

## Orientierungswerte für maximale Hintergrundgehalte (OmH) für die Anreicherung von Metallen in standardisierten Graskulturen

Bewertungszeitraum 2012 – 2021

Stand: Mai 2022



Die Hintergrundbelastung für Metalle wird an den Dauerbeobachtungsstationen mit dem Verfahren der standardisierten Graskultur ermittelt und jährlich fortgeschrieben.

Aus den Messungen eines 10-Jahres-Zeitraums werden für alle Metalle, für die eine ausreichende Datengrundlage vorliegt, Orientierungswerte für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH) für Bayern nach VDI-Richtlinie 3857 Blatt 2 abgeleitet. Die OmH repräsentieren eine Obergrenze für die Hintergrundbelastung in Bayern sowie deren Schwankungen über den Beurteilungszeitraum. Für nach dem gleichen Verfahren gewonnene Daten zur Anreicherung in Graskulturen ermöglichen OmH zu bewerten, ob eine über die Hintergrundbelastung hinausgehende Immissionswirkung vorliegt. Bei einer Überschreitung der OmH ist von einem Immissionseinfluss auszugehen, wenn ein Messwert abzüglich der Standardunsicherheit den OmH überschreitet. Die Standardunsicherheit berücksichtigt die metallspezifische verfahrensbedingte Unsicherheit eines Messwerts.

Bei Untersuchungen im Umfeld möglicher Schadstoffquellen sollten im Rahmen eines Untersuchungsprogramms nach VDI-Richtlinie 3957 Blatt 10 eigene OmH ermittelt werden. Ist dies wegen des Umfangs der Untersuchung nicht möglich können bayerische OmH als Beurteilungswerte herangezogen werden, wenn die Graskulturen nach dem gleichen Verfahren exponiert und analysiert wurden.

## Orientierungswerte für maximale Hintergrundgehalte (OmH) in standardisierten Graskulturen für den Zeitraum 2012 - 2021

Metall / Element	OmH [mg/kg TM]	Anzahl n	< BG [%]	Anzahl Jahre	Anzahl Standorte	Bemerkung
Al	40	369	7	10	8	
As	0,19	389	27	10	9	2020 & 2021 > 75% < BG <sup>1</sup> : 0,1 mg/kg TM (2018-2021)
Ba	11	380	0	10	8	
Bi	k.A.	350	91	10	7	> 75% < BG <sup>1</sup> : 0,007 mg/kg TM (2012–2017 & 2020) 0,002 mg/kg TM (2018-2019 & 2021)
Cd	0,052	379	2	10	8	
Ce	0,056	336	45	9	8	
Co	0,78	379	0	10	8	
Cr	k.A.	349	84	10	7	> 75% < BG <sup>1</sup> : 0,2 mg/kg TM
Cu	6,1	377	0	10	8	
Fe	84	349	0	10	7	
Hg	0,0090	380	18	10	8	
La	0,037	377	31	10	8	
Mn	81	378	0	10	8	
Ni	5,4	376	0	10	8	
Pb	k.A.	389	99	10	9	> 75% < BG <sup>1</sup> : 0,25 mg/kg TM: (2012-2017 & 2020) 0,20 mg/kg TM (2018-2019 & 2021)
Sb	k.A.	350	94	10	7	> 75% < BG <sup>1</sup> : 0,025 mg/kg TM (2012-2016) 0,10 mg/kg TM (2017 & 2020) 0,05 mg/kg TM (2018-2019 & 2021)
Sn	0,10	344	39	10	7	
Tl	k.A.	389	95	10	9	> 75% < BG <sup>1</sup> : 0,020 mg/kg TM (2012-2017 & 2020) 0,005 mg/kg TM (2018-2019 & 2021)
V	0,091	368	54	10	8	
Zn	37	377	0	10	8	

<sup>1</sup> unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze

## Hinweise zu Probenahme, Analytik, Berechnung und Darstellung

Probenahme

- Die Bestimmung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen erfolgt nach dem Verfahren der standardisierten Graskultur gemäß VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 (Berlin) in der jeweils gültigen Fassung. Die Exposition erfolgt von Mai bis September in fünf aufeinander folgenden je vierwöchigen Intervallen in Pflanztöpfen mit 14 cm Durchmesser. Bis 2010 wurden die Graskulturen zu Beginn der Ausbringung sowie nach der Hälfte des Expositionszeitraums gedüngt. 2011 bis 2017 erhielten die Graskulturen eine höhere Startdüngung bei Exposition, auf die Zwischendüngung wurde verzichtet. Seit 2018 wird wieder wie bis 2010 verfahren. An jedem Standort sind zwei Graskulturen exponiert. Der Zuwachs beider Graskulturen wird getrennt geerntet und getrocknet. Eine Probe gelangt in die Analytik, die andere wird als Rückstellprobe zur Qualitätssicherung aufbewahrt und bei Bedarf analysiert.
- Abb. 1 zeigt die Lage der immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS), an denen Graskulturen exponiert werden, sowie ggf. das Jahr der Inbetriebnahme oder Deaktivierung einer DBS.

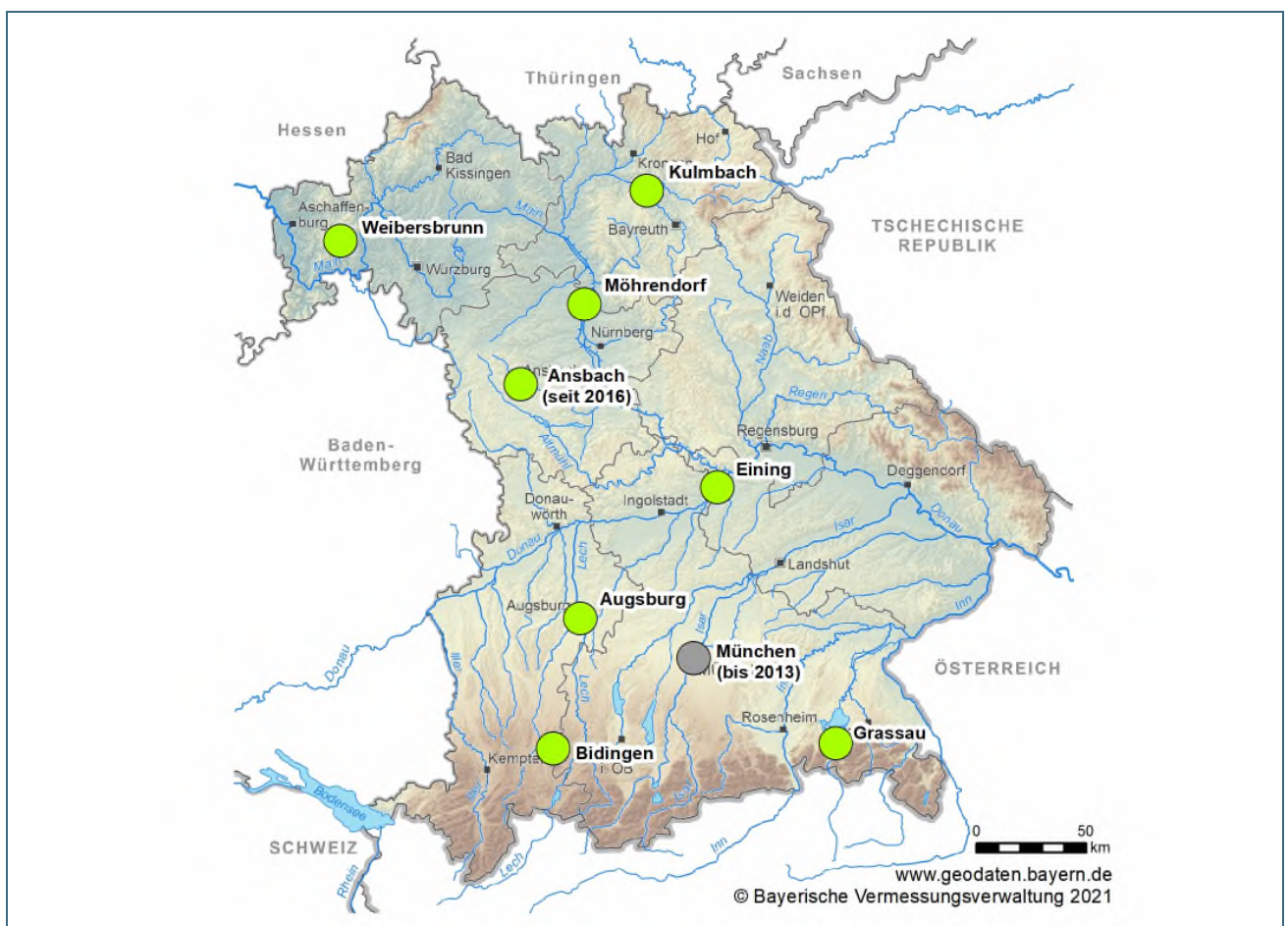


Abb. 1: Messnetz der immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen mit exponierten Graskulturen.

## Probenaufbereitung und Analytik

- Nach der Trocknung der Grasproben bei 30°C erfolgt eine Zerkleinerung und Homogenisierung. Hierzu wird das Probenmaterial in einer Messermühle (Grindomix GM 200, Fa. Retsch) analysenfein gemahlen. Die Bestimmung von Quecksilber erfolgt mit Hilfe eines Direktanalysators (AMA 254, Fa. LECO) gemäß EPA-Methode 7473. Hierbei werden ca. 100 mg Probenmaterial in Nickelschiffchen eingewogen und im Direktanalysator im Sauerstoffstrom verbrannt. Das in der Probe enthaltene Quecksilber wird durch Amalgamierung an einer Goldfalle von den Verbrennungsgasen abgetrennt und anschließend atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt.  
Zur Bestimmung der übrigen Elemente erfolgt ein Mikrowellendruckaufschluss des Probenmaterials mit Salpetersäure. Hierzu werden ca. 300 mg Probe mit 8 ml Salpetersäure in einem mit Teflongefäßen ausgestatteten Mikrowellendruckaufschlussgerät (Ethos plus, Fa. MLS) bei über 200°C aufgeschlossen. Nach Verdünnung der Aufschlusslösung erfolgt die Bestimmung der Elementgehalte mittels Massenspektrometrie (ICP-MS, inductively coupled plasma – mass spectrometry) gemäß DIN EN ISO 17294-2. Das verwendete ICP-MS (7500 cx, Fa. Agilent) ist mit einer heliumbetriebenen Kollisionszelle zur Minimierung polyatomarer Interferenzen ausgestattet.
- Die Anzucht der Graskulturen erfolgt in Einheitserde Typ 0 (unter Zugabe von Weißtorf und CaCO<sub>3</sub>). In Tab. 1 sind mittlere Elementgehalte im Substrat dargestellt. Zur Bestimmung der Elementgehalte im Substrat erfolgt die Trocknung bei 40°C. Anschließend wird das Substrat mittels einer Planetenmühle analysenfein vermahlen und die Elementanalytik nach Königswasseraufschluss (thermischer Aufschluss unter Rückfluss) durchgeführt. Die Bestimmung von Quecksilber erfolgt direkt aus dem Feststoff (Details s.o.).

Tab. 1: Elementgehalte im Substrat 2011 – 2015, n = 24, jeweils [mg/kg TM]

Element	Mittelwert	Standardabweichung	95. Perzentil	Element	Mittelwert	Standardabweichung	95. Perzentil
As	3,8	0,4	4,5	Mn	170	77	450
Ba	190	25	220	Mo	0,72	0,17	1,12
Bi	0,077	0,008	0,096	Ni	47	5	54
Cd	0,16	0,02	0,21	Pb	7,0	1,3	11,2
Co	11	1,1	11	Sb	0,23	0,03	0,26
Cr	53	9,5	71	Sn	1,5	0,7	2,5
Cu	14	1,6	17	Tl	0,10	0,03	0,20
Fe	16.700	2.200	21.500	V	46	6,7	61
Hg	0,055	0,006	0,070	Zn	41	4,3	51

## Berechnung und Darstellung

- Der OmH wird nach VDI-Richtlinie 3857 Blatt 2 ermittelt.
- Zuerst ist für jedes Element zu prüfen, ob sich alle verfügbaren DBS als Hintergrundstandorte eignen und ihre Messwerte zur Berechnung des OmH herangezogen werden können. Hierfür werden für den aktuellen 10-Jahres-Zeitraum für jede DBS 95. Perzentilwerte errechnet und anschließend aufsteigend sortiert grafisch angeordnet. Sprünge in der Verteilung zeigen, an welchen DBS ein Immissionseinfluss vorliegt. Diese DBS sind von der weiteren Verwendung auszuschließen. Für Elemente wie Arsen können die Messwerte aller DBS verwendet werden, für verkehrsbürtige Elemente wie Bismut müssen die verkehrsbeeinflussten DBS München und Ansbach von der OmH-Ermittlung ausgeschlossen werden.
- Ausreißer sind zu prüfen, wenn sie oberhalb der definierten Ausreißerschwelle liegen: 75. Perzentil + 3 \* IQR. Dabei ist der Interquartilsabstand IQR = 75. Perzentil – 25. Perzentil. Die über die Ausreißerschwelle identifizierten Werte sind auf Plausibilität zu prüfen und expertengestützt ggf. aus dem Datensatz zu entfernen.
- Bei Werten unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze ist die halbe Bestimmungsgrenze einzusetzen. Liegen mehr als 75 % der Werte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze kann das 25. Perzentil nicht ermittelt werden. Dann ist auch keine Berechnung des OmH möglich. Für die betroffenen Elemente wird in diesen Fällen nur die Höhe der analytischen Bestimmungsgrenze angegeben.

- Der elementsspezifische OmH wird für den aktuellen 10-Jahres-Zeitraum anhand der ausgewählten DBS als 95. Perzentil des ausreißerbereinigten Datensatzes berechnet.
- Für Molybdän können keine Angaben gemacht werden, da ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Elementgehalten im Substrat und der Anreicherung in Graskulturen festgestellt wurde.
- Ein Immissionseinfluss liegt nach VDI-Richtlinie 3857 Blatt 2 vor, wenn ein gemessener Elementgehalt abzüglich der Standardunsicherheit  $u$  (Tab. 2) für das jeweilige Element den OmH überschreitet. Die Standardunsicherheit wird nach DIN EN ISO 20988 über Doppelbestimmungen mit zwei identischen Messeinrichtungen ermittelt.

Tab. 2: Standardunsicherheit  $u$  verschiedener Schadstoffe in der Graskultur nach DIN EN ISO 20988 (Doppelbestimmungen 2012–2017; Daten: LfU Bayern, LANUV; aus VDI-Richtlinie 3857 Blatt 2 (2020) - ergänzt).

Element	$u$ [mg/kg TM]	$u$ [% des Mittelwerts]	Anwendungsbereich [mg/kg TM]	n
Al	8,4	33	5...103	69
As	0,015	13	0,03...0,31	95
Ba	1,4	20	2...17	75
Cd	0,0073	19	0,01...0,12	93
Ce	0,015	40	0,02...0,234	70
Co	0,036	16	0,04...0,58	94
Cr	0,24	22	0,16...4,82	20
Cu	0,60	12	2...15	94
Fe	9,8	16	26...152	71
Hg	0,00036	6	0,0046...0,0081	43
La	0,009	42	0,01...0,138	70
Mn	7,3	14	10...252	94
Ni	0,47	14	1,3...6,4	93
Pb	0,14	15	0,14...2,5	20
Sb	0,014	19	0,009...0,29	20
Sn	0,03	36	0,05...0,51	70
V	0,02	20	0,01...0,25	47
Zn	3,2	14	11...56	94