0,932	0,452	1,59	10,9	789	19,1	0,394	4,05	21,9	0,406	4,17	0,0015	0,239	71,8	1000
A4	120,9	0,177	0,090	0,547	0,389	1,81	9,1	773	17,0	0,414	3,28	14,0	0,376	5,03	0,0027	0,399	53,9	1000
A5	92,6	0,149	0,090	0,531	0,389	1,85	9,2	791	16,1	0,435	3,31	18,6	0,372	4,63	0,0018	0,310	60,6	1000
B2	190,8	0,140	1,072	0,114	0,244	1,42	20,4	684	8,9	0,367	1,59	14,8	0,225	3,65	0,0022	0,368	72,3	1000
B3	180,0	0,175	2,495	0,115	0,289	1,89	13,6	712	10,4	0,652	2,83	10,7	0,347	4,54	0,0035	0,523	59,5	1000
B4	204,7	0,190	0,534	0,149	0,289	1,54	9,9	682	11,2	0,417	1,67	11,5	0,365	5,24	0,0055	0,714	69,4	1000
B5	87,3	0,136	0,109	0,120	0,257	1,36	6,3	808	8,2	0,310	1,61	8,1	0,173	2,55	0,0020	0,329	75,3	1000
C1	48,7	0,127	0,045	0,535	0,530	1,50	16,7	814	16,3	0,396	4,51	18,0	0,134	2,64	0,0015	0,186	75,8	1000
C2	72,6	0,437	0,045	0,366	0,431	1,56	13,1	811	14,9	0,503	2,64	16,8	0,252	4,29	0,0087	0,414	60,5	1000
C2a	100,2	0,148	0,053	0,213	0,259	1,94	9,2	790	16,7	0,422	1,54	14,3	0,229	5,88	0,0033	0,778	58,5	1000
C3	52,9	0,952	0,024	0,149	0,251	1,36	6,3	839	9,1	0,611	1,37	16,1	0,113	2,83	0,0290	0,342	68,1	1000
C4	103,6	0,289	0,054	0,344	0,398	1,81	14,5	757	18,2	0,547	2,42	19,0	0,342	6,57	0,0059	0,479	74,4	1000
C5	93,2	0,236	0,061	0,416	0,495	1,83	15,3	774	18,3	0,613	3,25	18,4	0,485	5,41	0,0040	0,419	67,4	1000
C6	103,0	0,145	0,049	0,311	0,426	1,91	12,7	797	15,6	0,582	3,28	15,0	0,538	5,65	0,0021	0,433	43,5	1000
C7	227,2	0,188	0,049	0,260	0,377	1,78	11,2	660	30,8	0,480	2,40	11,7	0,514	5,96	0,0079	0,685	46,6	1000
SLF	118,1	0,161	1,759	0,498	0,901	4,99	98,9	623	10,6	0,352	7,59	40,2	4,090	2,04	0,0065	0,821	86,2	1000
10Perz	83,18	0,0642	1,759	0,262	0,462	2,33	47,0	331	6,4	0,202	4,06	15,5	1,751	1,35	0,0060	0,499	39,6	
90Perz	290,13	0,7420	1,759	3,009	4,516	19,44	357,9	2.021	25,0	1,137	38,55	228,8	24,490	13,07	0,0078	4,396	604,9	

Der Anteil von **Aluminium** in den Niederschlagsproben entspricht an den meisten Standorten der mittleren typischen Zusammensetzung der Schredderleichtfraktion, liegt im Bereich der Anlage B jedoch meist höher, im Nahbereich des Schredders der Anlage C tendenziell niedriger. Der überdurchschnittliche Al-Anteil bei C7 (in maximaler Distanz zur Anlage C) ist wahrscheinlich durch Bodestaub bedingt, da der Probenahmestandort auf einer offenen Bodenaufschüttung liegt.

Die **Arsen**-Anteile in den Niederschlagsproben entsprechen weitgehend typischen Schredderleichtfraktionen, liegen aber im Bereich der Anlage C (nicht jedoch am generell sehr hoch belasteten Standort C1) z.T. sehr deutlich höher. Diese eher kleinräumige Auffälligkeit jenseits des eigentlichen Schredderbetriebes ist möglicherweise auf Brennschneidarbeiten zurückzuführen, bei denen zusätzliche Arsen-Emissionen auftreten können [NIOSH 2003; WISHA 2005].

Die Anteile an **Bismut** liegen in den Niederschlagsproben meist um mehr als den Faktor 10 unterhalb des typischen Bi-Anteils in der Schredderleichtfraktion. Aufgrund markant erhöhter Werte im Jahr 2006 liegen nur an zwei Standorten im Bereich der Anlage B die Werte in der Größenordnung der typischen Zusammensetzung der SLF.

Für **Cadmium** liegen die Anteile im Niederschlag bei Anlage B deutlich niedriger als in typischen Schredderleichtfraktionen, am Standort A3 im Bereich der Anlage A dagegen rund 90 % höher als in der typischen SLF-Zusammensetzung.

Für **Kobalt, Chrom und Kupfer** liegen die Anteile in den Niederschlagsproben in fast allen Fällen deutlich, d.h. bei <50 %, unter den typischen Anteilen, wie sie in SLF gefunden werden.

Die **Eisen**-Anteile im Niederschlag stimmen bei allen drei Schredderanlagen gut mit den typischerweise sehr hohen Anteilen in der Schredderleichtfraktion überein.

An rund der Hälfte der Probenahmestandorte waren die **Mangan**-Anteile deutlich höher als bei typischen Schredderleichtfraktionen, beim Standort C7 sehr deutlich höher und bestätigen damit die Vermutung von Bodenstaub-Einwirkungen (vgl. Aluminium).

Molybdän-Anteile, die deutlich höher liegen als in typischen Schredderleichtfraktionen, werden in den Niederschlagsproben im Bereich aller drei Schredderanlagen gefunden, bei Anlage C allerdings nicht im unmittelbaren Schredderbereich (C1, C2), sondern im Norden des Betriebsgeländes und den meisten Standorten außerhalb.

Bei **Nickel, Blei und Antimon** sind die in den Niederschlagsproben gefundenen Anteile gegenüber typischen SLF-Zusammensetzungen deutlich unterrepräsentiert. Meist liegen sie um den Faktor 2 bis 3, bei Antimon um den Faktor 10 niedriger.

Auffallend ist die häufige und meist auch deutliche Überschreitung des **Titan**-Anteils in den Niederschlagsproben im Vergleich zu typischen Gehalten in Schredderleichtfraktionen. Mit wenigen Ausnahmen, meist an Standorten auf den Betriebsarealen in unmittelbarer Nähe der Schredder, liegen die Titan-Anteile 2- bis 3fach höher als es der durchschnittlichen SLF-Zusammensetzung (Literaturangaben) entspricht.

Für **Thallium** und **Vanadium** liegen an allen Standorten im Bereich der Anlage A sowie bei den Standorten im Nahbereich der B die Anteile deutlich niedriger als in typischen Schredderleichtfraktionen. Im Bereich der Anlage C entsprechen die TI- und V-Anteile in den Niederschlagsproben der typischen Zusammensetzung in Schredderleichtfraktionen – mit Ausnahme des Standortes C3, dessen TI-Anteil deutlich höher liegt als dies durch die Einwirkung von Schredderstaub allein zu erwarten wäre. Ähnlich wie bei Arsen liegt auch für Thallium die Vermutung einer zusätzlichen Quelle auf dem Betriebsareal nahe.

Der **Zink**-Anteil in den Niederschlagsproben entspricht dagegen an allen Probenahmestandorten der für Schredderleichtfraktionen charakteristischen Zusammensetzung.

Die in den Niederschlagsproben gefundenen Elementmuster zeigen in Relation zu Metallzusammensetzungen von Schredderleichtfraktionen, wie sie in der Literatur zu finden sind, Abweichungen. Diese deuten darauf hin, dass

- zahlreiche, in Schreddergut typischerweise auftretende Metalle wie Chrom, Kupfer, Nickel und Antimon, darunter auch solche von human- und umwelttoxikologischer Bedeutung wie Blei und z.T. auch Cadmium und Thallium, in den erfassten Niederschlagsproben **unterrepräsentiert** sind,
- während andere Elemente mit eher geringem toxischen und ökotoxischen Potenzial wie Mangan und Titan in **tendenziell höheren** Anteilen in den Niederschlagsproben vertreten sind.

Dies könnte möglicherweise auf eine gezielte Schadstoffentfrachtung **vor dem Schredderprozess** zurückzuführen sein. Denkbar wäre auch, dass inzwischen bereits zunehmend Produkte in den Entsorgungs- und Recyclingprozess gelangen, die aufgrund strengerer Umweltschutzaufgaben bereits von Seiten ihrer Herstellung geringere Anteile der betreffenden Schadstoffe aufweisen.

Die Frage, ob an den drei Schredderanlagen unterschiedliche Metallmuster (=relative Anteile der einzelnen Elemente) in den Niederschlagsproben vorliegen, kann nach einem weiteren Normierungsschritt untersucht werden.

Die Berechnung der Anteile der einzelnen Elemente an der Summe (über alle 18 Elemente hinweg, =1000) führt zu Relativgehalten, die zwischen 770 (für Blei) und 0.005 (für Thallium) variieren (vgl. Tab. 12). Der Vergleich der insgesamt 17 Probenahmestandorte untereinander erfordert einen zweiten Normierungsschritt, in dem für jedes Element alle Werte relativ zum Mittelwert über alle Standorte (=100) berechnet werden.

Die Ergebnisse sind in Tab. 12 dargestellt. Dabei sind niedrige Anteile, die unterhalb des 20-Perzentilwertes liegen, und hohe Werte oberhalb des 80-Perzentils, farblich gekennzeichnet. Auffällig hohe Werte, die den 80-Perzentilwert um das Doppelte übertreffen, sind gesondert hervorgehoben.

Tab. 12 Anteile der 18 Metallelemente in Niederschlagsproben an den Standorten A1 bis C7 (Mittelwerte über zwei Jahre), normiert zum Mittelwert über alle 17 Standorte. Die Metallgehalte wurden zunächst zur Summe über alle 18 Elemente normiert (vgl. Tab. 11), anschließend in einem zweiten Normierungsschritt relativ zum Mittelwert aller Standorte gesetzt. Abweichungen <20-Perzentilwert (hellgrün)) und >80-Perzentilwert (gelb) sind farblich gekennzeichnet; Anteile die größer als der doppelte Wert des 80-Perzentils sind orange hervorgehoben. Die Standorte auf dem jeweiligen Betriebsareal sind grau unterlegt

	Al	As	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Ti	Tl	V	Zn
A1	70	66	50	99	94	123	84	106	98	107	101	96	112	102	48	82	89
A2	70	58	30	169	106	148	83	103	100	120	124	120	89	94	29	78	118
A3	67	68	26	262	124	90	94	103	124	81	150	142	125	91	30	56	112
A4	108	77	30	154	106	103	79	100	110	85	122	91	116	109	53	93	84
A5	82	64	30	149	106	105	79	103	105	90	123	121	114	101	36	72	95
B2	170	61	358	32	67	80	175	89	58	76	59	96	69	79	44	86	113
B3	160	76	833	32	79	107	117	93	68	134	105	69	107	99	69	122	93
B4	182	82	178	42	79	87	85	89	73	86	62	74	112	114	110	166	108
B5	78	59	36	34	70	77	54	105	53	64	60	53	53	56	40	77	117
C1	43	55	15	150	145	85	144	106	106	82	167	117	41	58	30	43	118
C2	65	189	15	103	118	89	112	105	97	104	98	109	78	93	173	96	94
C2a	89	64	18	60	71	110	79	103	109	87	57	93	70	128	67	181	91
C3	47	411	8	42	69	77	54	109	59	126	51	105	35	62	577	80	106
C4	92	125	18	97	109	103	124	98	118	113	90	123	105	143	117	111	116
C5	83	102	20	117	136	104	132	101	119	126	121	119	149	118	80	97	105
C6	92	63	16	87	117	109	109	104	101	120	122	98	166	123	41	101	68
C7	202	81	16	73	103	101	97	86	201	99	89	76	158	130	156	159	73
aMW	100																
20%	67	61	16	42	73	86	79	94	69	82	60	79	69	82	37	77	89
80%	150	98	47	150	118	108	123	105	117	120	123	120	123	122	116	120	115

Auf dem Betriebsareal der **Anlage A** sind Cadmium und Chrom sowie Nickel und Blei in überdurchschnittlichen Anteilen in den Niederschlagsproben enthalten. Nickel und Blei finden sich in erhöhten Relativanteilen auch außerhalb des Betriebsgeländes beim Standort A5.

Bei der **Anlage B** treten überdurchschnittlich hohe Anteile von Aluminium und Kupfer im nordöstlichen Bereich des Werksgeländes auf (B2, z.T. B3), hohe Relativgehalte an Vanadium auch außerhalb des Werksgeländes in nördlicher und nordwestlicher Richtung. Auffallend hoch sind die Anteile an Bismut im nördlichen Teil des Werksareals (B2) sowie außerhalb hiervon (B3, B4), jedoch nicht bei B5.

Im Bereich der **Anlage C** ist die Zusammensetzung der Niederschlagsproben beim Standort C1, ungeachtet der meist außerordentlich hohen Absolutgehalte, nur bedingt auffällig. Cadmium, Chrom, Kupfer und Nickel treten in überdurchschnittlich, jedoch nicht extrem hohen Anteilen auf. Dies gilt weitgehend auch für den Standort C2, wo allerdings Arsen und Thallium in deutlich erhöhten Anteilen auftreten. Hierbei handelt es sich offensichtlich um Einflüsse der bei C3 massiv auftretenden Belastung durch weit überdurchschnittliche Arsen- und Thalliumanteile (möglicherweise Brennschneidarbeiten). Diese bleiben allerdings auf das Werksareal beschränkt, werden also am Standort C4 kaum noch beobachtet.

An den Probenahmestandorten **außerhalb des Anlage C** in östlicher Richtung (C5 bis C7) sind die Anteile typischer bodenbürtiger Elemente, wie Aluminium, Mangan und Titan, überdurchschnittlich stark vertreten, aber auch Antimon und Molybdän. Am Standort C2a, im Nordwesten der Schredderanlage in einem Industrie- und Gewerbegebiet gelegen, treten mit Ausnahme überdurchschnittlicher Vanadiumanteile keine Auffälligkeiten zu Tage.

4.5 Schredderanlage C und Umgebung

Die Schredderanlage C liegt am Ostrand eines Gewerbe- und Industriegebietes, auf dem grundsätzlich weitere potenzielle Emissionsquellen für die hier untersuchten Schadstoffe vorliegen können. Daher wurde im Laufe des Untersuchungsjahres 2006 ein weiterer Standort rund 250 m nordwestlich des Betriebsgeländes der Schredderanlage eingerichtet und während der Dauer von drei Expositionsintervallen (Juli bis Oktober 2006) untersucht.

Dieser Standort (C2a) sowie die Standorte C3 (am nordöstlichen Rand innerhalb des Betriebsgeländes) und C4 rund 50 m nordwestlich des Betriebsareals bilden ein Transekt in westnordwestlicher Richtung. An dieser Abfolge von Probenahmestandorten kann untersucht werden, ob eine mögliche Ausbreitung der untersuchten Metalle und organischen Verbindungen vom Betriebsgelände der Schredderanlage aus erfolgt, oder ob möglicherweise andere Quellen im Umfeld der Schredderanlage die Stoffgehalte in den Graskulturen bzw. im (Staub-)Niederschlag am Standort C2a beeinflussen.

Für die anorganischen Verbindungen (Metalle) wird vorrangig die Niederschlagsrate untersucht, da diese generell etwas trennschärfere Ergebnisse bietet. Für die persistenten organischen Schadstoffe (PCDD/PCDF, PCB, PAK, PBDE) werden die Anreicherungsgehalte in den Graskulturen ausgewertet. In Abb. 58 sind für ausgewählte Metalle die Niederschlagsraten an den drei Probenahmestandorten, jeweils getrennt für die drei jeweils vierwöchigen Zeitabschnitte, dargestellt.

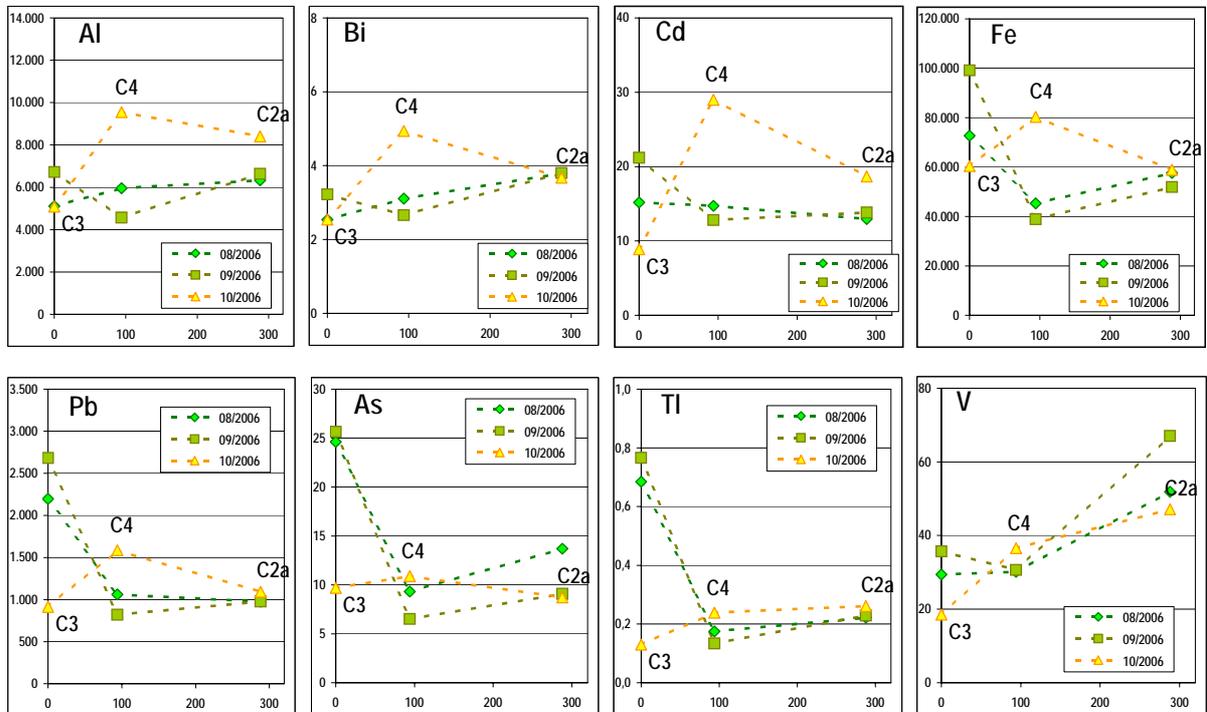


Abb. 58 Niederschlagsraten $[\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}]$ für ausgewählte Metalle entlang eines Transektes vom Betriebsgelände der Schredderanlage C (Standort C3) in nordwestlicher Richtung (C4, C2a). Entfernungsangabe in m.

Die meisten Metalle folgen einer Verteilung, wie sie beispielhaft für **Aluminium**, **Bismut** und **Blei** dargestellt ist: Die Niederschlagsrate zeigt zwischen C3 (Nordostrand des Betriebsgeländes) und C4 (ca. 50 m nordwestlich des Betriebsgeländes) meist nur geringe Unterschiede (Serien 08/2006, 09/2006), und steigt zum Standort C2a hin geringfügig an oder bleibt auf gleichem Niveau. Serie 10/2006 zeigt dagegen generell einen Anstieg von Standort C3 zum Standort C4, in weiterer Fortsetzung Richtung Westen (C2a) einen Rückgang z.T. bis auf das Niveau von C3.

Für **Arsen** und **Thallium** ist, aufgrund der erhöhten Niveaus der Niederschlagsraten bei Standort C3, der Rückgang zum Standort C4 hin sehr ausgeprägt, Richtung Westen (C2a) bleibt die Niederschlagsrate weitgehend unverändert (Serien 08/2006, 09/2006). In Serie 10/2006 bleibt die Niederschlagsrate für As und Tl entlang des Transektes generell unverändert. Als einziges der untersuchten Metalle ergibt sich für **Vanadium** ein abweichendes Muster: Die V-Niederschlagsraten steigen von Standort C3 nach C4 eher geringfügig, von C4 nach C2a meist deutlich an. Es ist wenig wahrscheinlich, dass die erhöhten Vanadium-Werte an Standort C2a maßgeblich aus der Quelle "Schredderanlage" stammen.

Für die **organischen bzw. halogenorganischen Verbindungen** in Weidelgraskulturen, die in Abb. 59 dargestellt sind, zeigt sich bei den PCB (sechs Indikator-PCB, Massenkonzentration der dioxinähnlichen PCB) ein ähnliches Muster wie für die meisten Metalle, für die Gehalte an PCB-TEQ generell ein leicht abnehmender Trend entlang des Transektes. Die PCDD/PCDF-TEQ zeigen in den Serien 09/2006 und 10/2006 geringe räumliche Veränderungen, in Serie 08/2006 jedoch nach einem Rückgang von Standort C3 nach C4 einen deutlich erhöhten Wert am Standort C2a, der mit rund 21 ng TEQ/kg TS den zweithöchsten Wert dieser zweijährigen Untersuchung an insgesamt 17 Standorten (142 Werte) darstellt. Die nach Westen hin abgeschirmte Lage des Standortes C4, die den relativ niedrigen PCDD/PCDF-Gehalt erklären kann, und die übrigen PCDD/PCDF-Werte im Bereich der Anlage C lassen für diese temporäre PCDD/PCDF-Belastung eine Quelle außerhalb der Schredderanlage vermuten.

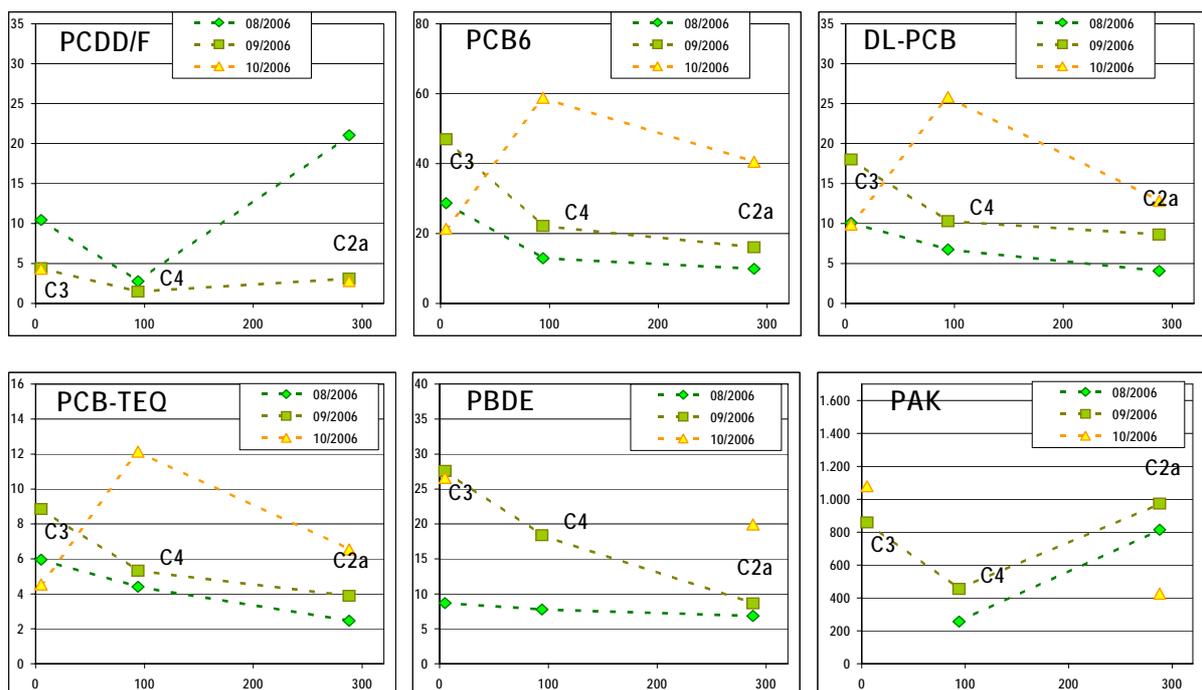


Abb. 59 Gehalte an PCDD/PCDF (ng TEQ/kg TS), PCB (sechs Indikator-PCB; zwölf dioxinähnliche PCB in µg/kg TS und in ng TEQ/kg TS) sowie PAK (µg/kg TS) und PBDE (µg/kg TS) in Weidelgraskulturen entlang eines Transektes vom Betriebsgelände der Schredderanlage C (Standort C3) in nordwestlicher Richtung (C4, C2a). Entfernungsangabe in m.

5 Ergebnisse und Diskussion Deponiegase

Um erste Daten über diffuse Emissionen von persistenten organischen Verbindungen aus Deponien zu gewinnen, wurden insgesamt acht Deponiegasproben von drei bayerischen Abfalldeponien auf PCDD/PCDF, Indikator-PCB, dioxinähnliche PCB, PBDE, PAK sowie HCB (Hexachlorbenzol) untersucht. Die Einzelergebnisse sind im Anhang in den Tabellen A43 bis A 47 zusammengestellt. In Tab. 13 sind die Summen der Konzentrationen der einzelnen Stoffgruppen in den Deponiegasen zusammengefasst.

Die PCDD/PCDF-Konzentrationen in den Gasproben waren für alle untersuchten Kongenere unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze. Die berechneten WHO-TEQ-Werte (incl. jeweils halber Nachweisgrenze) lagen zwischen 0.025 und 0.037 pg WHO-TEQ/Nm³ (Mittelwert 0.028 pg WHO-TEQ/Nm³).

Von den zwölf dioxinähnlichen PCB wurden im Deponiegas nur das tetrachlorierte non-ortho PCB 77 sowie das pentachlorierte mono-ortho PCB 118 in den meisten Proben gefunden. Z.T. waren auch die mono-ortho Kongenere PCB 105, 123, 156 und 167 nachweisbar. Da das non-ortho PCB 126 mit seinem hohen TEF von 0.1 nicht nachweisbar war, ergaben sich niedrige TEQ-Werte. Der TEQ-Mittelwert (incl. halber Nachweisgrenze für nicht nachweis- bzw. quantifizierbare Kongenere) lag bei 0.055 pg WHO-TEQ/Nm³ (Bereich: 0.011 und 0.090 pg WHO-TEQ/Nm³) und damit im Vergleich zu den PCDD/PCDF höher. Diese TEQ-Werte der dioxinähnlichen PCB liegen nur etwa eine Größenordnung höher als in Außenluft [Körner et al. 2006].

Die Summen der Konzentrationen der sechs Indikator-PCB in den Gasproben schwankten in einem relativ weiten Bereich zwischen 7 und 220 ng/Nm³ (Mittelwert 63.0 ng/Nm³) und lagen damit um etwa drei Größenordnungen höher als in Außenluft [Körner et al. 2006]. Den größten Anteil daran hatten erwartungsgemäß die niedrigchlorierten Kongenere (PCB 28 > PCB 52 >> PCB 101), da die Dampfdrücke der PCB mit steigendem Chlorgehalt stark abnehmen. Dennoch ist der sehr drastische Rückgang der Konzentrationen vom tetrachlorierten PCB 52 zum pentachlorierten PCB 101 um etwa einen Faktor 100 in den Proben der Deponien B und C (Faktor 10 bei Deponie A) außergewöhnlich (s. Abb. 60) und wird in Außenluft bzw. Abgas nicht annähernd in diesem Maße gefunden. Vom PCB 101 zu den hexachlorierten Indikator-PCB 138 und 153 nahmen die Gehalte bei den Proben der Deponien B und C nochmals um den Faktor vier bis zehn ab, in den Gasproben von Deponie A sogar um nahezu zwei Größenordnungen. Bei Anlage C war zusätzlich auch eine Probe Kondensat aus dem Deponiegasstrang entnommen und analysiert. Die Summe der Indikator-PCB lag bei 309 ng/l. Die relativen Kongenerenkonzentrationen waren sowohl für die Indikator-PCB wie für die dioxinähnlichen PCB denen der Gasproben ähnlich. Lediglich die Anteile der hochchlorierten Indikator-PCB waren etwas höher (s. Abb. 60). Bei den dioxinähnlichen PCB waren außer den Kongeneren 77 und 118 nur Spuren von PCB 123 und 167 nachweisbar.

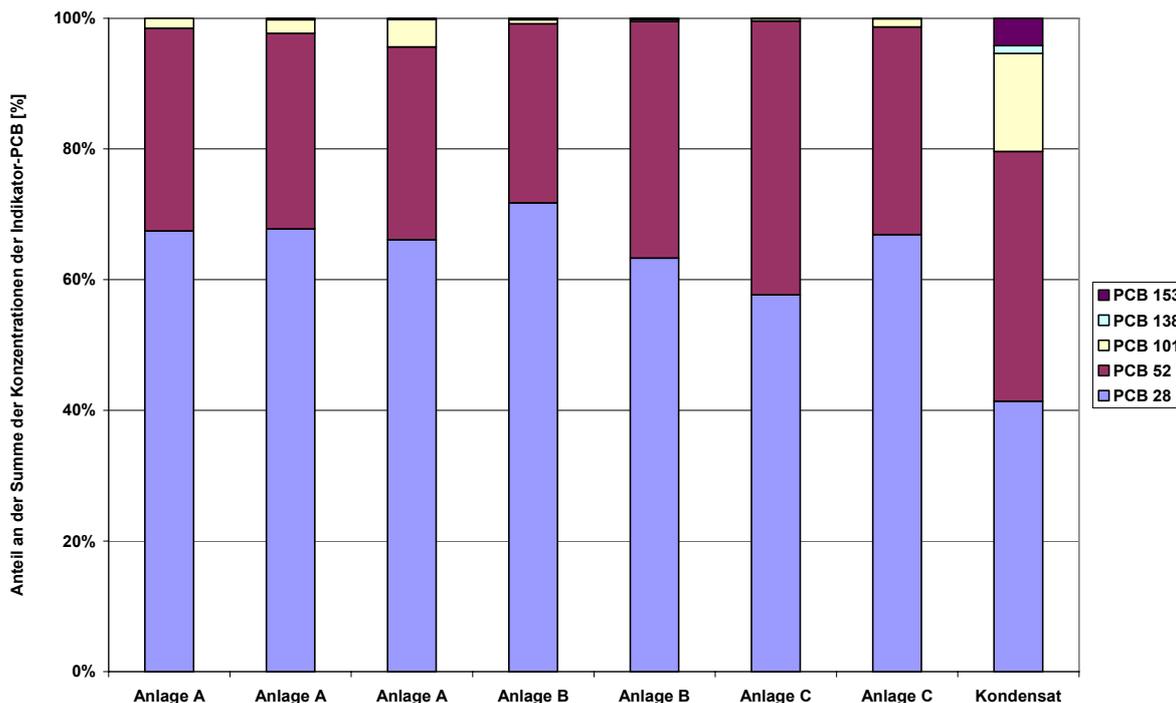


Abb. 60: Kongeneren-Profile der Indikator-PCB in Deponiegas von drei Abfalldeponien sowie von Kondensat bei Deponie C

Bei einer Studie des LfU [1999] wurden im Gas von fünf Hausmülldeponien vergleichbare Konzentrationen der Indikator-PCB gemessen, nur bei einer Deponie lagen die Gehalte mit 800-900 ng/m³ höher.

Unter der Annahme von einem diffus emittierten Gasstrom aus einer Deponie von etwa 300 m³/h [LfU 1999] und einer mittleren Konzentration von 63 ng/m³ ergibt daraus eine emittierte PCB-Menge von 165 mg/a für die Summe Indikator-PCB (Summe PCB nach DIN: 825 mg/a). Bei einer Gesamtzahl von 38 Deponien der Klassen I und II in Bayern ergäbe sich daraus eine Belastung durch diffus entweichendes Deponiegas von 6.3 g/a Indikator-PCB bzw. 31 g/a Gesamt-PCB nach DIN. Diese PCB-Menge ist als gering einzuordnen. Zu einem qualitativ vergleichbaren Ergebnis kam eine Studie für Österreich [Maderner & Hobiger 1996]. Bei einer sehr spärlichen Datenlage wurde die PCB-Emission aus Deponien in der Größenordnung von wenigen kg pro Jahr geschätzt.

Bei den pentachlorierten PCB lagen die Konzentrationen von PCB 101 um einer halben bis zwei Größenordnungen höher als die von PCB 118. In technischen Gemischen und in Umweltproben ist dieses Verhältnis wesentlich kleiner. Die Beobachtung gilt in analoger Weise auch für das Konzentrationsverhältnis PCB 52 / PCB 77. Die wahrscheinliche Ursache dürfte in den unterschiedlichen Dampfdrücken von nicht-, mono- und höher-ortho chlorierten PCB-Kongeneren eines Chlorierungsgrades liegen. Nakajoh et al. [2006] fanden bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke von 26 PCB-Kongeneren, dass bei den Tetra- und Pentachlorbiphenylen bei 25 °C die Dampfdrücke der di- und tri-ortho substituierten Kongenere jeweils höher waren als die der mono-ortho chlorierten Kongenere und diese wiederum einen höheren Dampfdruck hatten als das untersuchte non-ortho PCB. So lag bei den Tetrachlorbiphenylen der Dampfdruck des PCB 52 rund zwei Größenordnungen höher als der von PCB 77.

Die Summen der Konzentrationen der acht PBDE-Hauptkongenere hatten Werte zwischen 9 und

28 ng/Nm³, wobei diese zu mehr als 99 % durch DecaBDE resultierte. Wegen des sehr geringen Dampfdruckes von DecaBDE erscheint dieses Ergebnis jedoch nicht plausibel und könnte auf einer Einschleppung durch ein bei der Probenahme und/oder -aufarbeitung verwendetes Material oder Chemikalie beruhen. Die vermutete Quelle für DecaBDE konnte aber (noch) nicht gefunden werden.

Die Summe der Konzentrationen der PAK nach EPA lag im mittleren bis oberen µg/Nm³-Bereich. Dabei wurde ein ähnliches Profil der Einzelverbindungen in allen Deponiegasproben nachgewiesen:

Naphthalin > Acenaphthen > Fluoren

Von Fluoren bis Fluoranthren sinken die Konzentrationen in den Gasproben sehr schnell und stark um etwa zwei Größenordnungen ab (s. Abb. 61). Pyren und die folgenden Verbindungen sowie z.T. Anthracen und Fluoranthren waren in keiner Probe nachweisbar. Bei den Gasproben der Deponien B und C nahmen von Fluoren zu Phenanthren und weiter zu Anthracen die Konzentrationen jeweils um etwa eine Größenordnung ab. In den Proben von Deponie A wurde von Fluoren zu Phenanthren nur eine Halbierung der Gehalte gemessen, von Phenanthren zu Fluoranthren dann allerdings eine Abnahme um zwei Größenordnungen.

In der Kondensatprobe von Deponie C lag der PAK-Gehalt bei 120 µg/l. Die relativen Konzentrationen der Einzelverbindungen waren ähnlich wie in den Gasproben, allerdings waren vergleichbar zu den Indikator-PCB die Anteile der schwerer flüchtigen PAK (Anthracen, Fluoranthren, Pyren) höher. Die nach Pyren folgenden schwer flüchtigen Verbindungen waren aber nicht nachweisbar (s. Abb. 61).

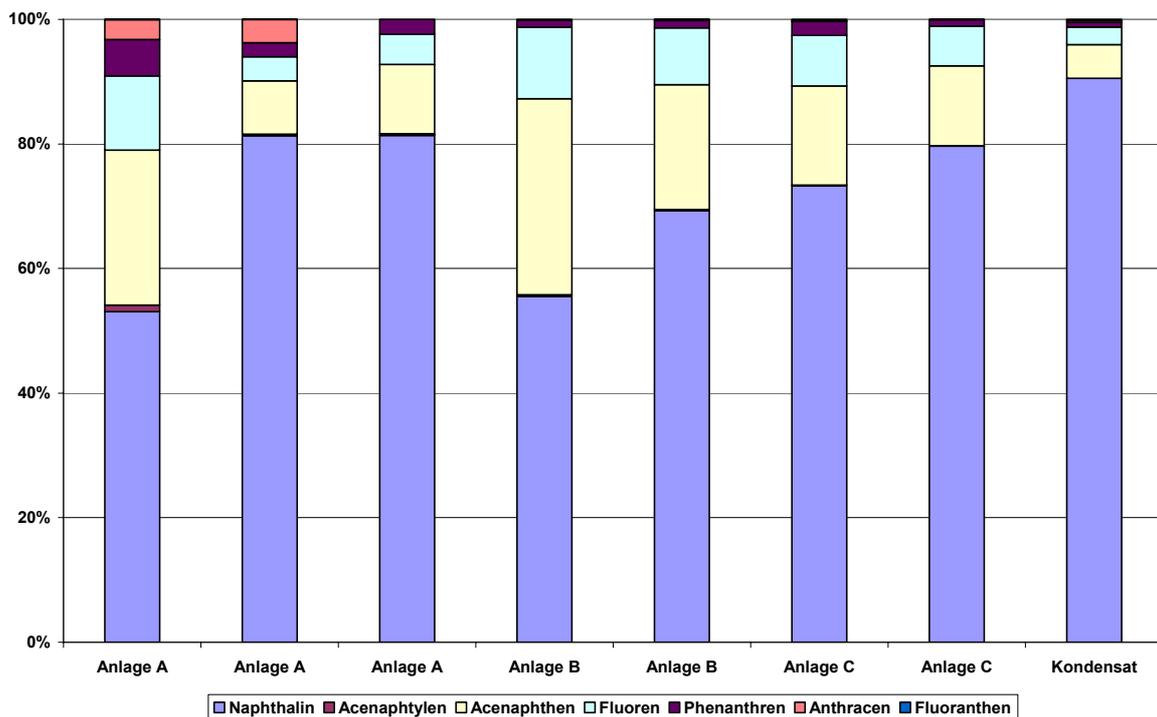


Abb. 61: Kongeneren-Profile der PAK in Deponiegas von drei Abfalldeponien sowie von Kondensat bei Deponie C

Die Summe der PAK-Konzentrationen war im Mittel in den Proben der Deponie A am höchsten, in den Proben der Anlagen B und C etwa gleich hoch.

Bei früheren Messungen in Deponiegasproben wurde für vier Deponien ein ähnlicher Konzentrationsbereich gefunden. In den Gasproben von zwei weiteren Deponien lagen die Summen der Konzentrationen deutlich höher (im mittleren bis oberen mg/m³ Bereich) [LfU 1999].

In allen Deponiegasproben wurde Hexachlorbenzol (HCB) nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen in einem relativ engen Bereich zwischen 2.4 und 15 ng/Nm³.

Tab. 13 Übersicht über die Summen der Konzentrationen von PCDD/PCDF, PCB, PBDE und PAK in Deponiegasen von drei bayerischen Deponien aus dem Jahr 2007

Probennummer		Deponie A			Deponie B		Deponie C	
		70151_003	70151_004	70151_005	70213_002	70213_003	70214_002	70214_003
Probenahmedatum		10.7.2007	11.7.2007.	16.7.2007	9.10.2007	10.10.2007	16.10.2007	17.10.207
Σ PCDD/PCDF (mit 1/2 NG)	pg WHO-TEQ/Nm³	0.037	0.035	0.037	0.031	0.025	0.028	0.027
Σ Indikator-PCB	ng/Nm³	78.1	117	220	7.06	17.2	38.7	26.3
Σ dioxinähnl. PCB	ng/Nm³	0.031	0.061	0.175	0.030	0.020	0.028	0.032
PCB-TEQ (mit 1/2 NG)	pg WHO-TEQ/Nm³	0.090	0.040	0.055	0.011	0.021	0.016	0.015
Σ PBDE	ng/Nm³	11.6	16.0	9.02	7.13	28.1	15.5	11.7
Σ PAK	µg/Nm³	53.9	169	225	54.0	110	63.0	70.0
HCB	ng/Nm³	6.29	5.96	15.0	2.38	2.89	4.45	4.24

6 Zusammenfassung und Ausblick

In den Jahren 2005 und 2006 wurde die Immissionssituation auf dem Werksgelände und in unmittelbarer Umgebung von drei bayerischen Schredderanlagen durch ein Biomonitoring mit jeweils fünf (davon jeweils zwei Messpunkte außerhalb der Werksareale) vierwöchigen Serien von standardisierten Weidelgraskulturen nach VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 erfasst. Neben den dioxinähnlichen PCB, den Indikator-PCB, polychlorierten Dioxinen und Furanen (PCDD/PCDF), polybromierten Diphenylethern (PBDE) und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wurden zahlreiche Schwermetalle analysiert. Zusätzlich wurde die Deposition der Schwermetalle mit der Bergerhoff-Methode gemessen.

Schwermetalle in Weidelgräsern

Die gemessenen Schwermetallgehalte in den Weidelgräsern zeigen zwischen den drei untersuchten Schredderanlagen deutliche Unterschiede, wie sich auch die Messpunkte in unterschiedlicher Entfernung zu den Schreddern in der Regel sehr deutlich unterscheiden. Im Zeitverlauf, z.T. zwischen den beiden Untersuchungsjahren als auch zwischen den einzelnen vierwöchigen Expositionsintervallen, variieren die Gehalte z.T. erheblich.

Schwellenwerte, die auf der Basis von sechs ländlichen bayerischen Dauerbeobachtungsstationen ermittelt werden und die die Obergrenze der typischen ländlichen Hintergrundbelastung charakterisieren, werden für die Mehrzahl hier untersuchten 17 Metalle meist sehr deutlich übertroffen (sehr häufig um mehr als das 10fache).

Bei der **Anlage A** werden die Schwellenwerte um mindestens das 20fache für Bismut, Cadmium, Chrom, Eisen, Quecksilber, Blei und Antimon, im Jahr 2006 auch für Vanadium, übertroffen. Außerhalb des Betriebsareals gilt dies noch für Cadmium, im Jahr 2006 auch für Quecksilber, Blei und Antimon. Beurteilungswerte auf der Grundlage von Futter- oder Nahrungsmittel-Höchstgehalten werden für Blei an fast allen Messpunkten bei dieser Anlage, bei Quecksilber nur innerhalb des Betriebsareals (nur 2006) überschritten.

Etwas seltener treten deutliche Überschreitungen des Schwellenwertes bei der **Anlage B** auf. Für Bismut, Chrom, Eisen, Blei und - beschränkt auf 2006 - auch Antimon wird der Schwellenwert mindestens 20fach überschritten. Außerhalb des Betriebsgeländes treten derart hohe Überschreitungen nur im Jahr 2006 und nur für Bismut, Chrom, Blei und Antimon auf. Lediglich der Beurteilungswert auf der Grundlage von Futtermittel-Höchstgehalten wird überschritten, allerdings an allen Messpunkten, d.h. auch außerhalb des Betriebsareals.

Am häufigsten und am deutlichsten treten Überschreitungen von Schwellenwerten im Bereich der **Anlage C** auf. Mit der Ausnahme von Mangan werden für alle untersuchten Metalle (=16) an mindestens einem, meist aber an mehreren Messpunkten die Schwellenwerte um mehr als das 20fache übertroffen. Selbst außerhalb des Werksgeländes gilt dies noch für zehn Metalle: Arsen, Bismut, Cadmium, Chrom, Eisen, Quecksilber, Blei, Antimon, Titan und Vanadium. Beurteilungswerte, die auf Nahrungs- oder Futtermittel-Höchstgehalten oder Aktionshöchstwerten beruhen, werden auch an den meisten Messpunkten außerhalb des Werkareals für Blei und Cadmium übertroffen.

Organische Schadstoffe in Weidelgräsern

Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDF) treten deutlich erhöht (>20fach über dem Schwellenwert) bei **allen drei Anlagen** in unmittelbarer Nähe zum Schredder auf, **bei Anlage C** allerdings nicht nur bei allen Messpunkten auf dem Betriebsgelände, sondern auch an drei Messpunkten außerhalb davon. An einem dieser Messpunkte ist jedoch zu vermuten, dass episodenhaft andere PCDD/PCDF-Quellen einwirken.

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind in der Regel bereits im Schredderinput enthalten und können emittiert werden. Sie finden sich in den Graskulturen nicht nur im Nahbereich aller drei Schredder, sondern an praktisch allen Messpunkten auch außerhalb der Betriebsareale mehr als 20fach über dem Schwellenwert. Beurteilungswerte auf der Basis der sechs Indikator-PCB in der Gesamtfutterration (Maximale Immissionsdosis nach VDI 2310) werden im unmittelbaren Schredderbereich aller drei Anlagen übertroffen. Der Beurteilungswert für dioxinähnliche PCB auf der Basis des Aktionsgrenzwertes für Futtermittel wird ausnahmslos an allen Messpunkten überschritten.

Polybromierte Diphenylether (PBDE) werden als additive Flammenschutzmittel in Kunststoffteilen von zahlreichen Produkten eingesetzt und treten im Bereich von Schredderanlagen in deutlich erhöhten Konzentrationen auf, wie es auch die aktuellen Daten bestätigen. Das Niveau zwischen den Anlagen ist jedoch erheblich unterschiedlich und liegt bei Anlage B mit Abstand am niedrigsten. Deutlich erhöhte PBDE-Werte (>10fach über den Hintergrundwerten) finden sich in den Graskulturen an praktisch allen Probenahmestandorten, auch in größerer Entfernung von den Schredderanlage.

Markant erhöhte Gehalte finden sich auch für die **polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)**, insbesondere im Bereich der Anlage C. Dort wird der Schwellenwert bis zu 40fach überschritten, bei den Anlagen A und B selbst auf dem Betriebsgelände nur maximal 8fach. Die PAK-Gehalte nehmen mit der Entfernung von der Schredderanlage deutlich ab und liegen beim Standort C7 kaum noch über dem Schwellenwert, bei den anderen Standorten außerhalb der Betriebsanlagen maximal 2- bis 4-fach (Anlagen A und B), bei Anlage C bis zu 17fach (C2a).

Deposition der Schwermetalle

Die **Depositionsraten** der Schwermetalle liegen ausnahmslos über den Schwellenwerten der Hintergrundstationen in Bayern, für einige Elemente (Aluminium, Arsen, Bismut, Mangan, Titan, Thallium, Vanadium) an den schredderfernsten Messpunkten jedoch nur um den Faktor 2-3. Generell sind die Überschreitungen der Schwellenwerte, insbesondere auf dem Betriebsgelände, meist noch deutlicher (z.T. über 1000fach) als bei den Weidelgraskulturen.

Beim **Vergleich** zwischen den Metallgehalten in **Weidelgraskulturen** und in **Niederschlagsproben (Bergerhoff)** wird deutlich, dass

- an dem mit Abstand höchstbelasteten Messpunkt (C1, direkt auf dem Betriebsgelände) für die meisten Elemente ein Sättigungsverhalten zu beobachten ist, das auf eine Kapazitätsgrenze für die Aufnahme staubgebundener Stoffe in die Graskultur deutet. Für die unterhalb dieser extrem hohen Belastung liegenden Bereiche bestehen jedoch stets hochsignifikante lineare Regressionen zwischen beiden Messgrößen;
- zwischen den Expositionsserien deutliche und im Zeitverlauf recht einheitliche Unterschiede in den Regressionsparametern zwischen Graskulturgehalten und Metallniederschlagsraten auftreten. Sie legen nahe, dass äußere Einflüsse, die an allen drei Schredderanlagen in ähnlicher Art und Umfang auftreten, den Zusammenhang zwischen Metalldeposition und Metallanreicherung im Gras

beeinflussen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind dies Regenereignisse, was jedoch noch anhand lokaler Niederschlagsdaten, ggf. auch anhand der Biomassedaten der Graskulturen, verifiziert werden müsste.

Neben der eher kontinuierlichen Emission von Schredderstäuben (Schredderleichtfraktion) tragen Schredderschüsse, d.h. Verpuffungsvorgänge beim Schreddervorgang, und daraus resultierende Emissionen zur Schadstoffdeposition bei. Die stofflichen Auswirkungen derartiger kurzer, episodenhafter Ereignisse sind bei den beiden eingesetzten Erfassungssystemen (Weidelgraskultur, Bergerhoff-Sammler) unterschiedlich, abhängig von

- der Witterungssituation (Ausbreitungssituation, Niederschlag) während und unmittelbar nach dem Ereignis
- die zum jeweiligen Zeitpunkt vorhandene Blattmasse in Relation zur Blattmasse bei der Probenahme (Ernte). Während die Depositionsprobe weitgehend verlustfrei im Sammelbehälter verbleibt, kann sich die von der Graskultur aufgenommene Schadstoffmenge durch weiteres Massenwachstum des Grases auf eine größere Blattmasse verteilen (=verdünnen), wenn das Emissionsereignis relativ früh in dem vierwöchigen Expositionsintervall, d.h. bei noch gering entwickeltem Grasbestand, eintritt. Zudem können Niederschläge (Regen) nach dem Emissionsereignis u.U. erhebliche Anteile der ursprünglich abgelagerten Stoffe abwaschen.

Diese Betrachtung verdeutlicht, dass mit den Weidelgraskulturen und den Bergerhoff-Depositionssammlern unterschiedliche Stoffanteile erfasst und Aussagen getroffen bzw. Bewertungsziele erfüllt werden können: Während die Erfassung der Gesamtdosition (Bergerhoff) ein annähernd vollständiges Bild der nass und trocken deponierten, staubgebundenen und ggf. im Niederschlagswasser gelösten Stoffe liefert, erfasst die Weidelgraskulturen die Stoffanteile, die sich in der Interaktion von staub- und gasförmiger Deposition und von Verlustprozessen (z.B. Niederschlag, Wind, Verdampfung z.B. von flüchtigen Schadstoffen) und Verdünnungsprozessen (durch Blattmassenwachstum) einstellen. Damit liefert die Weidelgraskultur ein realistisches Bild für die Stoffanreicherung unter den gegebenen Außenbedingungen, das repräsentativ für Futterpflanzen und blattreiche Nahrungspflanzen ist und eine belastbare Basis für Expositions- und Risikoabschätzungen bietet.

Anlage A

An Anlage A wurden die im Jahr 2004 vom LfU gemessenen Konzentrationen in den Weidelgrasproben im Zusammenhang mit Einträgen im Betriebstagebuch zu Verpuffungen („leichter/starker Rauch“) ausgewertet. Diese Einträge sind hinsichtlich eines möglichen Einflusses auf die gemessenen Immissionskonzentrationen nur schwer zu bewerten, da verschiedene Aspekte berücksichtigt werden müssen, die das Erkennen eines möglichen Zusammenhangs zwischen staubgebundenen Emissionen bzw. speziell Verpuffungen in der Schredderanlage und den Stoffeinträgen in Bergerhoff-Bechern bzw. der Anreicherung von Schadstoffen auf Pflanzenoberflächen in der Nähe grundsätzlich schwierig gestalten:

- Der Schadstoffgehalt des geschredderten Materials kann von Verpuffung zu Verpuffung stark unterschiedlich sein.
- Zum anderen ist die während der Verpuffung herrschende Wetterlage für den Ort der Schadstoffimmissionen bzw. deren Ausbreitung entscheidend. Bei trockener Witterung mit Wind wird sicherlich ein deutlich weiterer Transport der emittierten Schadstoffe stattfinden als bei Niederschlägen bzw. Inversionswetterlagen.

- Die Witterungsbedingungen während oder nach einem Emissionsereignis haben kaum abschätzbare Einflüsse auf die Anreicherung der Schadstoffe auf und in den Blättern der Bioindikationspflanzen. So kann Starkregen während des Emissionsereignisses den schadstoffhaltigen Staub zum Teil sofort wieder abwaschen oder bereits feuchte Blätter verringern eine stabile Anlagerung.
- Die Einwirkung von Sonnenstrahlung während der vierwöchigen Expositionszeit der Pflanzen führt zudem besonders bei Quecksilber- und organisch-chemischen Verbindungen zu stoffabhängigen Abbau- und Verdampfungsprozessen.

Alle diese Effekte können sich abhängig von den Partikelgrößen und Inhaltsstoffen aufgrund unterschiedlicher Adhäsions- und Lösungseigenschaften unterschiedlich stark auswirken.

An der Anlage A wurden inzwischen Windleitbleche an den Förderbändern angebracht um Windabwehungen zu vermeiden. Weiterhin wird eine Eingangskontrolle durchgeführt die insbesondere die Vorbehandlung und Restentleerung der Altfahrzeuge überprüft. Dadurch sind die Schredderschüsse stark reduziert worden. In naher Zukunft ist ein Umbau des Schredders durch Kapselung und Anschluss an die Absaugung sowie eine direkte Befüllung der Transportbehältnisse für die Schredderleichtfraktion vorgesehen. Der Neubau einer Halle für die im Norden des Werksgeländes befindliche Kühlturkaufbereitungsanlage bewirkt zudem einen besseren Windschutz für die Anlage A.

Anlage B

Über alle in den Graskulturen untersuchten Komponenten hinweg fällt auf, dass im Vergleich der drei Anlagen bei Anlage B für fast alle Metalle die niedrigsten Gehalte auftreten bzw. die Gehalte für Arsen, Chrom, Kupfer, Molybdän, Nickel, Thallium und Vanadium ähnlich niedrig liegen wie bei Anlage A. Dies gilt nur eingeschränkt auch für die organischen Stoffklassen, bei denen die Konzentrationsunterschiede zwischen den Anlagen generell geringer sind und für die bei Anlage B Gehalte auf ähnlichem Niveau gefunden wurden wie bei Anlage A. Die Anlagen A und B sind hinsichtlich ihrer Größe (Kapazität) vergleichbar.

Anlage B ist die einzige der drei Anlagen mit einem nassen Austrag der Schredderleichtfraktion und einer teilweisen Einhausung der Anlage. Die Daten deuten darauf hin, dass hierdurch insbesondere die Emissionen anorganischer Bestandteile des Schredderstaubes wirksam vermindert werden können. Im Jahr 2006 gefundene ungewöhnlich hohe Bismut-Gehalte in den Graskulturen am nordöstlichen und nördlichen Rand des Betriebsgeländes der Anlage B, nicht jedoch unmittelbar westlich des Schredders, lassen den Schluss zu, dass diese Belastungen nicht notwendigerweise auf direkte Schredderemissionen zurückgehen.

Anlage C

Von allen untersuchten Standorten der drei Schredderanlagen zeigt für nahezu alle analysierten Metalle und organischen Schadstoffe der Messpunkt C1 auf dem Betriebsgelände mit Abstand die höchsten Gehalte in Weidelgras und auch der Depositionsraten der Metalle. Der Standort C1 befindet sich in unmittelbarer Nähe sowohl des Schredders als auch des bis 2007 offenen Lagerplatzes der Schredderleichtfraktion. Welche einzelnen Beiträge Verpuffungen der Schredderanlage und Sekundäraktivitäten wie Umschlag und Lagerung der Schredderleichtfraktion auf die gemessenen hohen Immissionen und Depositionen haben, kann letztlich nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

Im Monitoring 2006 wurden im Umfeld der Anlage C ab der dritten Weidelgrasserie zwei weitere Messpunkte außerhalb des Anlagengeländes aufgenommen. Der Messpunkt C6 liegt etwas und der

Messpunkt C7 deutlich weiter von der Schredderanlage entfernt als die Standorte C4 und C5. Für die meisten analysierten Metalle und organischen Schadstoffe einschließlich der PCB waren die Gehalte im Weidelgras am Messpunkt C7 wesentlich niedriger als an den Messpunkten C4 und C5. Diese starke Konzentrationsabnahme mit zunehmender Entfernung von der Schredderanlage ist ein deutlicher Hinweis, dass im Umfeld von Schredderanlagen auch die Immission von Stoffen, die bei den gegebenen Temperaturen normalerweise überwiegend in der Gasphase vorliegen wie die PCB, vorwiegend partikelgebunden erfolgt, offensichtlich wegen der vorherrschenden partikelgebundenen Emission.

Sollten sich diese Ergebnisse verallgemeinern lassen, dann wären die durch den Betrieb von Schredderanlagen verursachten erhöhten Immissionen und Depositionen von Schadstoffen auf das nahe Umfeld der Betriebsareale beschränkt.

Anlage C entspricht von seiner Technik und dem Inputmaterial im Wesentlichen der Anlage A. An der Anlage C ist im 2. Halbjahr 2008 die alte Schredderanlage demontiert und durch eine moderne Anlage ersetzt worden. Dabei wurde auch eine neue Entstaubungsanlage und Windsichtereinheit installiert. An der neuen Schredderanlage sind nun wesentliche Teile eingehaust. Die Überdachung der Lagerfläche für die Schredderleichtfraktion sowie die Positionierung einer gekapselten Siebanlage im überdachten Bereich wird 2009 fertig gestellt. Durch diese Maßnahmen wird eine deutliche Verbesserung der Immissionssituation erwartet.

Ausblick

Die auf den Betriebsarealen und in unmittelbarer Nachbarschaft gemessenen Immissionen und Depositionen von persistenten organischen Schadstoffen und Schwermetallen waren insbesondere bei den beiden Schredderanlagen A und C ohne Einhausungen hoch bis sehr hoch. Gebiete mit Wohnbebauung waren davon zwar nicht betroffen, dennoch unterstreichen die Ergebnisse die Notwendigkeit der in der TA Luft '02 geforderten emissionsmindernden Maßnahmen. Aufgrund der Messergebnisse sind insbesondere die Teilbereiche mit diffusen Staubemissionen von Bedeutung.

U.a. aufgrund der Ergebnisse dieses Projektes erscheint es als wirksame Strategie zur Emissionsminderung, die Emissionen aller relevanten Teilbereiche möglichst zusammenzufassen und über eine gemeinsame, effektive Abgasreinigung zu leiten. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, wäre die weitgehende Einhausung und Absaugung möglichst aller Bereiche mit Staubemissionen wie der Abwurfstellen bei der Anlieferung, der Förderbänder, Abwurfstellen der Förderbänder sowie Siebung und Lagerung der Schredderleichtfraktion. Zusätzliche Maßnahmen wären z.B. die Berieselung der Abwurfstellen an Förderbändern.

In der TA Luft '02 sind ausdrücklich auch Maßnahmen gegen diffuse Emissionen zu treffen. Aufgrund der gemessenen hohen Immissionen von Schadstoffen an den beiden Schredderanlagen ohne Einhausungen erscheinen einige der in der TA Luft '02 genannten Maßnahmen wie z.B. Windleitbleche an Förderbändern nur schlecht geeignet um die erforderlichen wirksamen Emissionsminderungen zu erreichen, wenn ausschließlich diese angewandt werden. Voraussichtlich sind dafür nur Maßnahmen wie Einhausungen geeignet. Die Details der am besten geeigneten Maßnahmen sind selbstverständlich im Einzelfall anlagenspezifisch festzulegen. Andererseits geben die Ergebnisse des Projektes keinen Anlass für Schredderanlagen Maßnahmen zu fordern die über die Anforderungen der TA Luft '02 hinausgehen.

Für das Abgas einer Schredderanlage fordert die TA Luft '02 für den Gesamtkohlenstoff (Gesamt-C) einen Grenzwert, der mit den derzeit dort eingesetzten Abgasreinigungsmaßnahmen i.d.R. nicht beherrscht werden kann. Daher sind die meisten Anlagenbetreiber innerhalb der Fristen der TA Luft '02 bereits gefordert, ihre Abgasreinigung nachzurüsten. Um den Grenzwert für Gesamt-C zu erreichen ist eine spezifische Abgasreinigung erforderlich. Nach den Erfahrungen des LfU kann dies z.B. mit Filtern

auf Basis von Herdofenkoks erreicht werden. Auch die im Rahmen des Projekts bestimmten höheren Gehalte an PCDD/PCDF und PCB sowie PBDE können mit einem derartigen Filter sicher abgeschieden werden. Die Problematik der Gesamt-C-Emissionen soll in einem Projekt des Umweltbundesamtes beleuchtet werden.

Eine weitere Erkenntnis aus dem Projekt ist, dass wegen der Emission von Schwermetallen Schneidbrennarbeiten nicht mehr im Freien durchgeführt werden oder nur mit speziellen, effektiven Absaugungseinrichtungen betrieben werden sollen.

Deponiegas

In allen untersuchten Proben von geführtem **Deponiegas** aus drei AbfalldPONen konnten im Vergleich zu Außenluft neben Hexachlorbenzol hohe Konzentrationen an tri- und tetrachlorierten PCB und leichter flüchtigen PAK gemessen werden. Mit abnehmender Flüchtigkeit nahmen die Gehalte in beiden Stoffgruppen drastisch ab. Die dioxinähnlichen PCB wiesen auf WHO-TEQ-Basis nur geringe Gehalte auf. Aus den gemessenen mittleren PCB-Konzentrationen lässt sich für die bayerischen AbfalldPONen durch diffus entweichendes Deponiegas eine jährliche Emission von ca. 30 g Gesamt-PCB abschätzen. Diese Menge ist im Vergleich zu anderen PCB-Quellen als gering einzuordnen. Die vergleichsweise schwer flüchtigen PCDD/PCDF und PBDE waren im Deponiegas nicht nachweisbar.

7 Literatur

AbfAbIV (2001): Abfallablagerungsverordnung vom 20. Februar 2001 (BGBl. I S. 305), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 13. Dezember 2006 (BGBl. I S. 2860)

Buttker B., Giering R., Schlotter U.; Himmelreich B., Wittstock K. (2005). Full scale industrial recovery trials of shredder residue in a high temperature slagging-bed gasifier in Germany. *PlasticsEurope, Association of Plastics Manufacturers, Brussels.*

Chamberlain A.C. (1970): Interception and retention of radioactive aerosols by vegetation. *Atmos. Environ.* 4:57-78.

DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (1988). Polychlorierte Biphenyle – Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie, VCH Weinheim

DIN EN 1948-1 (2006a). Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 1: Probenahme von PCDD/PCDF, Beuth-Verlag

DIN EN 1948-2 (2006b). Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 2: Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF. Beuth-Verlag

DIN EN 1948-3 (2006c). Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF. Beuth-Verlag

DIN EN 1948-4 Vornorm (2007). Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB. Beuth-Verlag

DIN EN 12766 (2000): Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle - Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten - Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB Kongeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD); Deutsche Fassung EN 12766-1:2000

DIN EN ISO/IEC 17025 (2000). Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien

DIN 38406 E29 (1999). Bestimmung von Elementen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

DIN 38414-24 (2000). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 24: Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) (S 24)

Eriksson P., Viberg H., Ankarberg E., Jakobsson E., Örn U., Fredriksson A. (2001). Polybrominated diphenylethers (PBDEs): A novel class of developmental neurotoxicants in our environment, The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, Stockholm University, Sweden 2001, 71-73 im Tagungsband.

- European Commission (2000). European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General. Report on tasks for scientific cooperation. Report of experts participating in task 3.2.5: Assessment of dietary intake of dioxins and related PCB by the population of EU member states. http://europa.eu.int/comm/dgs/health_consumer/library/pub/pub08_en.pdf
- Futtermittelverordnung (2007). Bekanntmachung der Neufassung der Futtermittelverordnung vom 24.05.2007. Bundesgesetzblatt 2007 Teil I Nr. 22, Bonn, 31.05.2007. S. 770-892.
- Hiester E. (2003). Immissionsbelastung durch PCB und PCDD/PCDF in Nordrhein-Westfalen (NRW), in Tagungsband zur Fachtagung *Dioxinähnliche PCB in der Umwelt*, 19-28, LfU Augsburg 13./14. Januar 2003
- Hiester E. (2005). Persönliche Mitteilung, 19.05.2005.
- Hites R. (2004). Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a metaanalysis of concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38, 945-956.
- Hoffman F.O., Thiessen K.M., Rael R.M. (1995). Comparison of interception and initial retention of wet-deposited contaminants on leaves of different vegetation types. *Atmos. Environ.* 29(15):1771-1775.
- Ikonomou M.G., Rayne S., Addison R.F. (2002). Exponential Increases of the Brominated Flame Retardants, Polybrominated Diphenyl Ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000; *Environ. Sci. Technol.* 36, 1886-1892.
- Immissionsökologischer Bericht 2000 – 2001 (2003). LfU Augsburg.
- Keller C. & Chebdat K. (2005). Gesamtheitliche Entsorgung der Shredder-Leichtfraktion aus Altfahrzeugen (SLF/RESH) durch etappiertes und zielgerichtetes Vorgehen. www.iceag.com/pdf/RESH_D.pdf. INCHEMA Consulting AG, Zürich.
- Kerst M. & Körner W. (2003a). Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000 (01.12.2000 – 28.02.2003) des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/forschung_und_projekte/untersuchung_bewertung_proben/index.htm
- Kerst M. & Körner W. (2003b). Ermittlung der atmosphärischen Deposition von persistenten Organohalogenverbindungen (POP) in Bayern. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7030 (01.02.2002 – 31.01.2003) des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/fachinformationen/analytik_org_stoffe_pop/index.htm
- Kerst M., Waller U., Peichl L., Bittl T., Reifenhäuser W., Körner W. (2003). Dioxin-like PCB in environmental samples in southern Germany. *Fres. Environ. Bull.* 12, 511-516.
- Köhler W., Schachtel G., Voleske P. (1984): *Biometrie – Einführung in die Statistik für Biologen und Agrarwissenschaftler*. Berlin, Heidelberg - Springer.
- Körner W. (2005). Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 17, 115-121.
- Körner W., Schädel S., Waller U., Köhler J. (2005). Bestimmung von Dioxinen, Furanen, dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB in Fichten- und Kieferntrieben aus der Umweltprobenbank des Bundes.

Abschlussbericht zum Kooperationsprojekt des Umweltbundesamtes mit dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz.

Körner W., Schädel S., Bahner S., Kerst M., Waller U., Köhler J. (2006). Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7050. LfU Augsburg. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/forschung_und_projekte/ermittlung_immissionsbelastung/index.htm

Körner W., Kerst M., Waller U., Köhler J., van de Graaff S., Schädel S. (2007a). Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr. 7000 (01.03.2003 – 30.11.2005) des Bayerischen Landesamtes für Umwelt. http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/forschung_und_projekte/untersuchung_bewertung_proben/index.htm

Körner W., Schädel S., Wanner A. (2007b). Ermittlung des atmosphärischen Eintrages (Deposition, Luft, Pflanzen) von persistenten Organohalogenverbindungen. Abschlussbericht (Entwurf) zum FuE-Projekt Nr. 7030 (01.04.2003 – 31.08.2006) des Bayerischen Landesamtes für Umwelt.

Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001). Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Wirtschafts- und Sozialausschuß: Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle (2001/C322/02), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften vom 17.11.2001, C322.

Kuriyama S. & Chahoud I. (2003). Maternal exposure to low dose 2,2',4,4',5-pentabromodiphenylether (PBDE 99) impairs male reproductive performance in adult rat offspring. *Organohalogen Compounds* 61, 92-95.

Kuriyama S.N., Wanner A., Fidalgo-Neto A.A., Talsness C.E., Körner W., Chahoud I. (2007). Developmental exposure to low-dose PBDE-99: Tissue distribution and thyroid hormone levels; *Toxicology* 242, 80-89.

LANUV NRW (2004). Shredderabfälle: Leichtfraktion und Filterstaub aus Abluftreinigung; Stand 08.12.2004. www.lanuv.nrw.de/abfall/bewertung/DBShredder.pdf (Abruf 03.04.2007). Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Essen

Leisewitz A. & Schwarz W. (2000). Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel, UBA-FB Nr. 000171/1-3, Kurzfassung, Umweltbundesamt Berlin.

LfU (1999). Kurzfassung einer Studie der Ingenieurgruppe RUK „Durchführung von Messungen zur Bestimmung von Schadstoffen im Deponiegas sowie im Abgas von deponiegasbetriebenen Fackeln und Verwertungsanlagen“. Erstellt im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, 1999

Lozán J.L. & Kausch H. (1998). Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler. 2. Aufl.. Berlin – Parey.

Lundqvist U., Andersson B., Axsäter M., Forsberg P., Heikkilä K., Jonson U., Larsson Y., Liljenroth U., Sjöberg C., Stroemberg K., Wendin M. (2004). Design for Recycling in the Transport Sector - Future Scenarios and Challenges. CPM REPORT 2004:7. Calmers University of Technology and Goteborg University, Sweden.

Maderner W. & Hobiger G. (1996). PCB-Stoffbilanz Österreich, Monographien Bd. 79, Umweltbundesamt, Wien.

Matsuto T., Jung C.H., Tanaka N. (2004). Material and heavy metal balance in a recycling facility for

home electrical appliances. *Waste Manag.* 24:425-436.

Meironyté D., Noren K., Bergman A. (1999). Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. The follow-up study. The Second International Workshop on Brominated Flame Retardants, May 14-16, Stockholm, Sweden, 303-305.

Meironyté D. & Norén K. (2001). Polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk

Morf L., Taverna R., Daxbeck H., Smutny R. (2002). Ausgewählte polybromierte Flammschutzmittel, Stoffflussanalyse, Schriftreihe Umwelt Nr. 338 Umweltgefährdende Stoffe, Hrsg: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 2002.

Nakajoh K., Shibata E., Todoroki T., Ohara A., Nishizawa K., Nakamura T. (2006). Measurement of temperature dependence for the vapor pressures of twenty-six polychlorinated biphenyl congeners in commercial Kanechlor mixtures by the Knudsen effusion method. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 327-336.

Neira J., Favret L., Fuji M., Miller R., Mahdavi S., Blass V.D. (2006). End-of-Life Management of Cell Phones in the United States. Group Project – Donald Brenn School of Environmental Science and Management – University of California, Santa Barbara. April 2006; 160 S.

NIOSH (2003): Health Hazard Evaluation Report: HETA #2002-0351-2309 Bechtel-Jacobs Co. LLC Piketon, Ohio. National Institute for Occupational Safety and Health. Cincinnati, Ohio.

Pinder J.E., Ciravolo T.G., Bowling J.W. (1988): The interrelationships among plant biomass, plant surface area and the interception of particulate deposition by grasses. *Health Phys.* 55(1):51-58.

Richtlinie 2000/60/EG (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

Richtlinie 2003/11/EG (2003): Richtlinie 2003/11/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 6. Februar 2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether).

Rodrigo J., Castells F., Lichtenvort K., Greif A., Schreck F., Alonso J.C. (2004). Sustainable Electrical & Electronic System for the Automotive Sector - Integrated Assessment of Automotive EES. SEES.Report; TU Berlin und CIMA-KFT, Szakony (Ungarn).

Sander K., Bünemann A., Zangl S., Bartnik S. (2004). Ermittlung von Verwertungskoeffizienten für die Fraktionen und Bauteile zur Dokumentation von Quoten auf der Basis von Artikel 7 der EU-Richtlinie zur Verwertung von Elektroaltgeräten (WEEE). UBA Texte 51/04. Umweltbundesamt Berlin.

Schechter A., Pavuk M., Pöpke O., Ryan J.J., Birnbaum L., Rosen R. (2003). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in U.S. mother's milk, *Environ. Health Perspect.* 111, 1723-1729.

Schütz A. (2004). Bestimmung polybromierter Diphenylether (PBDE) in Umweltproben unter besonderer Berücksichtigung des DecaBDE. Diplomarbeit, Universität Ulm, Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie.

Strandberg B., Dodder N.G., Basu I., Hites R.A. (2001). Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Other Organohalogen Compounds in Great Lakes Air; *Environ. Sci. Technol.* 35, 1078-1083.

Stücheli A. (2000). Technologien und Wirtschaftlichkeit von Recycling und Entsorgung von Altfahrzeugen – Bericht im Auftrag der IGEA Stiftung zur umweltgerechten Entsorgung von Motorfahrzeugen Bern. Zürcher Hochschule, Winterthur. IGEA-Stiftung, Bern.

TA Luft '02: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002, Gemeinsames Ministerialblatt 2002, Nr. 25–29, S. 511–605.

Talsness C.E., Shakibaei M., Kuriyama S., Souza C., Chahoud I. (2003). Ultrastructural Changes in the Ovaries of Adult Offspring Following a Single Maternal Exposure to Low Dose 2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl Ether; *Organohalogen Compounds* 61 (2003) 88-91.

Ter Schure A. & Larsson P. (2001). Atmospheric levels and depositions of polybrominated diphenyl ethers in southern Sweden. Vortrag am 11th Annual Meeting of SETAC Europe, 6-10 May 2001, Madrid, Abstract 286.

Tuerk K.J., Kucklick J.R., Becker P.R., Stapleton H.M., Baker J.E. (2005). Persistent organic pollutants in two dolphin species with focus on toxaphene and polybrominated diphenyl ethers; *Environ. Sci. Technol.* 39, 692-698.

Umweltbundesamt (2001). Daten zur Umwelt 2000. Umweltbundesamt (Hrsg.). Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN 3-503-05973-3.

Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC, Brunström B, Cook P, Feeley M et al. (1998): Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Persp.* 106, 775-792.

Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19.12.2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. Amtsblatt der Europäischen Union vom 20.12.2006. L364/5-/24.

VDI (1995a). VDI-Richtlinie 2310 Blatt 27. Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für Blei zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (1995b). VDI-Richtlinie 2310 Blatt 32. Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für PCB zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (1996a). VDI-Richtlinie 2119 Blatt 2. Messung partikelförmiger Niederschläge - Bestimmung des Staubniederschlags mit Auffanggefäßen aus Glas (Bergerhoff-Verfahren) oder Kunststoff. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4. Beuth, Düsseldorf.

VDI (1996b). VDI-Richtlinie 2310 Blatt 28. Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für Cadmium zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (1996c) VDI-Richtlinie 2310 Blatt 33 . Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für Quecksilber in organischer Bindungsform zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (1996d)VDI-Richtlinie 2310 Blatt 34 (1996): Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für Vanadium zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (1998). VDI-Richtlinie 2310 Blatt 37. Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für Molybdän zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (2000). VDI-Richtlinie 2310 Blatt 29. Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für Thallium zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (2003). VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2. Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) - Verfahren der standardisierten Graskultur. Beuth, Düsseldorf.

VDI (2004). VDI-Richtlinie 3957 Blatt 10. Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) - Emittentenbezogener Einsatz pflanzlicher Bioindikatoren. Beuth, Düsseldorf.

VDI (2005a). VDI-Richtlinie 2267 Blatt 15. Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft - Messen der Massenkonzentration von Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn als Bestandteile des Staubniederschlages mit Hilfe der Massenspektrometrie (ICP-MS). Beuth, Düsseldorf.

VDI (2005b). VDI-Richtlinie 2310 Blatt 30. Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für Nickel zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (2005c) VDI-Richtlinie 2310 Blatt 31. Maximale Immissions-Werte: Maximale Immissions-Werte für Zink zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

VDI (2005d). VDI-Richtlinie 2310 Blatt 46. Maximale Immissions-Werte - Maximale Immissions-Werte für Dioxine Dioxine zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a. Beuth, Düsseldorf.

Vieth B., Rüdiger T., Ostermann B., Mielke H. (2005). Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE), Abschlussbericht, Förderkennzeichen (UFOPLAN) 202 61 218/03, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; Berlin 2005.

Vives I., Grimalt J. O., Lacorte S., Guillamón M., Barceló D. (2004). Polybromodiphenyl Ether Flame Retardants in Fish from Lakes in European High Mountains and Greenland; Environ. Sci. Technol. 38, 2338-2344.

WISHA (2005): Arsen – Meeting WISHA Training Requirements. wisha-training.ini.wa.gov/training/trainingkits/arsenic/arsenic.ppt. Washington Industrial Safety and Health Act. Dptm. of Labor and Industries, Washington State.

Winter B., Szednyj I., Reisinger H., Böhmer S., Janhsen T. (2005). Abfallvermeidung und –verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Oesterreich. Umweltbundesamt, Wien.

8 Abkürzungsverzeichnis

BDE	bromierte Diphenylether
DBS	Dauerbeobachtungsstation
FSM	Flammschutzmittel
HCB	Hexachlorbenzol
HRGC/MS	High Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry
NW	Normalwert
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBDE	polybromierte Diphenylether
PBrDF	polybromierte Dibenzofurane
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
POPs	persistente organische Schadstoffe
SAV	Sondermüllverbrennungsanlage
SLF	Schredderleichtfraktion
SW	Schwellenwert
TDI	duldbare tägliche Aufnahme (tolerable daily intake)
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor
TEQ	Toxizitätsäquivalentkonzentration
TS	Trockensubstanzgehalt
VK	Variationskoeffizient
WHO	World Health Organization

9 Danksagung

Allen Kolleginnen und Kollegen der LfU-Referate 74 und 72, die die aufwändige und anspruchsvolle Analytik der zahlreichen Proben zuverlässig durchgeführt haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Ohne ihre Mitarbeit wäre die Durchführung dieses Projektes nicht möglich gewesen.

Weiterhin gebührt unser Dank Kolleginnen und Kollegen aus den LfU-Referaten 16, 21, 24, 35 und 36, die an der Konzeption des Projektes sowie der Diskussion und Bewertung der Ergebnisse maßgeblich beteiligt waren.

Den Betreibern der drei Schredderanlagen und allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern gilt unser ganz besonderer Dank für ihre Bereitschaft an diesem Projekt mitzuwirken. Ohne ihre Kooperation wäre die Durchführung nicht möglich gewesen.

Weiterhin möchten wir uns bei den Betreibern der drei untersuchten Abfalldeponien für die Möglichkeit der Deponiegasprobenahme bedanken und natürlich bei den Kolleginnen und Kollegen vom Josef-Vogl-Technikum des LfU für die Planung und sachgerechte Durchführung der Probenahmen.

Dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit sei für die Finanzierung dieses Projektes sehr herzlich gedankt.