



Abschlussbericht

Biomonitoring persistenter Schadstoffe

**Immissionsökologisches Monitoring persistenter
organischer und anorganischer Schadstoffe im
Hintergrund und bei quellenspezifischer Belastung**



analytik



Abschlussbericht

Biomonitoring persistenter Schadstoffe

**Immissionsökologisches Monitoring persistenter
organischer und anorganischer Schadstoffe im
Hintergrund und bei quellenspezifischer Belastung**

Impressum

Biomonitoring persistenter Schadstoffe

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: 0821 9071-0

Fax: 0821 9071-5556

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de/

Konzept/Text:

LfU, Referat 76

Redaktion:

LfU, Referat 76

Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Luftbilder: Bayerische Vermessungsverwaltung 2019, www.geodaten.bayern.de

Stand:

September 2019

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

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



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

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	10
Abkürzungsverzeichnis	12
Vorwort	13
1 Zusammenfassung	14
2 Metalle, NO₂ und NH₃ aus dem Straßenverkehr	18
2.1 Gegenstand und Ziele der Untersuchungen	18
2.2 Quellen für Metalle im Straßenverkehr	19
2.3 Methoden	20
2.3.1 Staubdeposition: Bergerhoff-Methode	20
2.3.2 Bioindikatorpflanzen: Graskulturen	21
2.3.3 Passivsammler: NO ₂ und NH ₃	22
2.3.4 Windmast	23
2.4 Messstandorte	24
2.4.1 Intensivstandort: Memmelsdorf (MEM)	25
2.4.2 Verkehrsnahe Punktmessungen: Ansbach und Kronach	27
2.4.3 Referenzstandort Kulmbach	30
2.5 Untersuchungszeiträume	30
2.6 Untersuchungsergebnisse	32
2.6.1 Metalle in der Staubdeposition	32
2.6.2 Metallanreicherung in Graskulturen	41
2.6.3 Vergleichende Betrachtung der Metalle in der Staubdeposition mit ihrer Anreicherung in Graskulturen	48
2.6.4 Stickstoffdioxid (NO ₂) und Ammoniak (NH ₃)	53
2.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerung	58
3 Persistente organische Schadstoffe in Siedlungsgebieten	60
3.1 Gegenstand und Ziele der Untersuchungen	60
3.2 Methoden	63
3.2.1 Deposition: Trichter-Adsorber-Methode	63
3.2.2 Luftkonzentration	65

3.2.3	Bioindikatorpflanzen: Graskulturen und Grünkohl	67
3.2.4	Wetterstation	69
3.3	Messstandorte	69
3.3.1	Gebäude	70
3.3.2	Stadtgebiet Nürnberg	73
3.3.3	Referenzstandort Kulmbach	76
3.4	Untersuchungszeiträume	77
3.5	Gesetzliche Grundlagen zur Beurteilung der Ergebnisse	79
3.6	Untersuchungsergebnisse	81
3.6.1	PCB-Gehalte in Fugenmaterialien der Gebäude	82
3.6.2	PCB- und PCDD/F-Gehalte in Bioindikatorpflanzen	83
3.6.3	PCB-Luftkonzentrationen mit Passivsammlern	90
3.6.4	Depositionsraten von PCB und PCDD/F	96
3.6.5	Vergleich der Graskulturen mit Luftkonzentrationen und Depositionen	103
3.7	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	105
4	Biomonitoring von Pflanzenschutzmitteln	107
4.1	Gegenstand und Ziele der Untersuchungen	107
4.2	Methoden	110
4.2.1	Deposition: Niederschlagssammler	110
4.2.2	Bioindikatorpflanzen: Graskulturen und Grünkohl	111
4.2.3	Ermittelte PSM-Anwendungen in Eining	112
4.2.4	Analytik	112
4.3	Messstandorte	113
4.3.1	Landwirtschaftsfern: Weibersbrunn	114
4.3.2	Landwirtschaftsnah: Eining	115
4.4	Untersuchungsergebnisse	115
4.4.1	Deposition von PSM	116
4.4.2	Anreicherung von PSM in Bioindikatorpflanzen	118
4.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	123
5	Literatur	125
6	Anhang	131

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Bergerhoff-Becher am Messpunkt ANS_01.	21
Abb. 2:	Kleine Graskultur am Messpunkt MEM_01	21
Abb. 3:	NO ₂ und NH ₃ Passivsammler unter Wetterschutzdach an der Spitze der 3,5 m langen Haltestange.	23
Abb. 4:	Messpunkt MEM_05. Zu erkennen sind: Windmast, kleine Graskulturen, Bergerhoff-Becher und Passivsammler.	23
Abb. 5:	Lage der Standorte zur Untersuchung des Metalleintrags in Bayern.	24
Abb. 6:	Messpunkte 01, 02 und 04 am Standort MEM mit Radweg zwischen 01 und 02.	25
Abb. 7:	Lage der Messpunkte am Intensivstandort MEM.	26
Abb. 8:	Modellrechnung der mittleren Windrichtungshäufigkeiten (%) am Standort MEM.	27
Abb. 9:	Gemessene Windrichtungshäufigkeiten (%) am Standort MEM, Zeitraum: 07.2016 – 12.2017.	27
Abb. 10:	Lage des Messpunktes am Standort KRO.	28
Abb. 11:	Messpunkt KRO_01, in einem Privatgarten.	28
Abb. 12:	Lage des Messpunktes am Standort ANS.	29
Abb. 13:	Messpunkt ANS_01, vor Umwandlung in DBS-Standort.	29
Abb. 14:	Lage des Messpunktes KUL_209 am Standort Kulmbach.	30
Abb. 15:	Untersuchungszeiträume der verschiedenen Methoden an allen betrachteten Messpunkten. WGR_K: Graskultur, BGH: Bergerhoff-Methode.	31
Abb. 16:	Messergebnisse der Staubdepositionsraten an allen Messpunkten über den gesamten Beobachtungszeitraum.	33
Abb. 17:	Zeitreihen der Staubdepositionsraten an allen Messpunkten für die Jahre 2016 und 2017.	33
Abb. 18:	Mittlere Metalldepositionen an allen untersuchten Messpunkten über die gesamte Beobachtungsdauer. Dargestellt sind die Mediane; zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der vier Teilabbildungen.	34
Abb. 19:	Jahresverlauf der einzelnen Metalldepositionsraten von Februar 2016 bis April 2018 an allen Messpunkten in µg/(m ² d).	37
Abb. 20:	Vergleich der Metallanteile an der Staubdeposition [µg/mg] an den Transektmesspunkten am Standort Memmelsdorf für die gesamte Beobachtungsdauer. Von dunkelrot bis hellrot: MEM_01 bis MEM_03; grün: MEM_05.	39
Abb. 21:	Mittlere Metallgehalte in Graskulturen an allen untersuchten Messpunkten über die gesamte Beobachtungsdauer. Dargestellt sind die Mediane; zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der vier Teilabbildungen.	42
Abb. 22:	Vergleich der Metallgehalte in Graskulturen [mg/kg TS] an den Transektmesspunkten am Standort Memmelsdorf für die gesamte Beobachtungsdauer (Mai bis September beider Messjahre). Von dunkelrot bis hellrot: MEM_01 bis MEM_03; grün: MEM_05.	46
Abb. 23:	Korrelationen zwischen Metallgehalten in Graskulturen [mg/kg TS] und Metalldepositionsraten [µg/m ² d] am Standort Memmelsdorf.	49

Abb. 24:	Vergleich der Metalldepositionsraten [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$] an den Transektmesspunkten am Standort Memmelsdorf für die Monate Mai bis September beider Messjahre.	51
Abb. 25:	Zeitreihen der NO_2 -Luftkonzentrationen an allen Messstandorten. neu	54
Abb. 26:	Messergebnisse der Luftkonzentrationen von Stickstoffdioxid (NO_2) an allen Messpunkten für beide Messjahre.	54
Abb. 27:	Zeitreihen der NH_3 -Luftkonzentrationen an allen Messstandorten.	56
Abb. 28:	Messergebnisse der Luftkonzentrationen von Ammoniak (NH_3) an allen Messpunkten für beide Messjahre.	57
Abb. 29:	Probenahmeeinrichtung zur Untersuchung des Niederschlages persistenter organischer Schadstoffe.	65
Abb. 30:	Parallelmessung der PCB-Luftkonzentration am Messpunkt LAW_01, mit zwei Passivsammlern (links) und einem Aktivsammler (rechts).	65
Abb. 31:	Exposition großer Graskulturen im Freiland.	68
Abb. 32:	Grünkohlexposition im Freiland.	68
Abb. 33:	Wetterstation, Graskulturen, Depositionssammler und PUF-Passivsammler am Messpunkt HER_03.	69
Abb. 34:	Lage der Standorte zur Untersuchung des PCB-Eintrages in Bayern	70
Abb. 35:	Lage der Messpunkte am Standort HER. Die blauen Ziffern markieren die Turnhalle (1) und das Gebäude (2).	72
Abb. 36:	Modellrechnung der Windrichtungshäufigkeiten (%) am Standort HER.	72
Abb. 37:	Gemessene Windrichtungshäufigkeiten (%) am Messpunkt HER_03, Zeitraum: 07.2016 – 05.2017.	72
Abb. 38:	Messpunkte 01, 02, 04 und 05 am Standort HER.	73
Abb. 39:	Lage der Messpunkte im Wohngebiet Langwasser-Südost in Nürnberg. Die unterschiedlichen Farben der Markierungen zeigen die verschiedenen Untersuchungszeiträume beziehungsweise Untersuchungsumfänge.	74
Abb. 40:	Sondierungsmessung am Messpunkt LAW_06 in einer Reihenhaussiedlung in Langwasser-Südost.	75
Abb. 41:	Messpunkt LAW_10 auf einem circa 12 m breiten Grünstreifen nördlich der Reihenhaussiedlung.	75
Abb. 42:	Messpunkt LAW_09 mit Wetterstation auf dem Schulhof der Georg-Ledebour-Schule, Nürnberg.	76
Abb. 43:	Gemessene Windrichtungshäufigkeiten (%) am Messpunkt LAW_09, Zeitraum: 05.2017 – 05.2018.	76
Abb. 44:	Lage des Messpunktes JAK_01 am Jakobsplatz in der Nürnberger Altstadt.	76
Abb. 45:	Untersuchungszeiträume der verschiedenen Methoden an allen betrachteten Messpunkten. KOH: Grünkohl, WGR_G: Graskultur.	78
Abb. 46:	Kongenerverteilungen und PCB Gesamtgehalte der Fugenproben am Gebäude (GR) und Turnhalle (TH). Die unterschiedlichen Farben zeigen die Anzahl der Chloratome in den einzelnen Kongeneren an: grau – drei; blau – vier; gelb – fünf; grün – sechs; lila – sieben.	82

Abb. 47:	Gehalt der Summe der Indikator-PCB in Graskulturen im Vergleich zum EU-Futtermittelhöchstgehalt.	83
Abb. 48:	Gehalt der dioxinähnlichen PCB in Graskulturen, ausgedrückt als Toxizitätsäquivalente im Vergleich zum EU-Futtermittel-Aktionsgrenzwert und dem EU-Auslösewert für getrocknete Kräuter.	83
Abb. 49:	Mittlere PCB-Kongenerverteilungen in Graskulturen an den Messpunkten in Nürnberg und drei ausgewählten Hintergrundstandorten (Augsburg, Weibersbrunn und Kulmbach). Die unterschiedlichen Farben zeigen die Anzahl der Chloratome in den einzelnen Kongeneren an: grau – drei; blau – vier; gelb – fünf; grün – sechs; lila – sieben.	85
Abb. 50:	Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse der Graskulturen an den Messpunkten in Nürnberg und drei ausgewählten Hintergrundstandorten (Augsburg, Weibersbrunn und Kulmbach). Die Punkte stellen Einzelmessungen dar. Die unterschiedliche Lage der Punkte zueinander weist auf die Unterschiede in den gemessenen Kongenerverteilungen hin. Die Richtungen und Längen der Pfeile zeigen den Einfluss einzelner Kongenere auf die Lage der Punkte	86
Abb. 51:	Luftkonzentrationen der Summe der Indikator-PCB an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.	90
Abb. 52:	Luftkonzentrationen der dioxinähnlichen PCB, ausgedrückt als Toxizitätsäquivalentkonzentration, an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.	91
Abb. 53:	Mittlere PCB-Kongenerverteilungen in der Luft an den Messpunkten in Nürnberg und am Referenzstandort in Kulmbach. Die unterschiedlichen Farben zeigen die Anzahl der Chloratome in den einzelnen Kongeneren an: grau – drei; blau – vier; gelb – fünf; grün – sechs; lila – sieben. An den Messpunkten HER_01, HER_04 und LAW_06 handelt es sich um Einzelmessungen.	93
Abb. 54:	Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse der PCB-Luftkonzentrationsmessungen an den Messpunkten in Nürnberg und am Referenzstandort in Kulmbach. Die Punkte stellen Einzelmessungen dar. Die unterschiedliche Lage der Punkte zueinander weist auf die Unterschiede in den gemessenen Kongenerverteilungen hin. Die Richtungen und Längen der Pfeile zeigen den Einfluss einzelner Kongenere auf die Lage der Punkte.	94
Abb. 55:	Depositionsraten der Summe der Indikator-PCB an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.	97
Abb. 56:	Depositionsraten der dioxinähnlichen PCB, ausgedrückt als Toxizitätsäquivalente, an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.	97
Abb. 57:	Depositionsraten der Dioxine/Furane, ausgedrückt als Toxizitätsäquivalente, an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.	99
Abb. 58:	Mittlere PCB-Kongenerverteilungen der Depositionen an den Messpunkten in Nürnberg und dem Referenzstandort Kulmbach. Die unterschiedlichen Farben zeigen die Anzahl der Chloratome in den einzelnen Kongeneren an: grau – drei; blau – vier; gelb – fünf; grün – sechs; lila – sieben.	100
Abb. 59:	Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse der PCB-Depositionen an den Messpunkten in Nürnberg und am Referenzstandort in Kulmbach. Die Punkte stellen Einzelmessungen dar. Die unterschiedliche Lage der Punkte zueinander weist auf die	

	Unterschiede in den gemessenen Kongenerverteilungen hin. Die Richtungen und Längen der Pfeile zeigen den Einfluss einzelner Kongenere auf die Lage der Punkte.	101
Abb. 60:	Depositionsraten der gesamt-Toxizitätsäquivalente, an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.	103
Abb. 61:	Zusammenhang zwischen der Indikator-PCB Luftkonzentration und deren Gehalten in den Graskulturen.	104
Abb. 62:	Zusammenhang zwischen der Indikator-PCB Depositionsrate und deren Gehalten in den Graskulturen.	104
Abb. 63:	Zusammenhang zwischen der dl-PCB Luftkonzentration und deren Gehalten in den Graskulturen.	104
Abb. 64:	Zusammenhang zwischen der dl-PCB Depositionsrate und deren Gehalten in den Graskulturen.	104
Abb. 65:	Zusammenhang zwischen der PCDD/F Depositionsrate und deren Gehalten in den Graskulturen.	105
Abb. 66:	Gekühlter Niederschlagssammler mit PE-Sammelflasche.	111
Abb. 67:	Lage der Standorte der PSM-Untersuchungen in Bioindikatorpflanzen und Niederschlag. Der Hauptfokus der Untersuchungen lag auf den beiden Standorten Eining und Weibersbrunn.	114
Abb. 68:	Luftbild des Messstandortes Weibersbrunn. Schwarze Kreise markieren jeweils die Umkreise von 1, 3 und 5 km. Blaue Flächen sind Wasserschutzgebiete.	115
Abb. 69:	Anteile der tatsächlichen Landnutzungen in verschiedenen Umkreisen um den Standort Weibersbrunn.	115
Abb. 70:	Luftbild des Messstandortes Eining. Schwarze Kreise markieren jeweils die Umkreise von 1, 3 und 5 km. Blaue Flächen sind Wasserschutzgebiete.	115
Abb. 71:	Anteile der tatsächlichen Landnutzungen in verschiedenen Umkreisen um den Standort Eining.	115
Abb. 72:	Mittlere Fundhäufigkeiten und Depositionsraten dreier Herbizide und eines Metaboliten über den Zeitraum 2011 bis 2017 für die Standorte Eining und Weibersbrunn.	117
Abb. 73:	Jahresmittelwerte der Depositionsraten dreier Herbizide und eines Metaboliten für die Jahre 2011 bis 2017 an den Standorten Eining und Weibersbrunn.	117
Abb. 74:	Mittlere Jahresgänge der drei Herbizide und des Metaboliten am Standort Eining. Dargestellt sind die Mediane aus den Jahren 2011 bis 2017.	118
Abb. 75:	Mittlere Jahresgänge der drei Herbizide und des Metaboliten am Standort Weibersbrunn. Dargestellt sind die Mediane aus den Jahren 2011 bis 2017	118
Abb. 76:	Depositionsraten (Säulen), Gehalte in Bioindikatorpflanzen (Kreise und Dreiecke) und Anzahl der Anwendungen (Pfeile) von Pendimethalin und Terbutylazin am Standort Eining zwischen 2014 und 2016. Blaue Zahlen außerhalb der Abbildung geben die Maximalwerte der Depositionsraten für Terbutylazin an.	120
Abb. 77:	Depositionsraten (Säulen) und Gehalte in Bioindikatorpflanzen (Kreise und Dreiecke) von Pendimethalin und Terbutylazin-desethyl am Standort Weibersbrunn zwischen 2011 und 2016.	121

Abb. 78:	Depositionsraten (Säulen) und Gehalte in Bioindikatorpflanzen (Kreise und Dreiecke) von Pendimethalin und Terbutylazin beziehungsweise Terbutylazin-desethyl an den Standorten Eining, Grassau, Weibersbrunn, Bidingen und Kulmbach im Jahr 2016.	122
Abb. 79:	Witterung für Ansbach 2016 und 2017 (Messstandort der LfL in Triesdorf)	131
Abb. 80:	Witterung für Memmelsdorf 2016 und 2017 (Messstandort der LfL in Wiesengiech)	132
Abb. 81:	Witterung für Kulmbach 2016 und 2017 (Messstandort der LfL in Poppenholz)	133
Abb. 82:	Anteil der PCB-Chlorierungsgrade der in Deutschland produzierten technischen PCB-Gemische Clophen A-30 bis Clophen A-60. Aus TAKASUGA et al. 2006.	134
Abb. 83:	Korrelationen zwischen PSM-Konzentrationen im Regenwasser und Regenmengen am Standort Eining. Zeitraum 2011 bis 2017.	134
Abb. 84:	Korrelationen zwischen PSM-Konzentrationen im Regenwasser und Regenmengen am Standort Weibersbrunn. Zeitraum 2011 bis 2017.	135
Abb. 85:	Ergebnisse und Extrapolation der Abdriftmessungen der BIOLOGISCHEN BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT BERLIN-DAHLEM (1995). Ab einer Entfernung von 300 m (schwarzes Kreuz) zum Anwendungsort wird < 0,01 % der PSM-Anwendungs-menge eingetragen. Zu beachten sind die logarithmisch skalierten Achsen.	135

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Untersuchte Metalle in Graskultur und Depositionssammlern und bekannte Quellen aus dem Straßenverkehr für diese Metalle.	20
Tab. 2:	Grenzwerte für den mittleren Eintrag von nicht gefährdendem Staub sowie bestimmter Metalle nach Technischer Anleitung zur Reinhaltung der Luft und Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung.	35
Tab. 3:	Jahresmittelwerte der Metalldepositionen an allen Messpunkten. Dargestellt sind die arithmetischen Mittelwerte in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})$, Staub in $\text{mg}/(\text{m}^2 \text{ d})$.	36
Tab. 4:	Ergebnisse der Varianzanalyse (p-Werte) zur Prüfung, ob die Metalldepositionsraten an den Messpunkten MEM_03 und MEM_05 signifikant unterschiedlich zum straßennahen Messpunkt MEM_01 sind. Unterstrichene und fett gedruckte Metalle und p-Werte ($p \leq 0,025$) zeigen an Messpunkt MEM_01 signifikant unterschiedliche Despositionen	40
Tab. 5:	Orientierungswerte des maximalen Hintergrundgehaltes (OmH) für Metalle in Graskulturen sowie EU-Höchstgehalte für Futtermittel (bezogen auf 12 % Feuchtegehalt - FG).	43
Tab. 6:	Maximalwerte der Metallgehalte in Graskulturen für die beiden Messjahre 2016 und 2017 an allen Messpunkten in mg/kg TS. Unterstrichene und fett gedruckte Werte zeigen Überschreitungen des OmH.	44
Tab. 7:	Jahresmittelwerte der Metallgehalte in Graskulturen an allen Messpunkten. Dargestellt sind die arithmetischen Mittelwerte in mg/kg TS. Unterstrichene und fett gedruckte Werte zeigen Überschreitungen des OmH.	45
Tab. 8:	Ergebnisse der Varianzanalyse (p-Werte) zur Prüfung, ob die Metallgehalte in den Graskulturen an den Messpunkten MEM_03 und MEM_05 signifikant unterschiedlich zum straßennahen Messpunkt MEM_01 sind. Unterstrichene und fett gedruckte Metalle und p-Werte ($p \leq 0,025$) zeigen an Messpunkt MEM_01 signifikant erhöhte Gehalte. Nicht verfügbare Werte sind mit n.v. benannt.	47
Tab. 9:	Ergebnisse der Varianzanalyse (p-Werte) zur Prüfung, ob die Metallkonzentrationen in Graskulturen und Deposition an den Messpunkten MEM_03 und MEM_05 signifikant unterschiedlich zum straßennahen Messpunkt MEM_01 sind. Unterstrichene und fett gedruckte Metalle und p-Werte ($p \leq 0,025$) zeigen an Messpunkt MEM_01 signifikant erhöhte Gehalte. Nicht verfügbare Werte sind mit n.v.	50
Tab. 10:	Arithmetische Mittelwerte der NO_2 -Luftkonzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für die beiden Messjahre an allen Messpunkten.	55
Tab. 11:	Arithmetische Mittelwerte der NH_3 -Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) für die beiden Messjahre an allen Messpunkten.	58
Tab. 12:	TEF Werte für Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB (VAN DEN BERG 2006).	62
Tab. 13:	EU-Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs (Richtlinie 2002/32/EG).	79
Tab. 14:	Auslösewerte für PCDD/F und dl-PCB für pflanzliche Lebensmittel (Empfehlung 2014/663/EU).	80
Tab. 15:	Maximalwerte der PCB- und PCDD/F-Gehalte in Graskulturen. Überschreitungen von Beurteilungswerten sind farbig markiert. Die Maximalwerte der verschiedenen	

	Standorte können zu jeweils unterschiedlichen Expositionszeiten gemessen worden sein.	88
Tab. 16:	Gehalte der PCB- und Dioxin/Furane in Grünkohl 2016. Überschreitungen von Beurteilungswerten sind farbig markiert.	88
Tab. 17:	Mittlere PCB-Luftkonzentrationen (arithmetischer Mittelwert) an den Messpunkten in Nürnberg und am Standort Kulmbach. Für die markierten Messpunkte liegen nur Einzelmessungen vor.	95
Tab. 18:	Median der Depositionsraten an den untersuchten Messpunkten. HER_01 bis HER_05 und KUL 2016 sind Jahresmittelwerte für 2016; LAW_09 bis LAW_11 und KUL 2017 sind für die PCB Mittelwerte von Mai bis November 2017, für die PCDD/F Jahresmittelwerte für 2017.	99
Tab. 19:	Jahresmittelwerte der Depositionsraten der gesamt-TEQ (dl-PCB und PCDD/F) an den Messpunkten im Umfeld der belasteten Gebäude.	103
Tab. 20:	In Indikatorpflanzen untersuchte PSM am Standort Weibersbrunn. Bestimmungsgrenze 1 µg/kg.	113
Tab. 21:	PSM-Analysenergebnisse der Bioindikatorpflanzen in Eining 2014 bis 2016.	119
Tab. 22:	PSM-Analysenergebnisse in Bioindikatorpflanzen in Weibersbrunn 2011 bis 2016.	121
Tab. 23:	PSM-Analysenergebnisse in Bioindikatorpflanzen in Eining, Grassau, Weibersbrunn, Bidingen und Kulmbach aus dem Jahr 2016.	122

Abkürzungsverzeichnis

Al <i>Aluminium</i>	i. d. F. v. <i>in der Fassung von</i>	PCDD/F <i>polychlorierte</i>
ANOVA <i>Varianzanalyse,</i> <i>englisch analysis of variance</i>	iPCB <i>Indikator-PCB</i>	<i>Dibenzo-p-dioxine / -furane</i>
ANS <i>Ansbach</i>	JAK <i>Jakobsplatz</i>	Pkw <i>Personenkraftwagen</i>
As <i>Arsen</i>	KG <i>Körpergewicht</i>	PSM <i>Pflanzenschutzmittel</i>
AUG <i>Augsburg</i>	KRO <i>Kronach</i>	PUF <i>Polyurethan-Schaumstoff</i>
Ba <i>Barium</i>	KUL <i>Kulmbach</i>	R <i>Bestimmtheitsmaß</i>
BBodSchV <i>Bundes-</i> <i>Bodenschutz- und</i> <i>Altlastenverordnung</i>	La <i>Lanthan</i>	Sb <i>Antimon</i>
BG <i>Bestimmungsgrenze</i>	LAI <i>Bund/Länder-</i> <i>Arbeitsgemeinschaft</i> <i>Immissionsschutz</i>	Sn <i>Zinn</i>
Bi <i>Bismut</i>	LAW <i>Langwasser</i>	SO ₂ <i>Schwefeldioxid</i>
BiomonPOP <i>Projekt:</i> <i>Biomonitoring persistenter</i> <i>Schadstoffe</i>	LC <i>Flüssigchromatographie</i>	TA <i>Luft Technische Anleitung</i> <i>zur Reinhaltung der Luft</i>
CaCO ₃ <i>Kalziumkarbonat</i>	LC ₅₀ <i>Letale Konzentration</i>	TDI <i>Erlaubte Tagesdosis,</i> <i>englisch tolerable daily</i> <i>intake</i>
Cd <i>Cadmium</i>	LfU <i>Bayerische Landesamt für</i> <i>Umwelt</i>	TEF <i>Toxizitätsäquivalenzfaktoren</i>
Ce <i>Cer</i>	Lkw <i>Lastkraftwagen</i>	TEQ <i>Toxizitätsäquivalentkonzentr</i> <i>ation</i>
Co <i>Cobalt</i>	LÜB <i>Lufthygienisches</i> <i>Landesüberwachungssyste</i> <i>m Bayern</i>	TG <i>Trockengewicht</i>
CO <i>Kohlenmonoxid</i>	LVS <i>Low Volume Sampler</i>	Ti <i>Titan</i>
Cr <i>Chrom</i>	MEM <i>Memmelsdorf</i>	Tl <i>Thallium</i>
Cu <i>Kupfer</i>	Mn <i>Mangan</i>	TS <i>Trockensubstanz</i>
DBS <i>Dauerbeobachtungstation</i>	Mo <i>Molybdän</i>	TWI <i>Duldbare wöchentliche</i> <i>Aufnahme, englisch</i> <i>Tolerable Weekly Intake</i>
DIN <i>Deutschen Instituts für</i> <i>Normung</i>	MS <i>Massenspektrometrie</i>	U <i>Uran</i>
dI-PCB <i>dioxinähnliche PCB</i>	Nb <i>Niob</i>	V <i>Vanadium</i>
EC ₅₀ <i>Effekt Konzentration</i>	NH ₃ <i>Ammoniak</i>	VDI <i>Verein Deutscher</i> <i>Ingenieure</i>
EPA <i>United States</i> <i>Environmental Protection</i> <i>Agency</i>	Ni <i>Nickel</i>	WBB <i>Weibersbrunn</i>
EU <i>Europäische Union</i>	NO <i>Stickstoffmonoxid</i>	WHO <i>Weltgesundheitsorganisation</i> <i>, englisch World Health</i> <i>Organization</i>
Fe <i>Eisen</i>	NO ₂ <i>Stickstoffdioxid</i>	Zn <i>Zink</i>
FG <i>Frischgewischt</i>	O ₃ <i>Ozon</i>	
GC <i>Gaschromatographie</i>	OmH <i>Orientierungswerte für</i> <i>den maximalen</i> <i>Hintergrundgehalt</i>	
HER <i>Herriedener Str.</i>	Pb <i>Blei</i>	
Hg <i>Quecksilber</i>	PCB <i>Polychlorierte Biphenyle</i>	

Vorwort

Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) befasst sich seit über drei Jahrzehnten im Rahmen des Biomonitorings mit den Wirkungen verschiedener Stoffe auf die Umwelt. Von Interesse sind hier einige anorganische und vor allem persistente organische Schadstoffe, die sogenannten POPs (persistent organic pollutants). Zu den POPs zählen beispielsweise chlorierte Dioxine/Furane, polychlorierte Biphenyle (PCB) und bestimmte Flammschutzmittel. In der Gruppe der anorganischen Schadstoffe werden vor allem Metalle betrachtet (z. B. Cadmium, Blei und Molybdän). All diese Stoffe zeichnen sich durch ihre besonders hohe Beständigkeit und durch ihr Potenzial zur Anreicherung in der Umwelt aus.

Für einige dieser Stoffe gelten in Deutschland mittlerweile weitreichende Produktionsverbote oder strenge Emissionsgrenzwerte. Im Laufe der letzten Jahrzehnte konnte daher insbesondere für die meisten Metalle eine Abnahme des Eintrags in die Umwelt festgestellt werden. Es gibt jedoch auch Metalle, die in den letzten Jahren eine Zunahme zeigten, wie beispielsweise Zinn und Bismut.

Auch die Anreicherung vieler POPs in pflanzlichen Bioindikatoren hat während der letzten zwei Jahrzehnte aufgrund internationaler Regelungen abgenommen. Vor allem die ausschließlich synthetisch gewonnenen PCB zeigten starke Rückgänge. Mittlerweile hat sich die PCB-Belastung aufgrund der seit Jahrzehnten bestehenden Produktions- und Anwendungsverbote auf einem gleichbleibend niedrigen Niveau eingependelt.

Zur weiteren Aufklärung der Eintragspfade persistenter Schadstoffe in die Umwelt wurden im Rahmen des Projekts „Biomonitoring persistenter Schadstoffe“ (BiomonPOP) quellnahe Untersuchungen zur Charakterisierung aktueller Schadstoffquellen durchgeführt. Klassische primäre Punktquellen wie Industrieanlagen spielen heute nur noch eine untergeordnete Rolle, da für diese in der Regel strenge gesetzliche Emissionsgrenzwerte gelten. Für POPs tragen heute vor allem diffuse Quellen z. B. aus Hausfeuerungsanlagen (Dioxine/Furane) und Emissionen aus dem Gebäudebestand (PCB) zum Eintrag in die Umwelt bei.

Für Metalle konnte der Eintrag über den industriellen Sektor in den letzten Jahrzehnten gleichfalls deutlich reduziert werden. Mittlerweile gewinnt der Straßenverkehr als Quelle für Metalle immer mehr an Bedeutung. Metallhaltige Stäube können z. B. durch den Abrieb von Brems scheiben, Bremsbelägen und Reifen verursacht werden. Neben Metallen und POPs wurden auch die Luftkonzentrationen zweier gasförmiger Verbindungen, Ammoniak (NH₃) und Stickstoffdioxid (NO₂), untersucht. Für diese Stoffe stellt der Straßenverkehr ebenfalls eine bedeutsame Quelle dar.

Im Rahmen des Projekts wurde auch der atmosphärische Eintrag von Pflanzenschutzmitteln und deren mögliche Anreicherung in den Bioindikatorpflanzen untersucht.

Der Abschlussbericht ist in drei Themenbereiche unterteilt:

Untersuchung von Metallen, NH₃ und NO₂. (Quelle: Straßenverkehr)

Untersuchung von polychlorierten Biphenylen. (Quelle: PCB-belastete Gebäude)

Untersuchung der Anreicherung ausgewählter Pflanzenschutzmittel in Indikatorpflanzen im bayerischen ländlichen Hintergrund.

1 Zusammenfassung

Metalle, NO₂ und NH₃ aus dem Straßenverkehr

Im Projekt wurde mit den einschlägigen Methoden der Bioindikation (Graskulturen) und über Staubdepositionsmessungen mit der Bergerhoff-Methode der Straßenverkehr als eine mögliche Quelle verschiedener Metalle sowie deren Reichweite in die Umgebung charakterisiert. Dabei wurde im Rahmen des Projekts in der Stadt Ansbach auch ein geeigneter Standort für eine verkehrsnaher Dauerbeobachtungstation (DBS) ermittelt.

Der Fokus der vorliegenden Untersuchungen lag auf der Transektmessung an einer verkehrsreichen Straßenkreuzung. Die Depositionsraten gingen entlang des Transekts im Mittel um rund 60 % zurück und waren in 30 m Distanz noch circa doppelt so hoch wie das Hintergrundniveau. Die Gehalte in den Graskulturen gingen im Mittel um circa 40 % zurück und machten nach 30 m ebenfalls rund das Doppelte des Hintergrundniveaus aus. An keinem der untersuchten Messpunkte wurden die Depositionsgrenzwerte (nach TA Luft und BBodSchV) oder die EU-Futtermittelhöchstgehalte (in den Graskulturen) überschritten.

Die umfangreiche Auswertung der Messergebnisse von Graskulturen und der Metalldeposition ermöglichte es, die folgenden Metalle eindeutig dem Straßenverkehr als eine direkte Quelle zuzuordnen: Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe) und Zinn (Sn). Diese Metalle zeigen in den Graskulturen, in der Deposition und in ihrem relativen Anteil am Gesamtstaub signifikant erhöhte Werte in Straßennähe.

Für andere Metalle (Bismut (Bi), Niob (Nb) und Antimon (Sb)) stellen Straßen über die permanente Wiederaufwirbelung von abgelagerten Stäuben zumindest eine indirekte Quelle dar, durch die der Metalleintrag straßennah signifikant erhöht wird. Zink (Zn) und Nickel (Ni) können auf Grundlage ihrer Depositionsraten ebenfalls dem Straßenverkehr als direkte Quelle zugeordnet werden. Ihre geringere Anreicherung in Graskulturen zeigt aber, dass die Bioindikation nicht für ihren quellnahen Nachweis geeignet ist. Eine gesonderte Stellung nehmen Aluminium (Al), Cer (Ce), Lanthan (La) und Vanadium (V) ein. Diese Elemente waren in Graskultur und Deposition nur am Hintergrundstandort signifikant niedriger als in Straßennähe und nahmen in den Graskulturen entlang des Transekts sogar leicht zu. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Straße nicht die wesentliche Quelle dieser Metalle darstellt, sondern dass Bodenaufwirbelung von einem nahegelegenen Acker Ursache dafür war.

Aus den Untersuchungen lässt sich ableiten, dass die Charakterisierung einer Emissionsquelle für Metalle insbesondere über die direkte Messung der Metalldeposition mit der Bergerhoff-Methode möglich ist. Der auf den Blattoberflächen von Graskulturen abgelagerte metallhaltige Staub ist nicht permanent gebunden und kann durch Niederschläge abgewaschen oder durch Wind abgeschüttelt werden. Dennoch können mit Graskulturen wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, denn nur auf Grundlage des Biomonitorings kann beurteilt werden, ob eine erhöhte Belastung der Vegetation und damit möglicherweise von Futtermitteln vorliegt. Eine solche Abschätzung ist anhand der bloßen Betrachtung des Staubbiederschlages nicht möglich. Daneben ist eine schnelle Bewertung bei emittentenbezogenen Untersuchungen über OmH-Referenzwerte (Orientierungswerte für den maximalen Hintergrundgehalt) nur mithilfe von Graskulturen zu erreichen.

Angesichts der Messergebnisse zweier weiterer verkehrsnaher Standorte wurde der Projektstandort Ansbach in eine DBS umgewandelt. Seit Beginn 2018 ist der Standort als verkehrsbeeinflusste Station Teil des immissionsökologischen Dauerbeobachtungsmessnetzes des LfU.

Die Luftkonzentrationen von NO₂ und NH₃ zeigen an allen verkehrsbezogenen Messpunkten generell höhere Werte als an den Hintergrundstandorten. Für beide Gase ließen sich außerdem deutliche Jah-

resgänge beobachten. NO_2 steigt in den Wintermonaten an und sinkt in den Sommermonaten ab, da in den wärmeren Monaten tendenziell bessere Ausbreitungsbedingungen herrschen und der photochemische Abbau in der Atmosphäre effektiv ablaufen kann. Der Jahresgang von NH_3 hat sein Konzentrationsminimum in den Wintermonaten und zwei mehr oder weniger stark ausgeprägte Maxima durch Gülleausbringungen während der Vegetationsperiode – eines im Frühjahr und eines im Herbst. Die unterschiedlichen mittleren NO_2 - und NH_3 -Konzentrationen an den verschiedenen Messpunkten unterstreichen den Einfluss von Standortbedingungen auf die punktuell gemessenen Werte. So wurden generell geringere Konzentrationen gemessen, wenn am Standort ein freier Luftaustausch möglich war (z. B. durch geringe Bebauung). Die NO_2 -Jahresmittelwerte der Passivsammler stimmten gut mit den kontinuierlichen Messungen der direkt benachbarten Station des Lufthygienischen Landesüberwachungssystem Bayern (LÜB) in Ansbach überein. Keiner der untersuchten Messpunkte überschritt die NO_2 -Immissionswerte nach TA-Luft. Der aktuell gültige Immissionswert für NH_3 nach TA-Luft ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wurde ebenfalls eingehalten. Legt man jedoch den in der Neufassung der TA-Luft geplanten Immissionswert von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu Grunde, wäre dieser in Ansbach und Kronach erreicht beziehungsweise überschritten. In der Nähe vielbefahrener Straßen stellt der Straßenverkehr neben der Landwirtschaft also eine weitere umweltrelevante Quelle für NH_3 dar.

Persistente organische Schadstoffe in Siedlungsgebieten

Aus der Anreicherung in Gras- und Grünkohlkulturen, den Depositionsraten und der Luftkonzentration wurde der quellspezifische Einfluss diffuser PCB- und PCDD/F-Emissionen untersucht. Dazu konnten lokal verdichtete Messungen im Stadtgebiet Nürnberg durchgeführt werden. Der Fokus der Untersuchungen lag exemplarisch auf der Charakterisierung diffuser PCB-Emissionen aus einem 1969/70 errichteten Schulgebäude.

Im Stadtgebiet waren die Gehalte der PCB in allen betrachteten Umweltmedien im Vergleich zum ländlichen Hintergrund generell erhöht. Besonders in der unmittelbaren Umgebung des belasteten Gebäudes wurden teilweise ungewöhnlich hohe PCB-Gehalte nachgewiesen. Die PCDD/F zeigten demgegenüber in den Graskulturen nur geringfügig höhere Werte in der Stadt. Die Deposition war hingegen in der Stadt deutlich stärker mit PCDD/F belastet. Im Grünkohl wurden wider Erwarten im Hintergrund im Mittel sogar höhere PCDD/F-Belastungen gemessen.

Mit zunehmendem Abstand zum Gebäude gingen die PCB-Belastungen sukzessive zurück, um in circa 250 m Distanz den typischen städtischen Hintergrundwert zu erreichen. Parallel dazu wurde eine sukzessive Verschiebung der Kongeneranteile hin zu niedrigeren Chlorierungsgraden beobachtet, was auf den zunehmenden Abstand zur Emissionsquelle hinweist. Die PCB-Gehalte und Kongenerverteilungen in allen Umweltproben im Umkreis von mindestens 110 m belegen den Beitrag des Gebäudes zur PCB-Belastung der Umgebung. Das zeigt, dass Gebäude mit PCB-haltigen Baumaterialien auch heute noch PCB-Quellen darstellen.

Vor allem im Innenhof des Gebäudes waren erhöhte PCB-Einträge nachweisbar, im weiteren städtischen Umfeld traten im Untersuchungszeitraum Einzelereignisse mit erhöhten PCB-Depositionsraten auf. Es ist davon auszugehen, dass derzeit noch Gebäude mit unentdeckter PCB-Belastung existieren, bei deren Sanierung oder Abriss PCB-haltige Stäube frei werden können. Dementsprechend ist in Siedlungsgebieten mit Gebäudebestand aus den 1950er- bis 1970er-Jahren vor allem bei Bauarbeiten generell mit Einzelereignissen erhöhter PCB-Depositionen zu rechnen. Eine langfristige Überschreitung des LAI-Zielwertes für die Deposition von PCB und PCDD/F, des EU-Futtermittelhöchstgehaltes und des Nahrungsmittel-Auslösewertes ist hier aber nicht zu befürchten.

Die ermittelten PCB-Luftkonzentrationen im Nürnberger Stadtgebiet und im Umfeld der Schulgebäude stellen keine unmittelbare Gefahr für die menschliche Gesundheit und die Umwelt dar.

Die Ergebnisse aus dem vorliegenden Projekt erlauben den Vergleich der drei Methoden Bioindikation (Graskulturen), Passivsammler und Depositionsmessung. Die Gehalte der Indikator-PCB (iPCB) und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in den Graskulturen zeigen einen deutlichen linearen Zusammenhang mit denen der Luftkonzentrationen (Passivsammler). Es liegt also nahe, diese beiden Methoden anhand von Umrechnungsfaktoren mit relativ geringem Fehler ineinander zu überführen. Bei den Depositionsraten konnten hingegen für keine der betrachteten Stoffgruppen eindeutige lineare Zusammenhänge mit den Graskulturen festgestellt werden, da die Deposition maßgeblich über den partikelgebundenen Eintrag dominiert wird. Zur Beurteilung der PCB-Gehalte in der Luft ist die Eintragsform (partikelgebunden oder Gasphase) entscheidend. Die Graskulturen haben den Vorteil, zusätzlich Informationen über die PCB-Belastung der Vegetation zu geben.

Biomonitoring von Pflanzenschutzmitteln

Verschiedene Pflanzenschutzmittel (PSM) werden regelmäßig in der Deposition nachgewiesen. Ziel der hier dargestellten Untersuchungen war es zu prüfen, inwieweit die PSM-Anwendungen auch in Bioindikatoren nachzuweisen sind. Dabei lag der Fokus auf dem Vergleich von zwei Standorten mit verschiedenen Landnutzungstypen in ihrem Umfeld:

- (1) Eining, landwirtschaftsnah in ackerbaulich intensiv genutzter Umgebung und
- (2) Weibersbrunn, landwirtschaftsfern in einem großflächigen Forstgebiet gelegen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass einige PSM regelmäßig und flächendeckend über die Luft in die Umwelt eingetragen werden und auch in Pflanzen nachgewiesen werden können. Auch wenn im Niederschlag eine Vielzahl verschiedener PSM-Wirkstoffe identifiziert werden konnte, waren in den Bioindikatorpflanzen hingegen nur Pendimethalin, Terbutylazin und dessen Metabolit Terbutylazindesethyl nachweisbar. Erwartungsgemäß ist die Belastung in landwirtschaftsnahen Gebieten wesentlich höher als in landwirtschaftsfernen Gebieten. Hauptquelle für diese PSM-Einträge sind die am nächsten gelegenen Anwendungsgebiete. Der besonders weitreichende Ferntransport (> 100 km) spielt für die mengenmäßig in Bayern eingetragenen PSM eine untergeordnete Rolle. Zeitliche Trends in den Depositionsraten der Herbizide Pendimethalin, Prosulfocarb und Terbutylazin zwischen 2011 und 2017 waren im Rahmen dieses Projekts nicht zu erkennen.

Die Anwendungen von PSM auf nahe gelegenen Ackerflächen am landwirtschaftsnahen Standort Eining spiegeln sich zeitlich unmittelbar in den Depositionsraten. Die langjährigen Mittel der Depositionsraten von Prosulfocarb und Terbutylazin von mehr als 100 beziehungsweise 200 ng/m²d am Standort Eining führten dort regelmäßig zu Konzentrationen von mehreren hundert ng/L pro Einzelsubstanz im Regenwasser. Am landwirtschaftsfernen Standort Weibersbrunn lagen die Depositionsraten für Terbutylazin und Prosulfocarb im langjährigen Mittel deutlich unter 50 ng/m²d. Die Fundhäufigkeit der PSM im Niederschlag war landwirtschaftsnah und landwirtschaftsfern jedoch vergleichbar. In Eining konnte Prosulfocarb in 86 % und in Weibersbrunn in gut 71 % aller Depositionsproben nachgewiesen werden.

Auch in Pflanzen abseits der Anwendungsflächen können also die Anwendungen von PSM nachgewiesen werden. Mit 250 µg/kg FG Pendimethalin in standardisierten Grünkohlpflanzen wurden 50 % des zulässigen EU-Höchstgehalts für Blattkohl als pflanzliches Nahrungsmittel erreicht. Das PSM wurde in diesem Fall circa 35 m entfernt ausgebracht. Auch bei größeren Distanzen (150 beziehungsweise 250 m) wurde Pendimethalin im Grünkohl gefunden (82 µg/kg FG). In Graskulturen im Mai konnte Terbutylazin mit bis zu 12 µg/kg FG nachgewiesen werden. Auch für diese Anreicherungen wurden die lokalen Anwendungen von Terbutylazin als Ursache identifiziert. Besonders häufig wurde Terbutylazindesethyl in Graskulturen vom Mai und Juni nachgewiesen. An anderen Standorten bestätigte sich das Bild, welches bereits in Eining und Weibersbrunn beobachtet wurde: Ter-

buthylazin und sein Metabolit fanden sich im Frühjahr in den Pflanzen und Pendimethalin reichte sich im Oktober/November an.

Landwirtschaftsfern waren die untersuchten PSM-Gehalte in den Pflanzen 10- bis 100-fach niedriger als am landwirtschaftsnahen Standort.

Sowohl Grünkohl als auch Graskulturen eignen sich als Bioindikatoren für die Untersuchung der PSM-Anreicherung in Pflanzen. Welche der beiden Pflanzenarten sich besser eignet, hängt von der Expositionszeit ab: Graskulturen von Mai bis September und Grünkohl von September bis November.

2 Metalle, NO₂ und NH₃ aus dem Straßenverkehr

2.1 Gegenstand und Ziele der Untersuchungen

Unter der großen Anzahl global vorkommender unterschiedlicher Metalle befinden sich auch einige mit schädlichen Umweltwirkungen. Oft wird die Bezeichnung Schwermetalle verwendet, für die es jedoch keine allgemein gültige Definition gibt. Vielfach werden Schwermetalle in der Literatur als Elemente aus der Gruppe der Metalle mit einer Dichte von mehr als 5 g/cm³ definiert, andere Definitionen betrachten ihre Atommassen oder beziehen ihre toxische Wirkung mit ein (DUFFUS 2002). In diesem Bericht werden alle untersuchten Elemente in Folge als „Metalle“ bezeichnet.

Als natürlicher Bestandteil der Erdkruste sind Metalle ubiquitär vertreten. Auf natürliche Art und Weise werden nur verhältnismäßig geringe Mengen der Metalle in die natürlichen Stoffkreisläufe freigesetzt, z. B. durch Gesteinsverwitterung, Bodenbildung oder Vulkanausbrüche. Der Mensch erhöht jedoch den Eintrag in die Umwelt erheblich, z. B. durch Bergbau, Brennstoffeinsatz oder Gebrauch und Verwertung von Metallen. So werden Metalle beispielsweise durch den Energiesektor, die Rohstoffförderung, Metallverarbeitung und -recycling oder bei Verschleiß metallhaltiger Gebrauchsgegenstände freigesetzt.

Durch die erfolgreiche Umsetzung von Emissionsgrenzwerten nimmt die Bedeutung des industriellen Sektors als Metallquelle seit einigen Jahren ab. Heute sind der Brennstoffeinsatz im Energiesektor und der Abrieb von Bremsen und Autoreifen im Straßenverkehr die bedeutendsten Quellen für den Metalleintrag in die Umwelt (UMWELTBUNDESAMT 2018a).

Metalle können unterschiedliche Wirkungen auf die Umwelt haben. Einige Metalle sind essenzielle Spurenelemente für bestimmte Funktionen verschiedener Organismen. So dienen z. B. Mangan, Zink und Eisen als Bestandteile vieler Enzyme, sind also in geringen Konzentrationen für Tiere und Menschen lebenswichtig. Vertreter dieser essenziellen Metalle können in erhöhten Konzentrationen in Organismen aber auch toxisch wirken. Nicht essenzielle Metalle können hingegen bereits bei sehr geringen Konzentrationen negative Auswirkungen auf die Gesundheit haben. Beispiele hierfür sind Blei und Cadmium, welche organschädigend, neurotoxisch oder krebserregend sein können. Eine Reihe von Metallen sind auf Grund ihrer besonders negativen Umweltwirkungen durch gesetzliche Grenzwerte reguliert: Arsen, Blei, Chrom, Cadmium, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Thallium und Zink.

Im Rahmen von BiomonPOP wurden die folgenden Metalle in der Staubdeposition und in Bioindikatorpflanzen untersucht:

Aluminium (Al), Antimon (Sb), Arsen (As), Barium (Ba), Bismut (Bi), Blei (Pb), Cer (Ce), Chrom (Cr), Cobalt (Co), Eisen (Fe), Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Lanthan (La), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Niob (Nb), Quecksilber (Hg), Thallium (Tl), Titan (Ti), Uran (U), Vanadium (V), Zink (Zn) und Zinn (Sn).

Zur Charakterisierung des Straßenverkehrs als Quelle wurden an drei Standorten in Bayern verkehrsnaher Untersuchungen durchgeführt. Einer der Standorte (Memmelsdorf) bildete den Schwerpunkt der Untersuchungen, dort wurden im Umkreis einer Kreuzung über zwei Jahre intensive Untersuchungen an insgesamt sechs Messpunkten durchgeführt. Ziel war die Erfassung der Reichweite des Straßenverkehrs, die Identifikation verkehrsspezifischer Metalle sowie die Beurteilung der Einträge anhand gesetzlicher Grenzwerte.

Neben den Metallen waren auch die beiden Gase Ammoniak (NH₃) und Stickstoffdioxid (NO₂) Gegenstand der verkehrsnahen Untersuchungen. In Deutschland stammen rund 95 % der NH₃-Emissionen aus der Landwirtschaft, wobei darunter wiederum Tierhaltung und Ausbringen von Wirtschaftsdüngern

(z. B. Gülle) die Hauptquellen darstellen. Aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe (u. a. in Kraftfahrzeugen) stammt maximal ein Prozent der Emissionen (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2018b).

Die Umweltwirkung von NH₃ ist vor allem auf den enthaltenen Stickstoff zurückzuführen. So sorgt der erhöhte Eintrag von NH₃ und seiner in Wasser gelösten Form NH₄⁺ (Ammonium) in das Ökosystem für eine Nährstoffanreicherung und kann das Gleichgewicht in pflanzlichen Ökosystemen erheblich stören. Zusätzlich kann aus bereits nährstoffgesättigten Böden durch chemische Umwandlung Nitrat ausgewaschen und dadurch das Grundwasser belastet werden (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2018b). Im Boden wirkt Ammonium als Säure und ist für etwa 40 % der Säureinträge in Böden verantwortlich. Dadurch wird wiederum das Ökosystem geschädigt.

Vor allem in Ballungsräumen wirkt zusätzlich ein indirekter Effekt der NH₃-Immissionen. NH₃ reagiert in der Luft relativ schnell mit Stickoxiden oder Schwefeldioxid (beziehungsweise mit aus diesen Schadgasen gebildeter salpetriger Säure beziehungsweise schwefliger Säure). Die dabei entstehenden Ammoniumsalze bilden sehr kleine Partikel, die einen wesentlichen Anteil des Feinstaubs ausmachen (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2018b).

Stickoxide entstehen bei allen Verbrennungsprozessen aus den beiden Hauptbestandteilen der Luft: Stickstoff und Sauerstoff. Durch das Einwirken von Hitze verbinden sich diese beiden Gase zuerst zu Stickstoffmonoxid, anschließend reagiert dieses erneut mit dem Luftsauerstoff und bildet NO₂. Die dominierenden Emissionsquellen sind Verbrennungsprozesse, insbesondere Dieselmotoren. Dabei nimmt der Verkehrssektor mit rund 40 % der deutschen Gesamtemissionen den ersten Platz ein, noch vor der Energiewirtschaft (24 %) (UMWELTBUNDESAMT 2018b). NO₂ ist stark oxidierend, wirkt als starkes Reizgas auf die Atemwege und kann akut Atembeschwerden verursachen. Neben der eigenen Toxizität wirkt NO₂ auch indirekt gesundheitsschädlich durch Beteiligung an der Ozon- und Partikelbildung. Auf das Ökosystem wirkt NO₂ negativ durch die direkte Schädigung von Pflanzenteilen, durch Versauerung (Bildung von Salpetersäure in Wasser) und durch die Erhöhung des Stickstoffeintrages.

Ziel der hier dargestellten Untersuchungen war die räumliche Erfassung des Einflussbereiches des Straßenverkehrs als Quelle für NH₃ und NO₂ und die Beurteilung der Einträge anhand gesetzlicher Grenzwerte.

2.2 Quellen für Metalle im Straßenverkehr

Im Straßenverkehr gibt es verschiedene Quellen für metallhaltige Stäube: die Abriebe von Bremscheiben- und -belägen, von Reifen und Straßenbelägen (THROPE UND HARRISON 2008), sowie Metallpartikel aus den Abgasanlagen der Kfz. Die dominierende Quelle ist dabei der Abrieb von den Bremsen der Kfz (GRIGORATOS UND MARTINI 2015).

Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen haben eine Reihe relevanter Metalle in der Staubfraktion des **Abriebs von Bremsbelägen** identifiziert (Al, Ba, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn (THROPE UND HARRISON 2008; GRIGORATOS UND MARTINI 2015; BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2017)).

Auch zum **Reifenabrieb** gibt es Untersuchungen, dabei spielen vornehmlich Al, Ba, Ca, Fe, K, Na und Zn eine Rolle (THROPE UND HARRISON 2008). Der Straßenbelag besteht zu circa 95 % aus mineralischen Materialien sowie aus Bitumen (Kohlenwasserstoffgemische). Der **Abrieb von Straßenbelag** kann in seiner Zusammensetzung stark variieren, da keine einheitlichen mineralischen Anteile eingesetzt werden. Zur Annäherung der Zusammensetzung des Straßenabriebs können die häufigsten Metalle aus der oberen Erdkruste herangezogen werden: Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti (WEDEPOHL 1995).

Die **Abgase von Kfz** können Metalle aus den Katalysatoren (Ce, Fe, La, Nb, Ni, Pd, Pt, Rh, Zr; (LIM et al. 2006; MOLDOVAN et al. 1999; PALACIOS et al. 2000)), aus dem Motorverschleiß (Al, Cr, Cu, Fe, Nb, Ni, Pb (LIM et al. 2006; ULRICH et al. 2012)), sowie Spurenstoffe aus den Motorölen enthalten (B, Ca, Cu, Fe, Mo, Mg, P, V, Zn (LIM et al. 2006; ULRICH et al. 2012)). Treibstoffe hingegen enthalten nur noch sehr geringe Konzentrationen an Pb und Mn (ULRICH et al. 2012).

Wie anhand dieser Aufzählungen ersichtlich wird, stellt der Straßenverkehr eine Quelle für verschiedene Metalle dar. Eine Übersicht über die im Projekt untersuchten Metalle (angereichert in Graskulturen und als Staubdeposition) und deren Quelltypen im Straßenverkehr gibt Tab. 1.

Element	Graskultur	Deposition	Bremsabrieb	Reifenabrieb	Straßenabrieb	Katalysator	Motorverschleiß	Motoröl	Element	Graskultur	Deposition	Bremsabrieb	Reifenabrieb	Straßenabrieb	Katalysator	Motorverschleiß	Motoröl
Al	•	•	•	•	•		•		Mn	•	•	•		•			
As	•	•							Mo	•	•	•					•
Ba	•	•	•	•	•				Nb	•	•				•	•	
Bi	•	•	•						Ni	•	•				•	•	
Cd	•	•							Pb	•	•	•				•	
Ce	•	•				•			Sb	•	•	•					
Co	•	•							Sn	•	•	•					
Cr	•	•	•				•		Ti	•	•	•	•				
Cu	•	•	•				•	•	Tl	•	•						
Fe	•	•	•	•	•	•	•	•	U	•							
Hg	•								V	•	•						•
La	•	•				•			Zn	•	•	•	•				•

Tab. 1: Untersuchte Metalle in Graskultur und Depositionssammeln und bekannte Quellen aus dem Straßenverkehr für diese Metalle.

2.3 Methoden

2.3.1 Staubdeposition: Bergerhoff-Methode

In der Atmosphäre befindliche metallhaltige Stäube werden sowohl durch trockene als auch durch nasse Deposition (ausgewaschen mit dem Regen) auf Oberflächen abgeschieden. Die Gesamtheit dieses Eintrags kann verhältnismäßig einfach mit der Bergerhoff-Methode zur Bestimmung der Staubdeposition gemessen werden.

Die Bergerhoff-Methode ist ein genormtes Verfahren (VDI 4320 Blatt 2). Dabei kommen sogenannte Topf-Sammler zum Einsatz. Im Rahmen von BiomonPOP wurden zylinderförmige Kunststoffgefäße verwendet, welche mit einer Halterung auf einer Höhe von rund 1,5 m über Grund (Einlasshöhe) exponiert wurden (Abb. 1). Die Öffnung der Gefäße war dabei möglichst horizontal positioniert. Auf diese Weise wurden trockene und nasse Deposition im Sammelbehälter aufgefangen. Die Expositionsdauer betrug 4 Wochen, die Becher wurden über den gesamten Beobachtungszeitraum exponiert (vgl. Kapitel 2.5). Zusätzlich zur Messung der Staubmenge pro Fläche und Zeit (Deposition [mg/m² d]) wurde auch der Anteil der einzelnen Metalle an der gesammelten Staubprobe untersucht. Für die Quantifizierung des Metalleintrags eignet sich das Verfahren besonders gut. Für die Metalle wurde eine rein elementbasierte Analyse durchgeführt, somit spielten chemische Veränderungen der Stoffverbindungen in der Probe während der Expositionsdauer keine Rolle. Außerdem sind die untersuchten Metalle nicht flüchtig und unterliegen im Verlauf der Expositionszeit keinem Verlust durch Verdunstung.



Abb. 1: Bergerhoff-Becher am Messpunkt ANS_01.



Abb. 2: Kleine Graskultur am Messpunkt MEM_01

Nach der Exposition wurden die Proben an das Zentrallabor des LfU in Augsburg weitergeleitet. Hier wurde das in den Sammelbehältern enthaltene Wasser bei 98 °C eingeeengt und der Inhalt der Sammelgefäße anschließend quantitativ in tarierte Bechergläser überführt. Nach erneuter Trocknung wurde die Staubdepositions menge durch Differenzwägung des Becherglases ermittelt. Für die Metallanalytik wurde der Inhalt der Bechergläser anschließend in Aufschlussgefäße überführt und einem Mikrowellendruckaufschluss mit einem oxidierenden Säuregemisch unterzogen. Die Elementanalytik der Aufschlusslösungen erfolgte nach Verdünnung und Zugabe interner Standards mittels ICP-MS („Inductively coupled plasma mass spectrometry“) in Anlehnung an DIN EN 15841.

2.3.2 Bioindikatorpflanzen: Graskulturen

Die Methoden des Biomonitoring dienen zur Beurteilung der Anreicherung und Wirkung von Schadstoffen in lebenden Organismen. Biomonitoring kann prinzipiell mit einer Vielzahl an Organismen durchgeführt werden. So können sowohl Pflanzen als auch Tiere als Bioindikatoren herangezogen werden. Generell wird zwischen zwei Monitoringansätzen unterschieden: aktivem und passivem Monitoring. Passives Biomonitoring betrachtet Organismen, welche im Untersuchungsgebiet bereits vorhanden sind, sich dort etwa natürlich entwickelt haben oder aber kultiviert werden. Bei aktivem Biomonitoring werden vorbereitete Zielorganismen an ausgesuchten Standorten ausgebracht und für einen definierten Zeitraum exponiert.

Das aktive Monitoring mit Indikatorpflanzen bietet dabei den Vorteil, dass die unter standardisierten Bedingungen angezogenen Kulturen an verschiedenen Standorten in den gleichen Expositionseinrichtungen ausgebracht werden können und standorttypische Einflussfaktoren (z. B. Bodenart, Geologie, Oberflächennutzung) weitest möglich reduziert werden. Somit sind ermittelte atmosphärisch induzierte Schadstoffwirkungen und deren Akkumulation zwischen verschiedenen Standorten miteinander vergleichbar. Für eine bestmögliche Vergleichbarkeit ist neben der standardisierten Aufzucht der Indikatorpflanzen auch die Wahl des Standortes von großer Bedeutung. So ist an jedem Standort eine freie Anströmbarkeit der Indikatorpflanze zu gewährleisten.

Im Rahmen von BiomonPOP wurden standardisierte aktive Biomonitoringmethoden verwendet. Dabei dienen kleine Graskulturen (Abb. 2) für die Beurteilung der Akkumulation von Metallen in Pflanzen (VDI 3957 Blatt 2). Als standardisierter aktiver pflanzlicher Bioindikator hat sich das Welsche Weidelgras der Sorte Lema (*Lolium multiflorum* Lam. ssp. *italicum*) bewährt. Diese Grassorte wird bereits seit

über 20 Jahren vom LfU an den landesweiten immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) verwendet und liefert seither adäquate Ergebnisse. Die Expositionszeit der Graskulturen betrug jeweils vier Wochen. Im Verlauf eines Untersuchungsjahres wurden 5 aufeinanderfolgende Expositionen zwischen Mai und September durchgeführt. Pro Expositionsintervall wurden je Standort zwei kleine Graskulturen (Topfdurchmesser 14 cm) exponiert und untersucht. Für die Metallanalytik genügt die geerntete Menge Gras aus einer kleinen Graskultur, die rund 20 g frischem Probenmaterial entspricht. Die Graskulturen wurden auf einer Höhe von 1,5 m über Grund exponiert. Zur Wasserversorgung waren die einzelnen Grastöpfe mit Wasserreservoirs von 7 L ausgestattet. Als Substrat diente so genannte Nullerde, eine Mischung aus Einheitserde Typ 0, Weißtorf und CaCO₃. Das Substrat für ein gesamtes Jahr stammte aus einer einzelnen durchmischten und abgedeckten Charge und wurde im Vorfeld der Verwendung auf die Metallgehalte untersucht.

Die Qualität der für die Anzucht verwendeten Erde ist durchaus kritisch, da die Pflanze neben dem zur Ermittlung des atmosphärischen Metalleintrags zu untersuchenden Aufnahmepfad über die Blattoberfläche auch relevante Mengen der Metalle aus dem Substrat über die Wurzeln aufnimmt. Zur Beurteilung der Metallbelastung der Gräser wurde ausschließlich der Zuwuchs über die vierwöchige Expositionszeit beprobt. Zu Beginn der Exposition wurden die Gräser auf eine definierte Länge zurückgeschnitten und mit einer definierten Menge Düngerlösung gegossen. Bei der Ernte wurden die Graskulturen auf derselben Höhe geschnitten wie bei Beginn der Exposition. Sowohl bei der Exposition als auch bei der Probennahme wurde auf eine geringstmögliche Kontamination geachtet. Die Proben der Graskulturen wurden vor Ort direkt in luftdichte PE-Beutel verpackt. Die Proben wurden gekühlt transportiert (< 8 °C) und bis zur Probenaufbereitung und Analytik ebenfalls bei < 8 °C gelagert.

Probenaufbereitung und Analyse der Graskulturen wurde im LfU-Labor für Schwermetallanalytik durchgeführt. Dazu wurden die ungewaschenen Grasproben zunächst bei 40°C getrocknet und danach analysenfein vermahlen. Ein Aliquot des Probenmaterials wurde anschließend in Aufschlussgefäße überführt. Nach einem Mikrowellendruckaufschluss mit einem oxidierenden Säuregemisch erfolgte die Elementanalytik der Aufschlusslösungen nach Verdünnung und Zugabe interner Standards mittels ICP-MS. Quecksilber wurde in Anlehnung an EPA-Methode 7473 (U.S. EPA. 1998) mit Hilfe eines Feststoffanalysators direkt aus der getrockneten Feststoffprobe bestimmt.

2.3.3 Passivsammler: NO₂ und NH₃

Im Rahmen von BiomonPOP wurden die Luftkonzentrationen von Stickstoffdioxid (NO₂) und Ammoniak (NH₃) mit Passivsammlern untersucht. Das Grundprinzip der Passivsammler basiert auf der Diffusion der Zielmoleküle durch einen Konzentrationsgradienten längs einer definierten Wegstrecke. Der Konzentrationsgradient entsteht aufgrund der chemischen Bindung der Zielmoleküle an einem Sammelmedium. Dieses Sammelmedium kann beispielsweise ein mit Reagenz beschichteter Filter sein.

Mit Hilfe der Passivsammler kann über eine Dauer von 4 Wochen die mittlere Konzentration von NO₂ und NH₃ bestimmt werden (DIN EN 16339 und VDI 3869 Blatt 4). Bei den hier verwendeten Passivsammlern diffundieren die zu untersuchenden Gase zu einem mit einem Reagenz getränkten Quarzfaserfilter. Im Falle von NO₂ wurde Triethanolamin als Reagenz verwendet, das NO₂ diffundiert an die Oberfläche des getränkten Filters und wird dort chemisch gebunden.

Im Falle von NH₃ wurde als Reagenz Phosphorsäure verwendet. Hierbei reagiert das Ammoniak mit der Säure und bildet stabiles Ammonium. Das zylinderförmige Gehäuse der Passivsammler weist einen Durchmesser von 20 mm und eine Höhe von 10 mm auf (Abb. 3). Innerhalb des Zylinders befindet sich ein Rundfilter (Quarzfaserfilter) mit dem Reagenz, der Boden des Zylinders ist mit einem für die Gase durchlässigen Filter beziehungsweise Gitter versehen, während der Deckel mit einer Kappe verschlossen ist. Das Reagenz war in ausreichender Menge vorhanden, so dass es über die 4-wöchige Expositionsdauer nicht zu einer Sättigung mit NO₂ beziehungsweise NH₃ kommen konnte.

Die Expositionshöhe betrug rund 3,5 m über Grund, die Sammler waren dabei unter einem Wetter-schutzdach angebracht (Abb. 3).

Nach den Probenahmen wurden die Sammler in einem gekühlten Behälter (< 8 °C) ins Zentrallabor des LfU gebracht. Im Labor wurden die Gehäuse zerlegt, die beschichteten Quarzfaserfilter entnommen und mit Reinstwasser eluiert. Das Eluat wurde ionenchromatographisch beziehungsweise photometrisch auf Ammonium beziehungsweise Nitrit untersucht. Aus den im Labor gemessenen Ammonium- oder Nitritmengen wurde über Diffusionsgesetze und über einen Kalibrationsfaktor die mittlere Konzentration von Ammoniak beziehungsweise Stickstoffdioxid in der Umgebungsluft bestimmt.



Abb. 3: NO₂ und NH₃ Passivsammler unter Wetter-schutzdach an der Spitze der 3,5 m langen Haltestange.



Abb. 4: Messpunkt MEM_05. Zu erkennen sind: Windmast, kleine Graskulturen, Bergerhoff-Becher und Passivsammler.

2.3.4 Windmast

Die Verbreitung luftgetragener Schadstoffe geschieht hauptsächlich über den Wind. Somit kann eine klare Zuordnung von Messwerten zu einer Schadstoffquelle direkt mit der vorherrschenden Windrichtung verknüpft werden. Die Kenntnis der lokalen Windverhältnisse an den Messstandorten während der Expositionszeiträume ist somit wesentlich. Eine verlässliche Information über die vorherrschenden lokalen Windverhältnisse lässt sich ausschließlich über Messungen in der nahen Umgebung der Messstandorte gewinnen. Bei Messungen der Windparameter sollte vor allem auf die folgenden zwei Prämissen geachtet werden: ein ausreichender Abstand der Windmessstation zu umliegenden Hindernissen sowie eine ausreichende Messhöhe über Grund (VDI 3786 Blatt 2). Die Beachtung beider Voraussetzungen trägt dazu bei, den Einfluss lokaler Verwirbelungen/Turbulenzelemente auf die Messung gering zu halten.

Am intensiv untersuchten Verkehrsstandort (Memmelsdorf) wurde im Rahmen des Projekts ein 10 m Windmast mit Schalensternanemometer und Windfahne (Adolf Thies GmbH & Co. KG, Göttingen), sowie einem Datenlogger (Aeolog Pro, INENSUS GmbH, Goslar) auf einer Freifläche etwa 700 m südöstlich der Kreuzung installiert (Abb. 4, Abb. 7). Der Datenlogger erfasste jeweils die Windrichtung und Geschwindigkeit als Minutenmittelwerte. Zur Darstellung der lokalen Windverhältnisse wurden aus den Daten 10-Minutenmittelwerte berechnet und eine Windrose für den gesamten Messzeitraum erstellt (siehe Abb. 9).

2.4 Messstandorte

Zur Untersuchung des Straßenverkehrs als Quelle für Metalleinträge wurden drei Standorte mit unterschiedlichen Anzahlen an Messpunkten eingerichtet: Memmelsdorf (MEM) mit sechs Messpunkten, Ansbach (ANS) mit einem Messpunkt und Kronach (KRO) mit einem Messpunkt. Die Auswahl der Standorte wurde anhand ihrer Nähe zu Kreuzungen von stärker befahrenen Straßen getroffen. Dabei spielte sowohl die Verkehrsmenge (mittlere Anzahl an Kfz) sowie die freie Anströmbarkeit der Standorte eine Rolle. Eine Übersicht über die Lage der Standorte sowie der DBS Kulmbach ist in Abb. 5 dargestellt. Die angewendeten Methoden und Beobachtungszeiträume sind in Abb. 15 auf Seite 31 dargestellt.

An den Standorten ANS und KRO wurde jeweils ein Messpunkt an innerstädtischen Kreuzungen eingerichtet. Diese beiden Messpunkte dienten zur Sondierung für die Neueinrichtung einer verkehrsnahen DBS. Mit Beginn 2018 wurde der Standort ANS in eine DBS umgewandelt. In MEM wurden intensivere Untersuchungen zum Einfluss des Straßenverkehrs auf den räumlichen Schadstoffeintrag im Umfeld einer Kreuzung mit insgesamt sechs Messpunkten durchgeführt. Dabei wurden mehrere Messpunkte in der potenziellen Hauptwindrichtung in einer linienförmigen Anordnung mit zunehmender Distanz zur Kreuzung positioniert (Transekt). Auf diese Weise kann eine Aussage darüber getroffen werden ob die Kreuzung tatsächlich eine Schadstoffquelle darstellt und inwiefern sich ihr Einfluss über die Distanz verändert. Die potenzielle langjährige Hauptwindrichtung wurde im Vorfeld mit Hilfe von Modellrechnungen ermittelt.

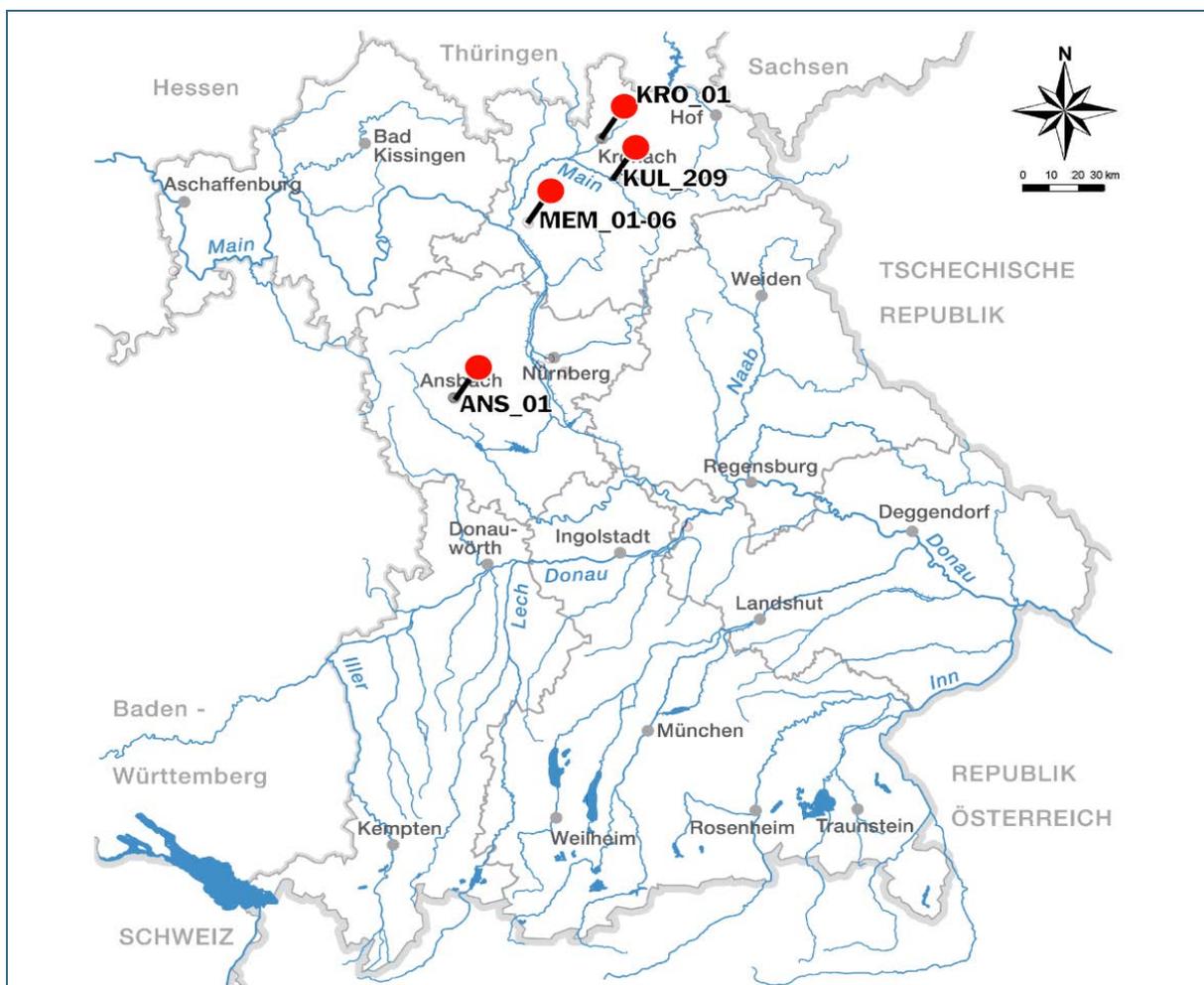


Abb. 5: Lage der Standorte zur Untersuchung des Metalleintrags in Bayern.

2.4.1 Intensivstandort: Memmelsdorf (MEM)

Die räumliche Ausbreitung des Schwermetalleintrags aus dem Straßenverkehr wurde an einer Kreuzung mit für den ländlichen Raum typischem bis hohem Verkehrsaufkommen untersucht. Der Standort MEM befindet sich westlich der Gemeinde Memmelsdorf, an der Abzweigung der Bamberger Straße (BA 5) von der Staatsstraße St 2190. Das durchschnittliche Verkehrsaufkommen für das Jahr 2010 betrug laut Zählungen des staatlichen Bauamtes Bamberg an der St 2190 rund 16.900 Pkw/Tag und 540 Lkw/Tag. Eine Ampelanlage sorgt für häufiges Bremsen und Anfahren der Kraftwagen, dabei kann mit erhöhtem Abrieb der Bremsscheiben und Bremsbeläge gerechnet werden.

Der räumliche Einfluss der Kreuzung auf den Schadstoffeintrag wurde mit der Transektmethode untersucht. Im Umfeld der Kreuzung wurden insgesamt sechs Messpunkte eingerichtet. Dabei wurden drei Messpunkte in der potenziellen Hauptwindrichtung in einer linienförmigen Anordnung mit zunehmender Distanz zur Kreuzung positioniert (MEM_01 bis MEM_03). Zusätzlich wurde ein Kontrollmesspunkt entgegen der potenziellen Hauptwindrichtung nahe der Kreuzung eingerichtet (MEM_04). Abb. 6 zeigt die Messpunkte MEM_01, MEM_02 und MEM_04. Eine Übersicht der Messpunkte gibt Abb. 7. Laut Hypothese sollte die Schadstoffkonzentration entlang der linienförmigen Messpunkteanordnung von MEM_01 nach MEM_03 abnehmen und der Kontrollmesspunkt (MEM_04) niedrigere Schadstoffwerte als der in gleicher Distanz von der Straße positionierte Transektmesspunkt (MEM_02) in Hauptwindrichtung aufweisen. Auf diese Weise kann eine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob die Kreuzung eine Schadstoffquelle darstellt und inwiefern sich ihr Einfluss über die Distanz verändert. Diese Methode setzt eine freie Anströmbarkeit aller Messpunkte und eine klare Hauptwindrichtung voraus. Durch die ebene Umgebung ohne nennenswerte Hindernisse ist eine freie Anströmbarkeit aller Messpunkte am Standort MEM ausgezeichnet gegeben.

Modellrechnungen der mittleren Windrichtungshäufigkeiten (durchgeführt am LfU mit SynAKS, metSoft GbR, Heilbronn) zeigten eine deutliche Dominanz von südöstlichen Windrichtungen (Abb. 8). Entsprechend der modellierten Hauptwindrichtung wurde das Transekt in nordwestlicher Richtung in 2 m, 12 m und 30 m (MEM_01, MEM_02 und MEM_03) Distanz zum Fahrbahnrand eingerichtet. Messpunkt MEM_04 wurde südlich der Kreuzung in einer Distanz von 12 m zur Fahrbahn eingerichtet. Ein Referenzpunkt für die lokale Hintergrundbelastung (MEM_05) wurde, im von der Kreuzung unbeeinflussten Bereich, circa 700 m südwestlich der Kreuzung eingerichtet. Der Hintergrundmesspunkt befand sich auf einer Wiese, in nordöstlicher Richtung, in einer Distanz von circa 40 m, schloss eine Ackerfläche an. Zur Beurteilung des tatsächlichen Windfeldes am Messstandort wurde an MEM_05 zusätzlich ein Windmessmast mit einer Höhe von 10 m aufgestellt.



Abb. 6: Messpunkte 01, 02 und 04 am Standort MEM mit Radweg zwischen 01 und 02.

Die tatsächlich vorherrschenden Windrichtungen an der Kreuzung wichen im Beobachtungszeitraum deutlich von den modellierten Windrichtungen ab (Abb. 9). Während der beiden Messjahre dominierten deutlich die west-südwestlichen Windrichtungen, mit nur einem relativ geringen Anteil an südöstlichen Windrichtungen. Somit konnte der Standort MEM_04 nicht als Kontrollpunkt entgegen der Hauptwindrichtung herangezogen werden. Das Transekt selbst bleibt dennoch aussagekräftig. Im zweiten Messjahr wurde ein zusätzlicher Messpunkt (MEM_06) östlich der Kreuzung eingerichtet, auch hier wurde eine Distanz von 12 m zum Fahrbahnrand gewählt. Dieser Messpunkt liegt in der tatsächlichen Hauptwindrichtung und sollte somit stärker als MEM_02 und MEM_04 von der Kreuzung beeinflusst sein.

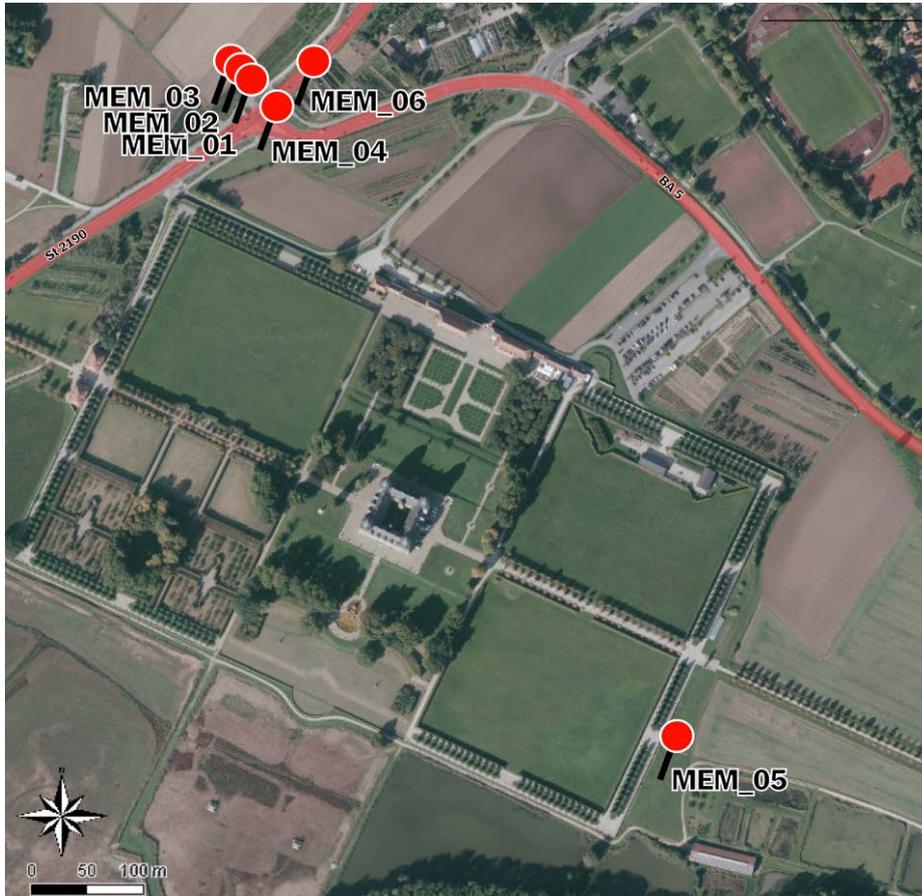


Abb. 7:
Lage der Messpunkte
am Intensivstandort
MEM.

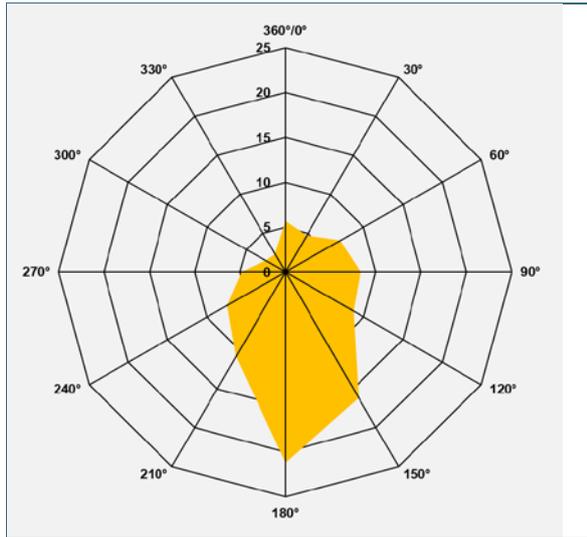


Abb. 8: Modellrechnung der mittleren Windrichtungshäufigkeiten (%) am Standort MEM.

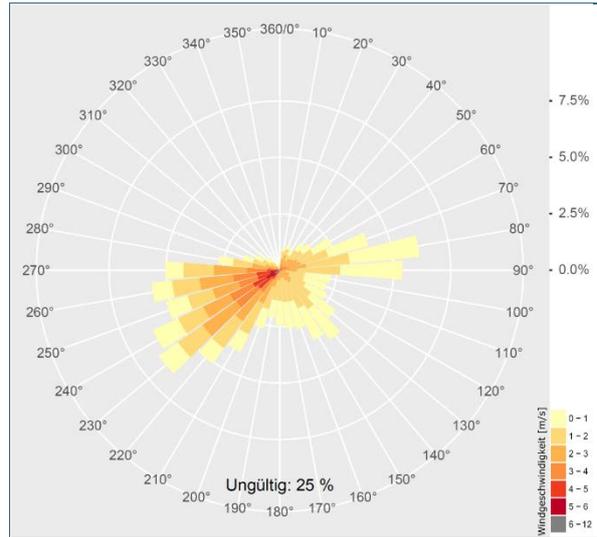


Abb. 9: Gemessene Windrichtungshäufigkeiten (%) am Standort MEM, Zeitraum: 07.2016 – 12.2017.

2.4.2 Verkehrsnahe Punktmessungen: Ansbach und Kronach

Das LfU betreibt bereits seit 1993 ein kontinuierliches bayernweites Messnetz mit aktivem Biomonitoring. An diesen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) wird heute die Belastung mit persistenten Schadstoffen ausschließlich im ländlichen Hintergrund untersucht. Die bislang einzige verkehrsnaher DBS am Mittleren Ring in München musste 2004 aufgegeben werden. Dort hatte in den vergangenen Jahren der Bewuchs durch Hecken und Bäume so stark zugenommen, dass eine tatsächliche verkehrsnaher Situation nicht mehr gegeben war. Daher wurde im Rahmen von BiomonPOP eine Standortsondierung an zwei verkehrsnahen Standorten in Kronach (KRO) und Ansbach (ANS) durchgeführt.

Der Standort KRO liegt an der Kreuzung der drei Bundesstraßen B 85, B 173 und B 303 im Süden der Stadt Kronach. Das Verkehrsaufkommen für das Jahr 2010 betrug laut staatlichem Bauamt Bayreuth mindestens rund 24.400 Pkw/Tag und 1.900 Lkw/Tag an der Kreuzung. Bemerkenswert ist das hohe relative Aufkommen an Lkws. Der südliche Teil Kronachs ist in einem nordsüdlich verlaufenden Tal gelegen, der Wind am Standort KRO kommt deshalb hauptsächlich aus südlichen Richtungen. Der Messpunkt KRO_01 liegt 25 m nördlich der Kreuzung, unterhalb einer etwa 3 m hohen Böschung zur Fahrbahn in einem Privatgarten (Abb. 10 & Abb. 11).

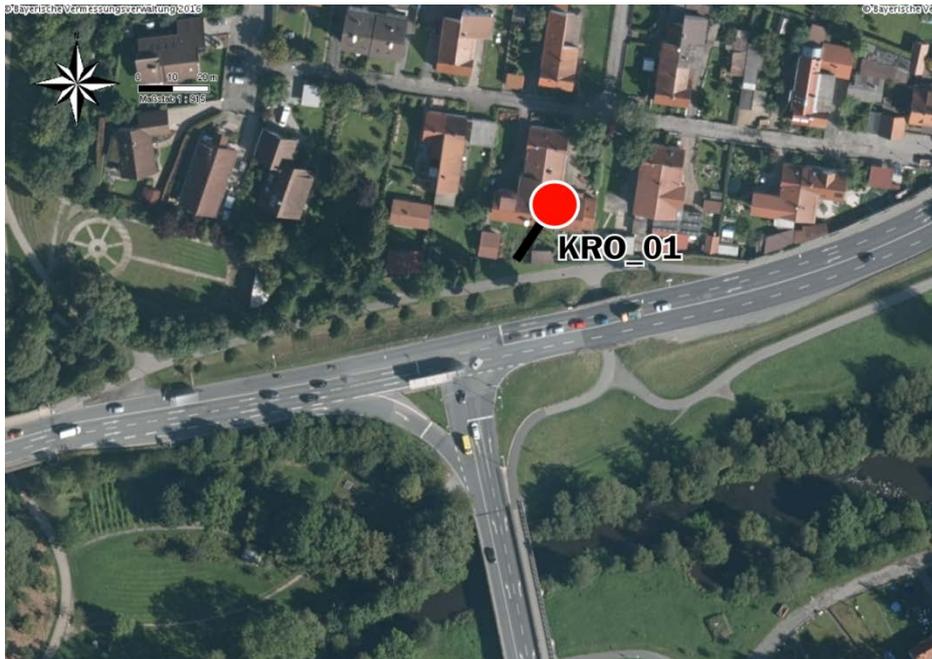


Abb. 10:
Lage des Messpunktes
am Standort KRO.



Abb. 11:
Messpunkt KRO_01, in
einem Privatgarten.

Der Standort ANS ist zentral in der Stadt Ansbach gelegen. Der Messpunkt wurde an einer innerstädtischen Einmündung in eine kombinierte Bundesstraße (B 13 & B 14) mit hohem Verkehrsaufkommen eingerichtet (Abb. 12). Das staatliche Bauamt Ansbach hat im Jahr 2010 an der Kreuzung ein mittleres Verkehrsaufkommen von rund 22.900 Pkw/Tag und 1.400 Lkw/Tag ermittelt. Der Messpunkt ANS_01 liegt 8 m vom Rand der nördlich angrenzenden Fahrbahn entfernt. Im Westen grenzt an den Messpunkt eine Luftgütemessstation des LfU an (Abb. 13). Daten zur Hauptwindrichtung liegen für den Standort nicht vor, allerdings wird die Dominanz westlicher Windrichtungen angenommen. Bei tatsächlich vorherrschender westlicher Anströmung liegt der Messpunkt im Windschatten der Luftgütemessstation. Durch die unmittelbare Nähe zur Straße sollte diese potenzielle Abschirmung allerdings einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Messungen haben. Von Juni 2017 bis Oktober 2017 wurde angrenzend an den Messpunkt eine neue Rechtsabbiegerspur errichtet. Somit verringerte sich der Abstand des Messpunktes zum Fahrbahnrand von circa 8 m auf circa 2 m.

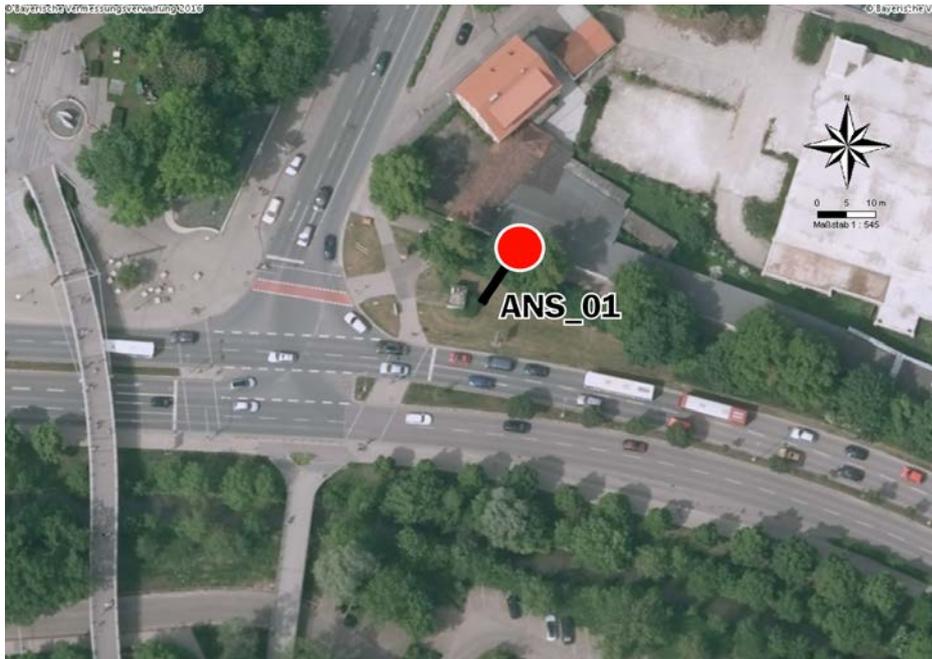


Abb. 12:
Lage des Messpunktes
am Standort ANS.



Abb. 13:
Messpunkt ANS_01,
vor Umwandlung in
DBS-Standort.

Nach der Sichtung der im Laufe des Jahres 2016 gesammelten Proben beider Standorte (KRO und ANS) wurde u. a. auf Grundlage der Messdaten entschieden, den Standort Ansbach in eine DBS umzuwandeln. Mit Ende 2017 wurde eine feste Umzäunung am Standort installiert und seit Beginn 2018 ist der Standort als verkehrsbeeinflusste Station Teil des immissionsökologischen Dauerbeobachtungsmessnetzes.



Abb. 14:
Lage des Messpunktes
KUL_209 am Standort
Kulmbach.

2.4.3 Referenzstandort Kulmbach

Der Standort Kulmbach (209_KUL) ist seit 2002 Teil des bayerischen immissionsökologischen Dauerbeobachtungsmessnetzes (DBS). Der Standort befindet sich etwa 4 km südöstlich vom Stadtzentrum Kulmbach auf dem Areal der LfU-Dienststelle Kulmbach am Schloss Steinenhausen. In der unmittelbaren Umgebung des Standortes befindet sich eine wenig befahrene Zufahrtsstraße zum LfU-Gebäude, ein ökologisch bewirtschafteter Acker sowie einige Wiesen und Gehölze (Abb. 14). KUL_209 weist keine bemerkenswerten Auffälligkeiten bezüglich der Immissionen von Metallen oder NH₃ auf und ist somit vergleichbar mit anderen DBS im bayerischen ländlichen Hintergrund. Durch seine unmittelbare Nähe zur LfU-Dienststelle Kulmbach war eine intensive Betreuung des Standortes während der Projektlaufzeit möglich. Aufgrund der oben genannten Charakteristika des Standortes wurde dieser als Referenzstandort gewählt.

2.5 Untersuchungszeiträume

Der Untersuchungszeitraum im Projekt BiomonPOP betrug zwei Jahre. Aufgrund einer relativ kurzen Projektplanungsphase konnten die Untersuchungen teilweise nicht an allen Messpunkten zum gleichen Zeitpunkt begonnen werden (eine Übersicht gibt Abb. 15). Als erster Messpunkt wurde KRO_01 am 9. Februar 2016 eingerichtet, nach vier Wochen folgte darauf die Einrichtung von MEM_01 – MEM_04 und ab Anfang Mai 2016 wurden die Messpunkte ANS_01 und MEM_05 eingerichtet. Mit Ablauf des ersten Untersuchungsjahres wurde der Messpunkt KRO_01 aus o.g. Gründen aufgelassen und dessen Messeinrichtungen zur Ausstattung eines sechsten Messpunktes am Standort Memmelsdorf verwendet (MEM_06). Der Messpunkt ANS_01 wurde mit Beginn 2018 in eine DBS umgewandelt und dient nun als dauerhafter straßennaher Messpunkt.

Messausfälle kamen vereinzelt in der Projektlaufzeit vor. So wurden am Standort Memmelsdorf im Juni 2016 (MEM_05) und im Mai 2017 (MEM_01 und MEM_02) Proben durch Vandalismus verunreinigt oder zerstört. Zusätzlich kam es am Windmast zeitweise zu Ausfällen des Datenloggers. Neben dem Verlust von Proben schränken ebenfalls kontaminierende Ereignisse die Aussagekraft der Untersuchungen ein. So wurde am Standort Ansbach von Juni bis August 2017 direkt neben dem Messpunkt eine Straßenbaumaßnahme durchgeführt (Erweiterung der Residenzstraße um eine Rechtsabbiegerspur). Diese Baumaßnahmen führten zu einem erhöhten Staubaufkommen, wie aus den Messergeb-

nissen deutlich sichtbar wird. Auch am Messpunkt MEM_06 wurden im Zuge der Probenahmen Auffälligkeiten dokumentiert. Teilweise mussten deshalb Messwerte von den Bewertungen ausgeschlossen werden.



Abb. 15: Untersuchungszeiträume der verschiedenen Methoden an allen betrachteten Messpunkten. WGR_K: Graskultur, BGH: Bergerhoff-Methode.

2.6 Untersuchungsergebnisse

2.6.1 Metalle in der Staubdeposition

Die Untersuchungen zur Staubdeposition zeigen, dass in Straßennähe sowohl die Gesamtstaubdeposition als auch die Metalldepositionen deutlich erhöht sind. In den folgenden Abbildungen sind die Depositionsraten teilweise in Form von Boxplots dargestellt. Diese Darstellungsform von Messwerten dient dazu, komplette Datensätze und wichtige statistische Kennwerte in einer übersichtlichen Form darzustellen: die Boxen beinhalten 50 % aller Messwerte eines Messpunktes, Unter- und Obergrenze der Box entsprechen dem 25. beziehungsweise 75. Perzentil. Die horizontale Linie innerhalb einer Box stellt den Median dar, vertikale Linien auf und unter den Boxen reichen bis zu den Messwerten welche sich noch im 1,5-fachen Interquartilsbereich befinden und einzelne Punkte außerhalb der Boxen zeigen Extremwerte an.

Wenn nicht anders erwähnt, werden in den folgenden Abbildungen Ausreißer, zur Verbesserung der Lesbarkeit, nicht dargestellt. In die zur Bewertung berechneten arithmetischen Mittelwerte wurden diese aber, mit wenigen dokumentierten Ausnahmen, miteinbezogen. Ausreißer wurden generell als Werte außerhalb des dreifachen Interquartilsabstandes über beziehungsweise unter dem 75. beziehungsweise 25. Perzentil definiert.

Depositionsraten des Gesamtstaubes

In Abb. 16 sind die Staubdepositionen über den gesamten Beobachtungszeitraum jeweils für die einzelnen Messpunkte dargestellt. Es wird deutlich, dass an verkehrsbeeinflussten Messpunkten (ANS, KRO, MEM_01 und MEM_02) deutlich mehr Staub eingetragen wird als an den verkehrsfernen Messpunkten. Diese Tatsache ist einerseits dem Kfz-Verkehr als direkte Staubquelle geschuldet (z. B. Brems-, Reifen- und Fahrbahnabrieb), andererseits wirbeln die vorbeifahrenden Kfz den bereits auf der Fahrbahn abgelagerten Staub immer wieder auf.

Abb. 17 zeigt die Jahregänge der Staubdepositionsraten für die Jahre 2016 und 2017 (für diese Darstellung wurden die Messwerte von extremen Ausreißern bereinigt). Neben den erhöhten Depositionsraten in Straßennähe sind deutliche Jahregänge in der Staubdeposition sichtbar. Diese sind insbesondere an den straßenverkehrsfernen Messpunkten gut zu erkennen. Vor allem in KUL und MEM_05 sind in den Sommermonaten die Staubeinträge deutlich erhöht.

Dies liegt neben dem Vorhandensein pflanzlicher Partikel (z. B. Pollen, Pflanzenteile oder durch Ernte freigesetzte Partikel) auch am generell trockeneren Untergrund und der damit zusammenhängenden vermehrten Aufwirbelung und Verfrachtung von Staubpartikeln durch den Wind. An den Verkehrsmesspunkten ist dieser Verlauf ebenfalls ersichtlich, wird jedoch teilweise durch größere Schwankungen überlagert (z. B. MEM_02). Die Depositionsraten der untersuchten Metalle sind eng an die Gesamtstaubdeposition gekoppelt und zeigen somit im Hinblick auf Jahregänge und Konzentrationsunterschiede an den verschiedenen Messpunkten ähnliche Verläufe (Abb. 19).

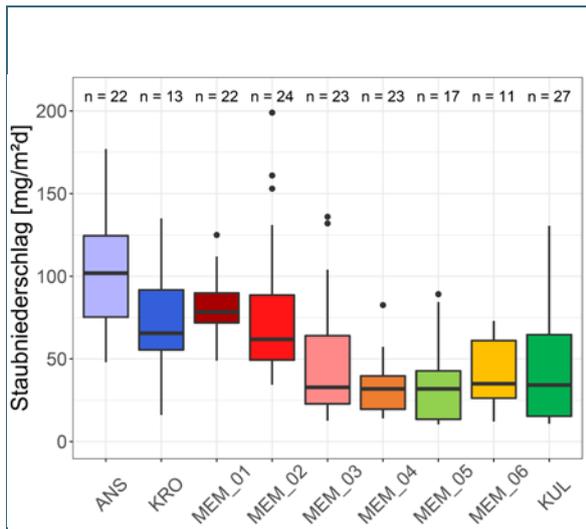


Abb. 16: Messergebnisse der Staubdepositionsraten an allen Messpunkten über den gesamten Beobachtungszeitraum.

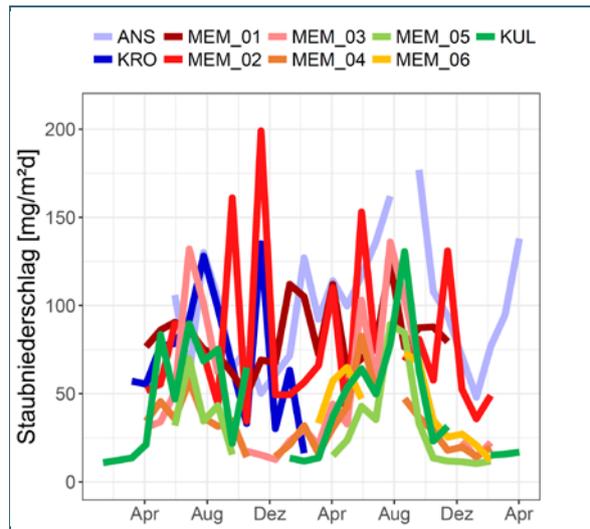


Abb. 17: Zeitreihen der Staubdepositionsraten an allen Messpunkten für die Jahre 2016 und 2017.

Vergleich der mittleren Metalldepositionen

Erhebliche Unterschiede in der Höhe der beobachteten Depositionsraten gibt es für die verschiedenen Metalle. So wird an verkehrsnahen Messpunkten beispielsweise im Mittel rund 27.000-mal mehr Eisen als Cadmium eingetragen (Eisen ist ein sehr häufiges Element in der Erdkruste, Cadmium ist hingegen extrem selten). An den Hintergrundstandorten wird im Mittel Eisen immerhin noch rund 6.000-fach mehr eingetragen als Cadmium. Abb. 18 zeigt die mittleren Depositionsraten der einzelnen Metalle je Messpunkt über die gesamte Beobachtungsdauer, gestaffelt nach der Höhe des Eintrags. Als Mittelwert wurde für diese Abbildung der Median gewählt (unter Berücksichtigung der Ausreißer). Dies minimiert den Einfluss von Extremwerten und betont damit eher die Normalsituation an den Messpunkten. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten der einzelnen Teilabbildungen.

Sowohl im Hintergrund (MEM_05 und KUL) als auch verkehrsbeeinflusst (ANS, KRO & MEM_01) zeigen die beiden Elemente Eisen (Fe) und Aluminium (Al) die mit Abstand höchsten Einträge. Beide Elemente kommen sehr häufig in der oberen Erdkruste vor: Al circa 8 % und Fe circa 3 % (WEDEPOHL 1995). Weitere sehr prominente Elemente sind Zink (Zn), Titan (Ti), Mangan (Mn), Kupfer (Cu) und Barium (Ba). Ti und Mn sind relativ häufige Elemente der oberen Erdkruste mit circa 0,3 % und 0,05 % (WEDEPOHL 1995), Ti kann zu geringen Anteilen auch aus dem Abrieb von Bremsbelägen stammen, der geogene Eintrag ist aber höchstwahrscheinlich die dominierende Quelle. Zn und Cu stammen vornehmlich als Bremsabrieb aus dem Straßenverkehr (THROPE und HARRISON 2008; GRIGORATUS und MARTINI 2015). Ba hingegen findet sich ebenfalls relativ häufig in der oberen Erdkruste (circa 0,07 %) wird aber auch durch den Straßenverkehr emittiert (Brems- und Reifenabrieb). Alle weiteren untersuchten Metalle sind nur zu geringen Teilen in der Erdkruste vorhanden, erhöhte Einträge in Straßennähe stammen somit entweder direkt aus dem Straßenverkehr oder werden indirekt durch Staubaufwirbelung durch die Fahrzeuge erhöht. Mit Ausnahme von Cadmium (Cd) und Thallium (Tl) ist die Deposition aller Metalle in Straßennähe erhöht, dabei lag der Thallium-Eintrag an allen Messpunkten meistens unter der analytischen Bestimmungsgrenze (BG).

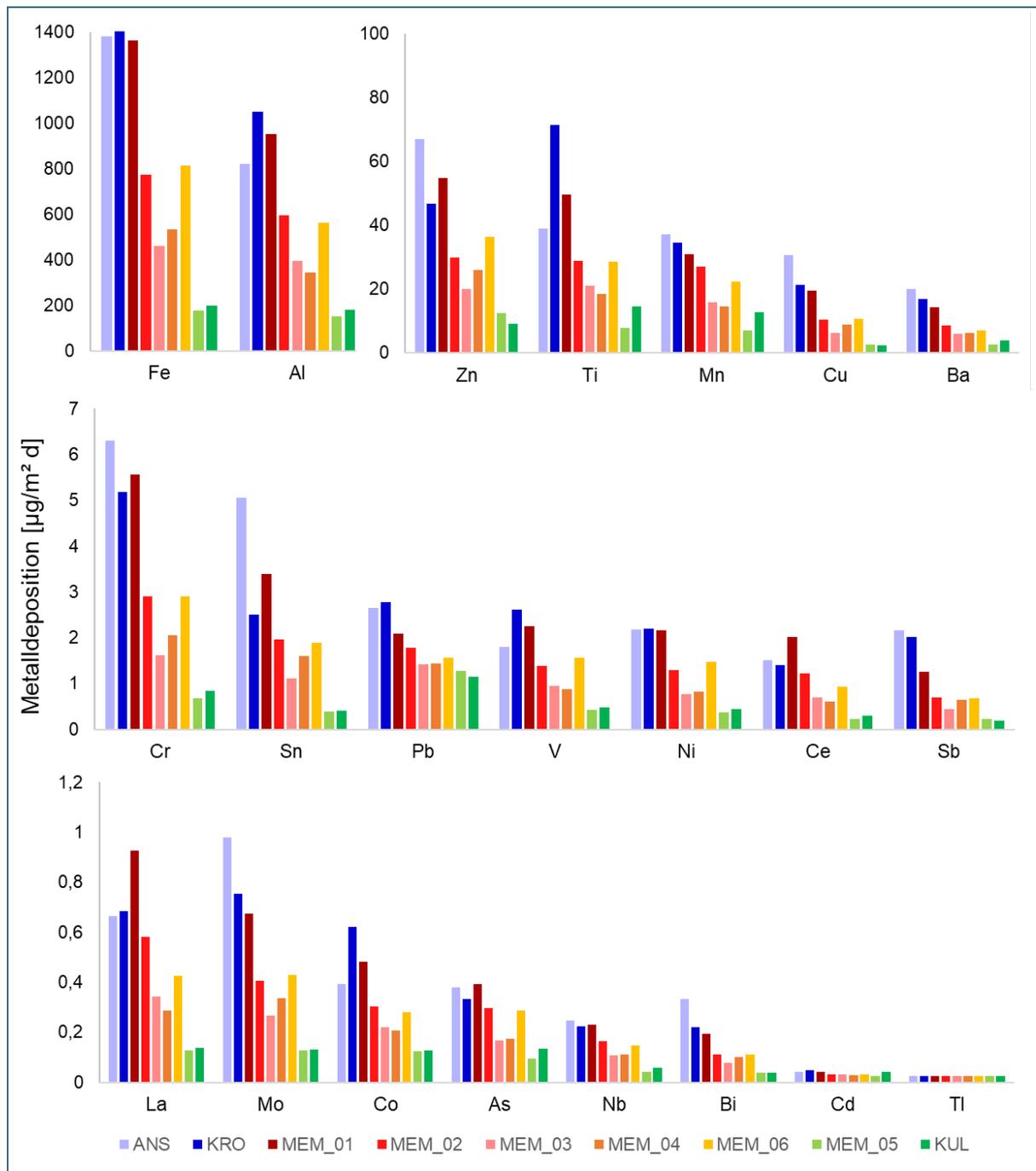


Abb. 18: Mittlere Metalldepositionen an allen untersuchten Messpunkten über die gesamte Beobachtungsdauer. Dargestellt sind die Mediane; zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der vier Teilabbildungen.

Ergebnisse einer statistischen Untersuchung zur Klärung, ob signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Messpunkten bestehen und ob der Straßenverkehr folglich als Quelle identifiziert werden kann, werden weiter unten beschrieben.

Vergleich mit Grenzwerten

Grenzwerte für den Eintrag bestimmter Metalle über die Staubdeposition sind in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft i. d. F. v. 24.07.2002) und in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV i. d. F. v. 27.9.2017) als arithmetische Jahresmittelwerte definiert.

Die Grenzwerte nach BBodSchV gelten jedoch nicht ausschließlich für die Depositionsraten, sondern regeln zusätzliche jährliche Frachten an Schadstoffen über alle Wirkungspfade. An den betrachteten Messpunkten werden allerdings keine Einträge über weitere Wirkungspfade erwartet. Eine Zusammenfassung der gültigen Grenzwerte findet sich in Tab. 2. Die Grenzwerte wurden an allen Messpunkten eingehalten (vergleiche Tab. 3).

Tab. 3 zeigt die Jahresmittelwerte (arithmetische Mittel) aller untersuchten Metalle an den einzelnen Messpunkten. In den Mittelwerten sind alle Messwerte enthalten, sofern die entsprechenden Proben während der Probenahme nicht als auffällig dokumentiert und verworfen wurden. Werte unter der analytischen Bestimmungsgrenze (BG) wurden mit $\frac{1}{2}$ BG in die Mittelwerte miteinbezogen.

Komponente	TA Luft	BBodSchV
	$\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$	$\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{d})$
Staubdeposition	350 mg/(m ² d)	
Blei (Pb)	100	110
Chrom (Cr)		82,2
Cadmium (Cd)	2	1,64
Kupfer (Cu)		98,6
Arsen (As)	4	
Nickel (Ni)	15	27,4
Thallium (Tl)	2	
Quecksilber (Hg)	1	
Zink (Zn)		329

Tab. 2:
Grenzwerte für den mittleren Eintrag von nicht gefährdendem Staub sowie bestimmter Metalle nach Technischer Anleitung zur Reinhaltung der Luft und Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung.

Tab. 3: Jahresmittelwerte der Metalldepositionen an allen Messpunkten. Dargestellt sind die arithmetischen Mittelwerte in µg/(m² d), Staub in mg/(m² d).

	KRO		ANS		MEM01		MEM02		MEM03		MEM04		MEM05		MEM06		KUL	
	Jahr 1	Jahr 2																
Al	925,5	n.v.	820,6	1237	835,0	1157	629,8	800,9	388,9	635,7	303,4	478,1	187,5	344,3	n.v.	538,0	333,5	387,4
As	0,35	n.v.	0,35	0,50	0,32	0,45	0,28	0,38	0,21	0,32	0,15	1,35	0,10	0,17	n.v.	0,23	0,14	0,16
Ba	15,8	n.v.	19,2	24,9	12,8	14,7	10,3	13,8	16,6	8,1	5,7	6,4	2,8	4,1	n.v.	7,6	4,2	4,8
Bi	0,20	n.v.	0,31	0,35	0,19	0,20	0,13	0,13	0,08	0,09	0,10	0,11	0,04	0,05	n.v.	0,11	0,04	0,05
Cd	0,054	n.v.	0,045	0,054	0,039	0,052	0,038	0,052	0,039	0,045	0,029	0,033	0,026	0,033	n.v.	0,032	0,046	0,071
Ce	1,42	n.v.	1,59	2,24	2,32	2,93	1,30	1,55	0,73	1,27	0,54	0,78	0,26	0,46	n.v.	0,91	0,55	0,54
Co	0,56	n.v.	0,41	0,62	0,44	0,57	0,33	0,39	0,21	0,31	0,17	0,29	0,11	0,18	n.v.	0,25	0,14	0,16
Cr	5,27	n.v.	6,54	6,60	5,17	6,35	3,39	3,07	1,69	1,94	1,88	2,00	0,75	0,95	n.v.	2,38	0,86	0,96
Cu	19,4	n.v.	28,8	31,7	19,3	19,2	12,2	10,5	7,2	6,4	8,6	9,6	2,8	3,0	n.v.	9,2	2,9	3,4
Fe	1321	n.v.	1385	1719	1278	1509	862,4	985,4	484,2	689,5	445,8	559,5	192,9	292,3	n.v.	693,5	297,3	318,8
La	0,70	n.v.	0,78	1,07	1,30	1,58	0,63	0,71	0,36	0,58	0,27	0,37	0,15	0,23	n.v.	0,41	0,32	0,27
Mn	34,3	n.v.	35,3	47,3	28,8	36,5	33,6	28,6	29,4	26,6	12,7	14,5	9,5	10,1	n.v.	17,5	20,2	21,1
Mo	0,67	n.v.	0,99	0,99	0,72	0,66	0,48	0,41	0,29	0,28	0,33	0,41	0,17	0,17	n.v.	0,36	0,14	0,16
Nb	0,22	n.v.	0,25	0,33	0,23	0,26	0,17	0,17	0,10	0,12	0,10	0,11	0,05	0,06	n.v.	0,14	0,06	0,07
Ni	2,18	n.v.	2,19	3,16	2,11	2,52	1,36	1,49	0,77	1,01	0,77	0,88	0,41	0,58	n.v.	1,09	0,53	0,60
Pb	3,37	n.v.	2,48	3,20	2,02	2,37	1,70	1,93	1,44	1,85	1,37	1,61	1,17	1,44	n.v.	1,46	1,13	1,24
Sb	1,81	n.v.	2,20	2,33	1,27	1,19	0,82	0,74	0,49	0,48	0,62	0,59	0,21	0,24	n.v.	0,70	0,20	0,22
Sn	2,87	n.v.	5,06	5,28	3,42	3,36	2,19	2,01	1,18	1,15	1,68	1,60	0,42	0,51	n.v.	1,92	0,39	0,45
Ti	67,0	n.v.	42,2	69,5	47,7	55,3	33,2	35,5	20,9	25,6	16,9	20,6	9,2	12,8	n.v.	25,1	16,6	16,0
Tl	0,025	n.v.	0,025	0,042	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	n.v.	0,025	0,025	0,025
V	2,32	n.v.	1,80	2,78	2,05	2,75	1,53	1,89	0,93	1,40	0,73	1,07	0,45	0,76	n.v.	1,26	0,66	0,82
Zn	49,1	n.v.	61,2	69,8	51,9	62,9	30,2	33,2	20,6	20,4	21,4	26,8	9,9	12,0	n.v.	26,2	9,5	11,2
Staub	71,5	n.v.	91,2	126,2	79,6	113,3	81,1	94,4	92,5	54,2	28,6	50,9	20,3	29,8	n.v.	39,9	37,9	43,8

Bei Betrachtung der Mittelwerte fällt auf, dass im zweiten Untersuchungsjahr an allen Messpunkten meist höhere Metalldepositionen als im Vorjahr beobachtet wurden. Die einzige Erklärung für den Unterschied zwischen den beiden Jahren ist die unterschiedliche Witterung. Bei Betrachtung der Witterungsverhältnisse in den beiden Messjahren sind Unterschiede in den Windgeschwindigkeiten zu beobachten (siehe Abbildungen zu den Wetterdaten im Anhang, Abb. 79, Abb. 80 und Abb. 81). Die mittleren und maximalen Windgeschwindigkeiten waren im zweiten Messjahr meistens höher als im ersten. Dies führte wahrscheinlich zu einer vermehrten Verfrachtung von Stäuben.

Die Mittelwerte am Messpunkt MEM_06 sollten mit Vorsicht betrachtet werden, hier wurden bei den Probenahmen häufiger Auffälligkeiten dokumentiert, welche auf Einwirken von Dritten hindeuteten und zum Verwerfen der Messwerte führten (Mai und Juni 2017). Beispielsweise wurde die Haltestange schief vorgefunden oder im Sammelbecher befand sich erheblich mehr Wasser als an den anderen Messpunkten. Auch nach dem Verwerfen der als auffällig dokumentierten Messwerte befand noch eine Probe (Juli 2017) mit extrem hohem Staubbiederschlagswert (2100 mg/m²d) im Datensatz. Da diese Probe offensichtlich keinen realen Messwert darstellt, wurden alle Messwerte dieser Probe verworfen.

Zeitreihen der Metalldeposition

Die zeitlichen Verläufe der einzelnen Metalldepositionen über den Beobachtungszeitraum von zwei Jahren (Abb. 19) zeigen vor allem an den verkehrsfernen Messpunkten (KUL und MEM_05) einen deutlichen Jahresgang, mit Maxima in den Sommermonaten und Minima im Winter. Bei Messpunkten, welche eindeutig im Einflussbereich des Straßenverkehrs lagen, ist dieser Verlauf teilweise durch starke Schwankungen überlagert. Für die Darstellung der Jahresgänge wurden die Daten von Ausrei-

ßern bereinigt. Als Ausreißer werden Werte bezeichnet die mehr als den dreifachen Interquartilsabstand oberhalb des 75 % beziehungsweise unterhalb des 25 % Perzentils liegen.

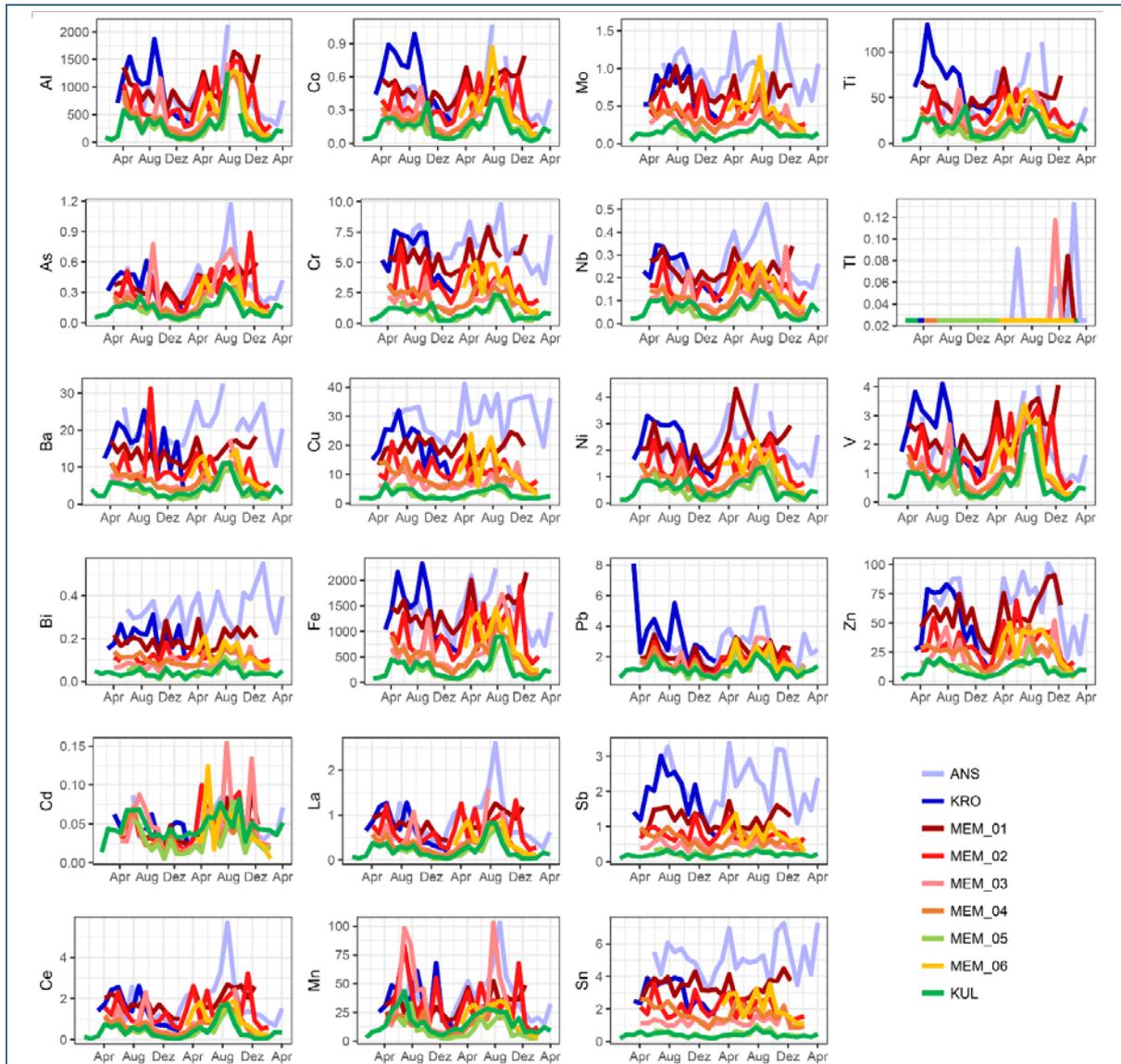


Abb. 19: Jahresverlauf der einzelnen Metalldepositionsraten von Februar 2016 bis April 2018 an allen Messpunkten in $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{d})$.

In den Jahresverläufen sind die höheren Depositionsraten des zweiten Messjahres ebenfalls zu erkennen. Einzelne erhöhte Depositionsraten von Al, As, Ba, Ce, Co, Fe, Mn, Nb, Ni, Ti und V in Ansbach, zwischen Juni und Oktober 2017, sind auf eine Baustelle in unmittelbarer Nähe zum Messstandort zurückzuführen. Teilweise wurden diese Werte als Ausreißer identifiziert und sind nicht in der Abbildung dargestellt. Der Großteil der Metalle welche durch die Bauarbeiten verstärkt eingetragen wurden sind häufige Bestandteile der oberen Erdkruste (Al, Ba, Ce, Fe, Mn, Ti und V; WEDEPOHL 1995). Die erhöhten Werte erklären sich also als Eintrag mineralischer Stäube durch die Baustelle.

Quellzuordnung mittels Transektuntersuchung

Aus den Untersuchungsergebnissen lässt sich klar erkennen, dass die Depositionsraten fast aller Metalle in Straßennähe erhöht sind (Abb. 18 und Abb. 19). Aus dieser Beobachtung lässt sich jedoch nicht ohne weiteres ableiten, ob all diese Metalle tatsächlich ihre Quelle im Straßenverkehr haben oder ob sie nur auf Grund der erhöhten Staubdeposition, durch die ständige Wiederaufwirbelung von der versiegelten Fahrbahnoberfläche, ebenfalls erhöht sind. Zur Klärung dieser Fragestellung ist es notwendig, die Metalldepositionen mit der Gesamtstaubdeposition in Bezug zu setzen, d.h. den Anteil der einzelnen Metalle am Gesamtstaubeintrag zu berechnen. Über diesen relativen Anteil der Metalle können auch Standorte mit sehr unterschiedlichen Staubbelastungen miteinander verglichen werden.

Abb. 20 zeigt den Anteil der Metalle am Gesamtstaubeintrag ($\mu\text{g}/\text{mg}$) für die Transektmessung am Standort Memmelsdorf. In den verschiedenfarbigen Boxplots sind jeweils alle Messungen der straßennahen Messpunkte MEM_01, MEM_02 und MEM_03 sowie des Hintergrundmesspunktes MEM_05 enthalten. Messwerte unter der analytischen Bestimmungsgrenze wurden in diese Abbildung nicht einbezogen. Die Messpunkte sind in Abb. 20 anhand ihres Abstands zum Straßenrand sortiert. Bei Betrachtung der Abbildung wird deutlich, dass der Metallanteil im Gesamtstaub für die meisten Metalle an allen vier Messpunkten relativ ähnlich ist. Die Wertebereiche der Boxen liegen meist in vergleichbarer Größenordnung. Mit unterschiedlichem Abstand zur Fahrbahn verändert sich der Metallanteil in der Staubdeposition für viele Metalle also kaum.

Einige wenige Metalle scheinen jedoch eine gewisse Veränderung ihres Anteils im Staub mit der Distanz zur Straße aufzuweisen (z. B. Cd, Cu, Pb und Zn). Um zu überprüfen, ob sich die Metallanteile an den einzelnen Messpunkten statistisch signifikant voneinander unterscheiden, wurde eine ANOVA (ANalysis Of VAriance) durchgeführt. In diesem Falle wurde ein Test nach Kruskal-Wallis für den Vergleich der Transektmesspunkte MEM_01 und MEM_03 sowie des Hintergrundmesspunktes MEM_05 verwendet. Mit diesem Test wird ermittelt ob es zwischen allen getesteten Messpunkten signifikante Unterschiede gibt. Allerdings wird daraus noch nicht ersichtlich zwischen welchen Messpunkten diese Unterschiede bestehen.

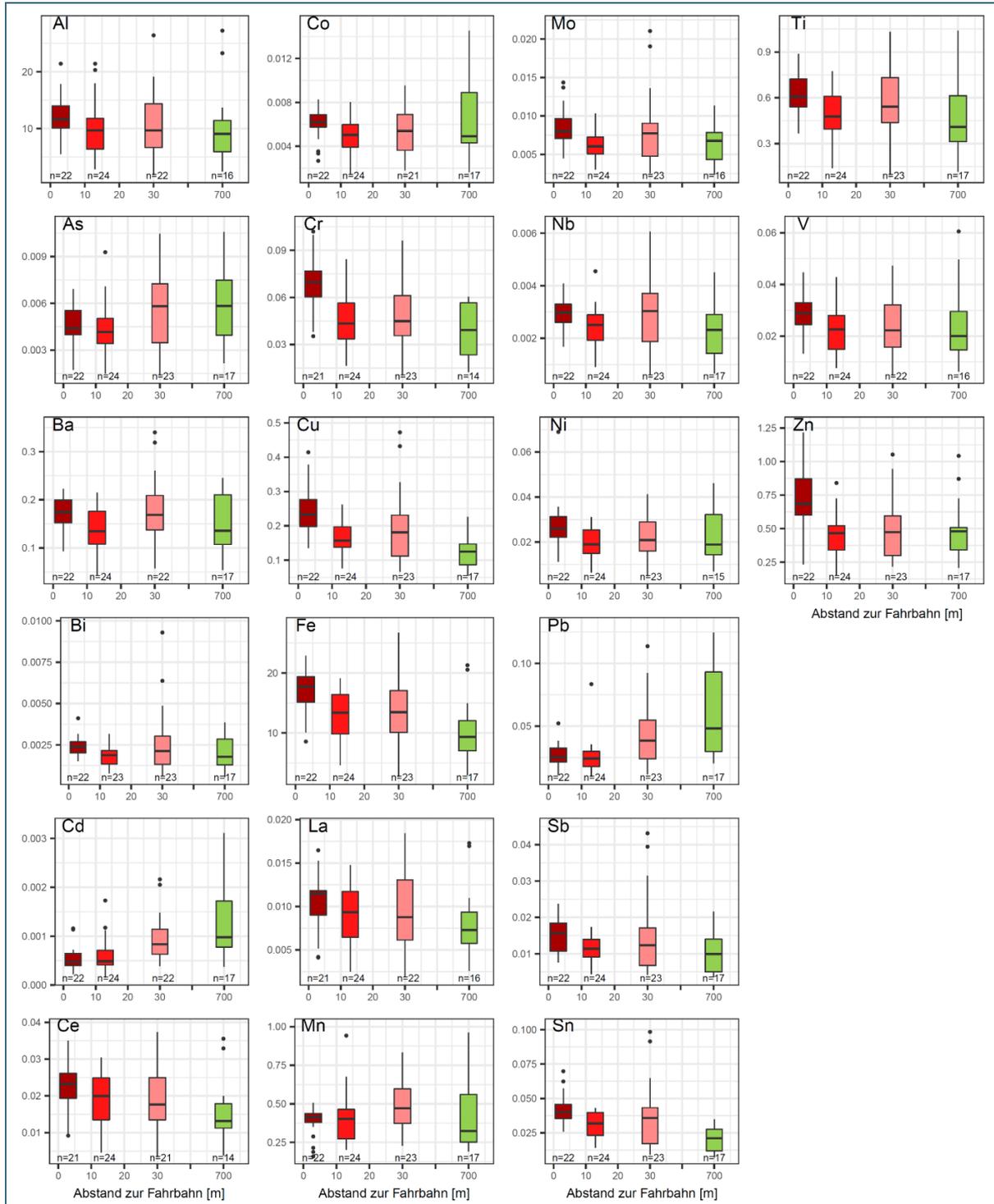


Abb. 20: Vergleich der Metallanteile an der Staubdeposition [$\mu\text{g}/\text{mg}$] an den Transektmesspunkten am Standort Memmelsdorf für die gesamte Beobachtungsdauer. Von dunkelrot bis hellrot: MEM_01 bis MEM_03; grün: MEM_05.

Diese Fragestellung wird mit weiteren paarweisen Tests (Post-hoc-Tests) untersucht. Zu diesem Zweck wurden die beiden Messpunktpaare MEM_01 zu MEM_03 und MEM_01 zu MEM_05 getestet, um zu ermitteln ob innerhalb des Transekts und zwischen dem straßennächsten- und dem Hintergrundmesspunkt signifikante Unterschiede bestehen. Ein geeignetes Verfahren stellt dabei der Test nach Dunn mit einer Benjamini-Hochberg-Anpassung dar. Wenn bei diesem Test der p-Wert kleiner oder gleich der halben Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ist ($p\text{-Wert} \leq 0,025$), sind die getesteten

Messpunktpaare signifikant voneinander unterschiedlich. Messergebnisse unter der analytischen Bestimmungsgrenze wurden für diese Untersuchung verworfen. Die Ergebnisse der statistischen Tests sind in Tab. 4 dargestellt. Metalle deren p-Werte kleiner als 0,025 sind, zeigen signifikante Unterschiede zwischen den Messpunkten. Wenn diese Metalle mit zunehmender Distanz zur Fahrbahn abnehmen, sind sie in der Tabelle unterstrichen dargestellt.

Tab. 4: Ergebnisse der Varianzanalyse (p-Werte) zur Prüfung, ob die Metalldepositionsraten an den Messpunkten MEM_03 und MEM_05 signifikant unterschiedlich zum straßennahen Messpunkt MEM_01 sind. Unterstrichene und fett gedruckte Metalle und p-Werte ($p \leq 0,025$) zeigen an Messpunkt MEM_01 signifikant unterschiedliche Despositionen

Metall	MEM_01 vs. MEM_03	MEM_01 vs. MEM_05	Metall	MEM_01 vs. MEM_03	MEM_01 vs. MEM_05
Al	0,188	0,090	La	0,196	0,055
As	0,164	0,220	Mo	0,140	0,058
Ba	0,480	0,135	Mn	0,084	0,490
Bi	0,264	0,138	Nb	0,306	0,071
Cd	0,001	<0,001	Ni	0,281	0,160
<u>Ce</u>	0,121	<u>0,022</u>	Pb	0,014	0,001
Co	0,592	0,485	Sb	0,169	0,058
<u>Cr</u>	<u>0,001</u>	<u><0,001</u>	<u>Sn</u>	<u>0,021</u>	<u><0,001</u>
<u>Cu</u>	<u>0,015</u>	<u><0,001</u>	Ti	0,160	0,029
<u>Fe</u>	0,033	<u><0,001</u>	V	0,142	0,097
			<u>Zn</u>	<u>0,008</u>	<u>0,004</u>

Interessanterweise nehmen die Anteile von Blei (Pb) und Cadmium (Cd) in der Staubdeposition signifikant mit der Entfernung zur Straße zu und wurden deshalb in Tab. 4 nicht unterstrichen. Somit liegt die Quelle für diese beiden Metalle außerhalb des Straßenverkehrs. Die Anteile in der Staubdeposition von Cr, Cu, Sn und Zn sind hingegen in einer Distanz von 30 m zur Fahrbahn signifikant niedriger als am Fahrbahnrand. Bei diesen Metallen geschieht die Abnahme aber bereits über die ersten 12 m (siehe Abb. 20) und Cr und Zn haben in ihren Staubanteilen bei 30 m bereits das Hintergrundniveau erreicht. Die Anteile an Ce und Fe in der Staubdeposition sind in Fahrbahnnähe ebenfalls erhöht, die Abnahme ist aber erst über eine größere Distanz (700 m) statistisch signifikant.

Für die folgenden Metalle in der Staubdeposition kann somit statistisch abgesichert der Straßenverkehr als Emissionsquelle identifiziert werden: Cer (Ce), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Zinn (Sn) und Zink (Zn).

Nun können dazu aus Tab. 1 (im Abschnitt 2.2) die unterschiedlichen Quellen dieser Metalle aus dem Kfz-Bereich abgelesen werden: Cer stammt vornehmlich aus dem Verschleiß von Katalysatoren; Chrom stammt von Bremsabrieb und Motorverschleiß; Kupfer stammt von Bremsabrieb, Motorverschleiß und zu kleinen Teilen aus Motorölen; Eisen wird aus sehr vielen Quellen freigesetzt – Abrieb/Verschleiß aller Teile der Kfz sowie Straßenabrieb; Zinn stammt ausschließlich aus dem Bremsabrieb und Zink stammt aus Bremsabrieb, Reifenabrieb und zu kleinen Teilen aus Motorölen. Der Bremsabrieb scheint somit die bedeutendste Quelle für erhöhte Metallgehalte in der Staubdeposition in Straßennähe zu sein.

2.6.2 Metallanreicherung in Graskulturen

Vergleich der mittleren Metallanreicherungen

Die Metallgehalte in den Graskulturen werden weitestgehend durch die gleichen Elemente wie die Staubdeposition dominiert. Dabei unterscheiden sich die Gehalte einzelner Metalle teilweise wieder erheblich voneinander. So ist im Mittel an verkehrsnahen Messpunkten beispielsweise rund 2.800-mal mehr Eisen als Cadmium in den Graskulturen enthalten. An Hintergrundstandorten befindet sich hingegen im Mittel rund das 1.300-Fache an Eisen in den Graskulturen. In Abb. 21 sind für alle Messpunkte die mittleren Metallgehalte in den Graskulturen über den gesamten Beobachtungszeitraum dargestellt. Als Mittelwert wurde der Median verwendet, dieser wird nicht von Extremwerten beeinflusst und stellt somit die Normalsituation an den Messpunkten besser dar.

In der Abbildung sind die Metalle absteigend nach ihren Gehalten geordnet (von links oben bis rechts unten), zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten der einzelnen Teilabbildungen. Die mit großem Abstand höchsten Konzentrationen hat Fe, gefolgt von Al, Mn und Zn. Al, Fe und Mn kommen häufig in der oberen Erdkruste vor, die Quellen sind somit wahrscheinlich geogenen Ursprungs. Zn hingegen ist ein typisches Verkehrsmetall. Weitere prominente Metalle in den Graskulturen sind Ba, Cu, Ti und Ni, welche teilweise relativ häufig in der oberen Erdkruste sind oder ihre Quellen wahrscheinlich im Straßenverkehr haben (siehe Abschnitt 2.2). Alle weiteren untersuchten Metalle sind nur zu sehr geringen Teilen in der Erdkruste vorhanden, erhöhte Einträge in Straßennähe stammen somit entweder direkt aus dem Straßenverkehr oder sind indirekt durch Staubaufwirbelung durch den Straßenverkehr erhöht. Die Gehalte an Blei (Pb) und Thallium (Tl) lagen an allen Messpunkten meistens unter der analytischen Bestimmungsgrenze (BG).

In den Metallgehalten der Graskulturen ist der Einfluss der Nähe zum Straßenverkehr deutlich geringer ausgeprägt als in der Staubdeposition, was darin sichtbar wird, dass deutlich weniger Metalle erhöhte Gehalte in Straßennähe aufweisen. Auf diese Unterschiede wird im Folgenden noch im Detail eingegangen.

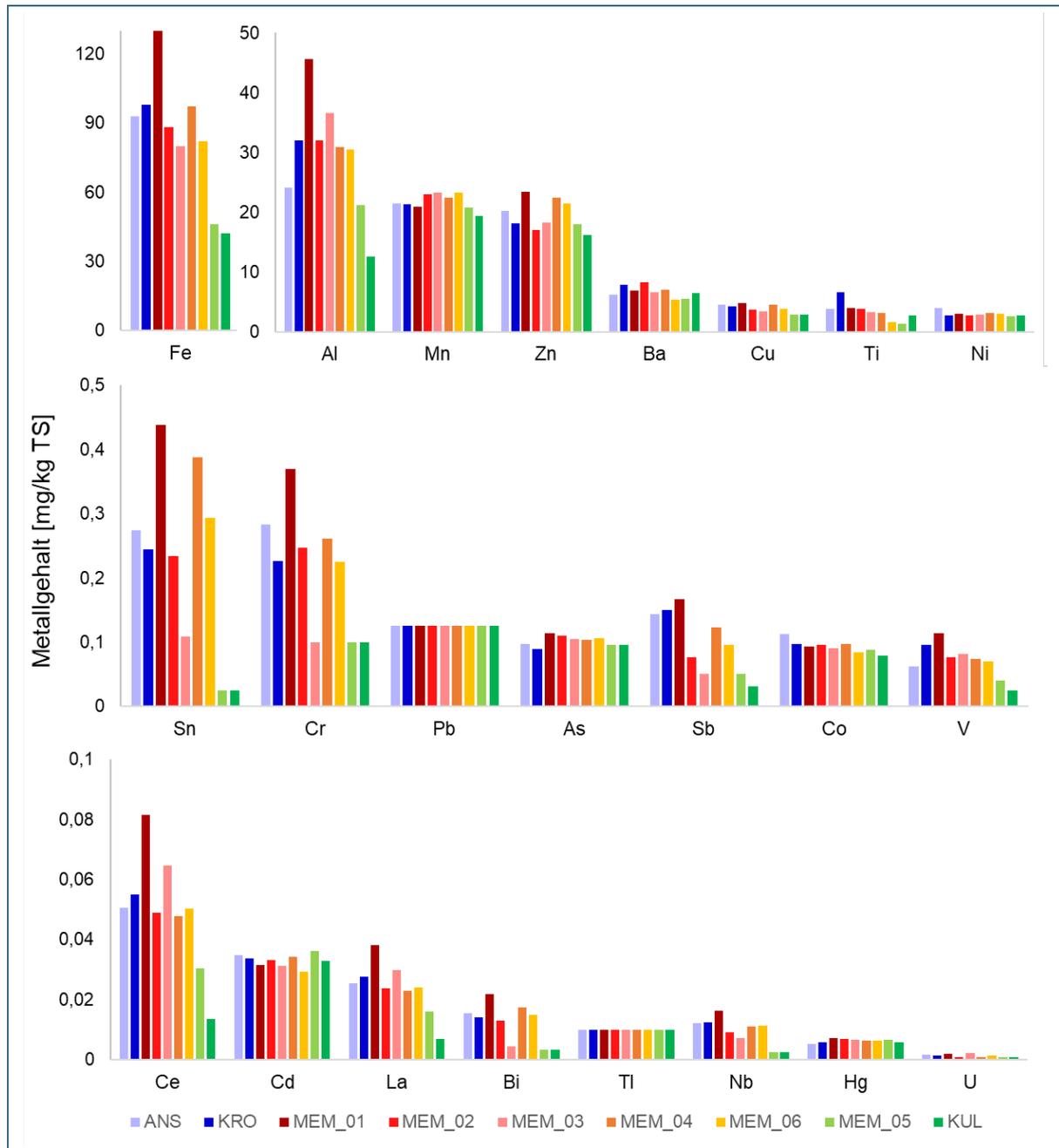


Abb. 21: Mittlere Metallgehalte in Graskulturen an allen untersuchten Messpunkten über die gesamte Beobachtungsdauer. Dargestellt sind die Mediane; zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der vier Teilabbildungen.

Vergleich mit Grenzwerten

Die Bewertung der Metallgehalte in Graskulturen kann anhand von EU-Futtermittelhöchstgehalten sowie der Orientierungswerte für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH) in Bayern (HOMBRECHER et al. 2018 und 2019) durchgeführt werden. Da für einige Metalle Höchstgehalte in Futtermitteln definiert sind und somit Belastungsspitzen von Relevanz sein können, müssen zur Bewertung der Metallgehalte neben arithmetischen Mittelwerten auch die Metallkonzentrationen einzelner Expositionsintervalle betrachtet werden. Deshalb werden neben den arithmetischen Jahresmittelwerten (Tab. 7) auch die jährlichen Maximalgehalte einzelner Metalle (Tab. 6) betrachtet. Die Werte in Tab. 7 sind arithmetische Mittelwerte und beinhalten alle Messungen welche keine Auffälligkeiten während der Probenah-

me aufwiesen. Eine Ausnahme bildet Messpunkt MEM_06, dort wurden die Ergebnisse der Graskulturen von Juni und Juli 2017 verworfen, da die parallel exponierten Depositionsproben Auffälligkeiten bei der Probenahme zeigten und beide Methoden auffällig erhöhte Barium-Konzentrationen aufwiesen.

Nach Anhang I der Richtlinie über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung (RL 2002/32/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 und ihren Änderungen) gelten für einige Metalle die in Tab. 5 dargestellten EU-Futtermittelhöchstgehalte, bezogen auf 12 % Feuchtigkeitsgehalt. Für weitere Elemente können die Orientierungswerte für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH) in Bayern herangezogen werden (ebenfalls in Tab. 5). Diese Orientierungswerte leiten sich aus den langjährigen Messreihen an Standorten im ländlichen Hintergrund in Bayern ab und geben die Obergrenze der vorhandenen „Normalbelastung“ für ganz Bayern an (HOMBRECHER et al. 2018 und 2019). Ein Überschreiten der OmH-Werte in den Gehalten der Graskulturen deutet auf eine in der Umgebung gelegene Emissionsquelle hin.

Die EU-Höchstgehalte werden durch die maximalen Konzentrationen der Untersuchungsergebnisse jeweils deutlich unterschritten (vgl. Tab. 5 und Tab. 6).

Die Einordnung der Metallgehalte in Bezug auf den OmH zeigt hingegen deutlich die erhöhten Metalleinträge in der Nähe der Straße (kursive, unterstrichene und fett gedruckte Werte in Tab. 6 und Tab. 7). So überschreiten insbesondere die Maximalgehalte von Al, Bi, Cr, Fe, Sb und V in den Graskulturen in Straßennähe die OmH deutlich (Tab. 6). Zusätzlich liegen an diesen Standorten die Jahresmittelwerte für diese Metalle teilweise ebenfalls über den OmH (Tab. 7). Am Messpunkt in Kronach lag der Maximalgehalt für Ni im ersten Messjahr ebenfalls oberhalb des OmH. All diese genannten Metalle sind für ihre Emissionen aus dem Straßenverkehr bekannt (siehe Tab. 1; Abschnitt 2.2). Die OmH-Überschreitungen der Graskulturen in Straßennähe (ANS, MEM_01 bis MEM_04, MEM_06 und KRO) sprechen auch hier unmissverständlich für die Straße als Quelle für diese Metalle.

Metall	OmH	EU-Höchst- gehalt	Metall	OmH	EU-Höchst- gehalt
	mg/kg TS	mg/kg 12% FG		mg/kg TS	mg/kg 12% FG
Al	45	-	Hg	0,0099	0,1
As	0,24	2	Mn	54	-
Ba	11	-	Ni	5,7	-
Bi	0,0071	-	Pb	0,26	30
Cd	0,057	1	Sb	0,061	-
Co	0,7	-	Tl	0,02	-
Cr	0,2	-	V	0,12	-
Cu	7,3	-	Zn	40	-
Fe	95	-			

Tab. 5:
Orientierungswerte des maximalen Hintergrundgehaltes (OmH) für Metalle in Graskulturen sowie EU-Höchstgehalte für Futtermittel (bezogen auf 12 % Feuchtegehalt - FG).

Tab. 6: Maximalwerte der Metallgehalte in Graskulturen für die beiden Messjahre 2016 und 2017 an allen Messpunkten in mg/kg TS. Unterstrichene und fett gedruckte Werte zeigen Überschreitungen des OmH.

	KRO		ANS		MEM01		MEM02		MEM03		MEM04		MEM05		MEM06		KUL	
	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2
Al	42,1	n.v.	30,4	86,4	54,2	78,1	81,7	67,4	35,6	79,6	44,5	61,7	27,1	29,2	n.v.	37,8	16,0	30,1
As	0,12	n.v.	0,10	0,18	0,15	0,18	0,15	0,16	0,14	0,17	0,14	0,16	0,14	0,14	n.v.	0,14	0,10	0,12
Ba	8,86	n.v.	8,39	8,90	11,10	10,85	8,96	10,85	8,93	10,07	8,77	9,64	7,94	9,95	n.v.	5,47	9,94	10,90
Bi	0,016	n.v.	0,027	0,025	0,024	0,032	0,020	0,017	0,004	0,009	0,018	0,040	0,004	0,007	n.v.	0,016	0,004	0,004
Cd	0,05	n.v.	0,05	0,04	0,06	0,04	0,08	0,03	0,06	0,04	0,05	0,04	0,06	0,05	n.v.	0,04	0,06	0,04
Ce	0,06	n.v.	0,05	0,13	0,10	0,18	0,12	0,16	0,06	0,15	0,06	0,12	0,03	0,04	n.v.	0,09	0,03	0,05
Co	0,15	n.v.	0,13	0,30	0,11	0,23	0,12	0,22	0,13	0,23	0,12	0,30	0,10	0,28	n.v.	0,18	0,11	0,16
Cr	0,31	n.v.	0,31	0,57	0,40	0,60	0,44	0,37	0,10	0,25	0,27	0,52	0,34	0,10	n.v.	0,31	0,10	0,10
Cu	5,15	n.v.	5,21	5,56	4,99	5,74	4,72	4,60	4,38	3,94	4,48	5,94	3,61	3,50	n.v.	4,24	3,67	3,08
Fe	110,5	n.v.	122,5	141,0	141,5	158,5	159,0	127,0	90,0	118,5	114,5	164,0	72,4	55,2	n.v.	92,7	53,4	48,8
Hg	0,009	n.v.	0,007	0,008	0,009	0,008	0,009	0,008	0,009	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	n.v.	0,007	0,007	0,006
La	0,03	n.v.	0,03	0,06	0,05	0,08	0,06	0,07	0,03	0,07	0,03	0,05	0,02	0,02	n.v.	0,04	0,01	0,02
Mn	30,5	n.v.	22,0	47,2	31,5	39,3	26,0	38,7	51,8	53,7	32,7	71,6	42,3	48,9	n.v.	41,3	28,4	32,8
Nb	0,015	n.v.	0,014	0,018	0,020	0,024	0,022	0,017	0,008	0,014	0,014	0,025	0,003	0,007	n.v.	0,012	0,003	0,008
Ni	6,33	n.v.	5,70	4,83	4,53	4,79	4,62	3,94	5,17	3,98	4,26	4,33	5,41	3,57	n.v.	3,61	5,20	4,10
Pb	0,13	n.v.	0,13	0,13	0,22	0,26	0,23	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	n.v.	0,13	0,21	0,13
Sb	0,21	n.v.	0,21	0,21	0,21	0,28	0,19	0,13	0,05	0,05	0,13	0,25	0,01	0,05	n.v.	0,14	0,01	0,05
Sn	0,31	n.v.	0,44	0,43	0,52	0,74	0,43	0,35	0,12	0,18	0,37	0,75	0,04	0,06	n.v.	0,33	0,05	0,03
Ti	7,05	n.v.	7,27	4,87	8,11	4,13	9,33	3,77	6,54	3,20	7,19	3,43	5,60	1,30	n.v.	1,94	6,11	2,11
Tl	0,01	n.v.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	n.v.	0,01	0,01	0,01
U	0,002	n.v.	0,002	0,007	0,002	0,005	0,004	0,004	0,003	0,004	0,002	0,003	0,001	0,001	n.v.	0,002	0,001	0,004
V	0,11	n.v.	0,06	0,22	0,13	0,20	0,18	0,18	0,08	0,16	0,11	0,16	0,04	0,06	n.v.	0,09	0,03	0,08
Zn	25,9	n.v.	20,5	25,2	25,3	29,9	17,0	30,7	16,8	25,5	22,7	28,8	16,7	28,3	n.v.	22,8	21,3	25,3

Neben dem Einfluss des Straßenverkehrs führen offenbar auch weitere Faktoren zu erhöhten Metallkonzentrationen in Graskulturen. An den Jahresmittelwerten (Tab. 7) wird ersichtlich, dass im zweiten Messjahr die meisten Metalle an den straßennahen Messpunkten höhere Gehalte aufwiesen als im Vorjahr. Diese Beobachtung deckt sich gut mit den Daten der Metalldeposition, welche ebenfalls im zweiten Messjahr erhöht war. Möglicherweise ist dieser vermehrte Metalleintrag auf die Witterungsverhältnisse zurückzuführen, so waren die mittleren Windgeschwindigkeiten im zweiten Messjahr höher als im Jahr davor (siehe Abb. 79, Abb. 80 und Abb. 81 im Anhang). Höhere Windgeschwindigkeiten führen zu einer vermehrten Verfrachtung von Stäuben. Eine weitere Begründung könnten erhöhte Gehalte nahezu aller untersuchten Metalle (bis auf Bi, Mo und Pb) in der Aufzuchterde der Graskulturen im zweiten Messjahr sein. Gräser nehmen die Metalle über die Wurzeln auf, somit können erhöhte Metallgehalte im Boden zu höheren Gehalten in den Graskulturen führen.

Eine Ausnahme bildeten die Metallgehalte von Cd und Ti, die im ersten Messjahr höher lagen als im zweiten Messjahr. Diese vermehrten Anreicherungen im Gras können nicht über erhöhte Cd- und Ti-Gehalte in der Staubdeposition erklärt werden, denn beide Metalle zeigten die höheren Depositionsraten im zweiten Messjahr (Zeitraum Mai bis Oktober). Auch unterschiedliche Cd- und Ti-Gehalte im Aufzuchtsubstrat der beiden Jahre erklären die erhöhten Werte nicht. Analysen des Aufzuchtsubstrates der Graskulturen ergaben für das erste Messjahr geringere Cd- und Ti-Gehalte als im zweiten Messjahr.

Tab. 7: Jahresmittelwerte der Metallgehalte in Graskulturen an allen Messpunkten. Dargestellt sind die arithmetischen Mittelwerte in mg/kg TS. Unterstrichene und fett gedruckte Werte zeigen Überschreitungen des OmH.

	KRO		ANS		MEM01		MEM02		MEM03		MEM04		MEM05		MEM06		KUL	
	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2	Jahr 1	Jahr 2
Al	32,6	n.v.	19,6	43,1	34,4	58,8	35,0	45,4	22,2	53,7	23,7	40,4	16,9	22,1	n.v.	29,5	11,2	17,2
As	0,10	n.v.	0,09	0,13	0,11	0,14	0,10	0,12	0,10	0,12	0,10	0,12	0,10	0,10	n.v.	0,11	0,09	0,10
Ba	7,11	n.v.	6,33	6,21	7,88	7,50	7,19	8,24	6,75	7,22	6,70	7,47	5,55	7,27	n.v.	5,22	6,49	6,90
Bi	0,013	n.v.	0,015	0,017	0,019	0,027	0,011	0,015	0,004	0,007	0,015	0,028	0,004	0,004	n.v.	0,014	0,004	0,004
Cd	0,04	n.v.	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	n.v.	0,03	0,04	0,03
Ce	0,05	n.v.	0,04	0,08	0,07	0,12	0,05	0,08	0,03	0,11	0,04	0,07	0,02	0,03	n.v.	0,05	0,01	0,03
Co	0,10	n.v.	0,10	0,19	0,09	0,14	0,08	0,13	0,09	0,12	0,08	0,14	0,08	0,13	n.v.	0,11	0,08	0,09
Cr	0,22	n.v.	0,19	0,35	0,27	0,46	0,17	0,28	0,10	0,17	0,16	0,34	0,16	0,10	n.v.	0,25	0,10	0,10
Cu	4,21	n.v.	4,30	4,76	4,41	5,01	3,62	4,08	3,31	3,46	3,91	5,09	2,97	2,91	n.v.	3,92	3,10	2,59
Fe	91,2	n.v.	81,2	105,5	103,9	142,9	84,9	99,9	58,9	94,1	81,0	114,6	49,0	49,0	n.v.	83,7	45,1	41,0
Hg	0,006	n.v.	0,004	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	n.v.	0,006	0,006	0,005
La	0,03	n.v.	0,02	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,02	0,05	0,02	0,03	0,01	0,02	n.v.	0,02	0,01	0,01
Mn	21,6	n.v.	18,2	32,1	19,4	25,8	17,6	28,4	23,7	28,2	19,2	34,8	22,2	32,3	n.v.	27,9	19,4	20,9
Nb	0,012	n.v.	0,009	0,014	0,014	0,020	0,010	0,012	0,004	0,010	0,009	0,015	0,003	0,005	n.v.	0,012	0,003	0,004
Ni	3,35	n.v.	3,78	4,19	3,07	3,41	2,90	3,29	3,01	3,35	2,93	3,46	3,10	2,95	n.v.	3,03	3,33	2,81
Pb	0,13	n.v.	0,13	0,13	0,14	0,15	0,15	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	n.v.	0,13	0,14	0,13
Sb	0,16	n.v.	0,15	0,15	0,15	0,20	0,10	0,08	0,03	0,05	0,10	0,15	0,01	0,05	n.v.	0,10	0,01	0,05
Sn	0,24	n.v.	0,29	0,30	0,38	0,54	0,25	0,27	0,10	0,14	0,31	0,50	0,03	0,04	n.v.	0,30	0,03	0,03
Ti	6,3	n.v.	5,6	2,6	5,8	2,9	5,8	2,1	5,3	2,3	4,9	2,0	4,2	1,0	n.v.	1,4	4,7	1,1
Tl	0,01	n.v.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	n.v.	0,01	0,01	0,01
U	0,001	n.v.	0,001	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,001	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	n.v.	0,001	0,001	0,002
V	0,09	n.v.	0,04	0,12	0,09	0,15	0,08	0,11	0,04	0,12	0,05	0,10	0,03	0,05	n.v.	0,07	0,03	0,04
Zn	19,0	n.v.	17,7	22,9	18,9	25,9	15,6	25,8	14,9	22,3	17,4	26,1	15,4	21,5	n.v.	20,3	16,4	18,7

Die Sb-Gehalte an den Hintergrundstandorten befanden sich immer unter der analytischen Bestimmungsgrenze (BG), die höheren Werte im zweiten Messjahr sind auf eine höhere BG der Analysen in diesem Jahr zurückzuführen (BG: 0,1 mg/kg TS an Stelle von 0,025 mg/kg TS), da für Werte unter der BG die halbe BG als Gehalt in den Graskulturen angenommen wurde.

Quellzuordnung mittels Transektuntersuchung

Um diejenigen Metalle zu identifizieren, die sich in Straßennähe vermehrt in Graskulturen anreichern, kann neben der Betrachtung der OmH die Transektuntersuchung am Standort Memmelsdorf herangezogen werden. Wenn die Graskulturen am straßennächsten Messpunkt (MEM_01) signifikant höhere Gehalte bestimmter Metalle aufweisen als die Graskulturen an weiter entfernten Messpunkten (MEM_03 und MEM_05), stellen Straße und Kfz für diese Metalle die Emissionsquellen dar. Dabei kann jedoch nicht unterschieden werden, ob die Gehalte einzelner Metalle ausschließlich durch die generell erhöhte Gesamtstaubdeposition in Straßennähe ebenfalls erhöht sind (permanente Wiederaufwirbelung von bereits deponiertem Staub) oder ob die Fahrzeuge direkt als Emissionsquellen auftreten.

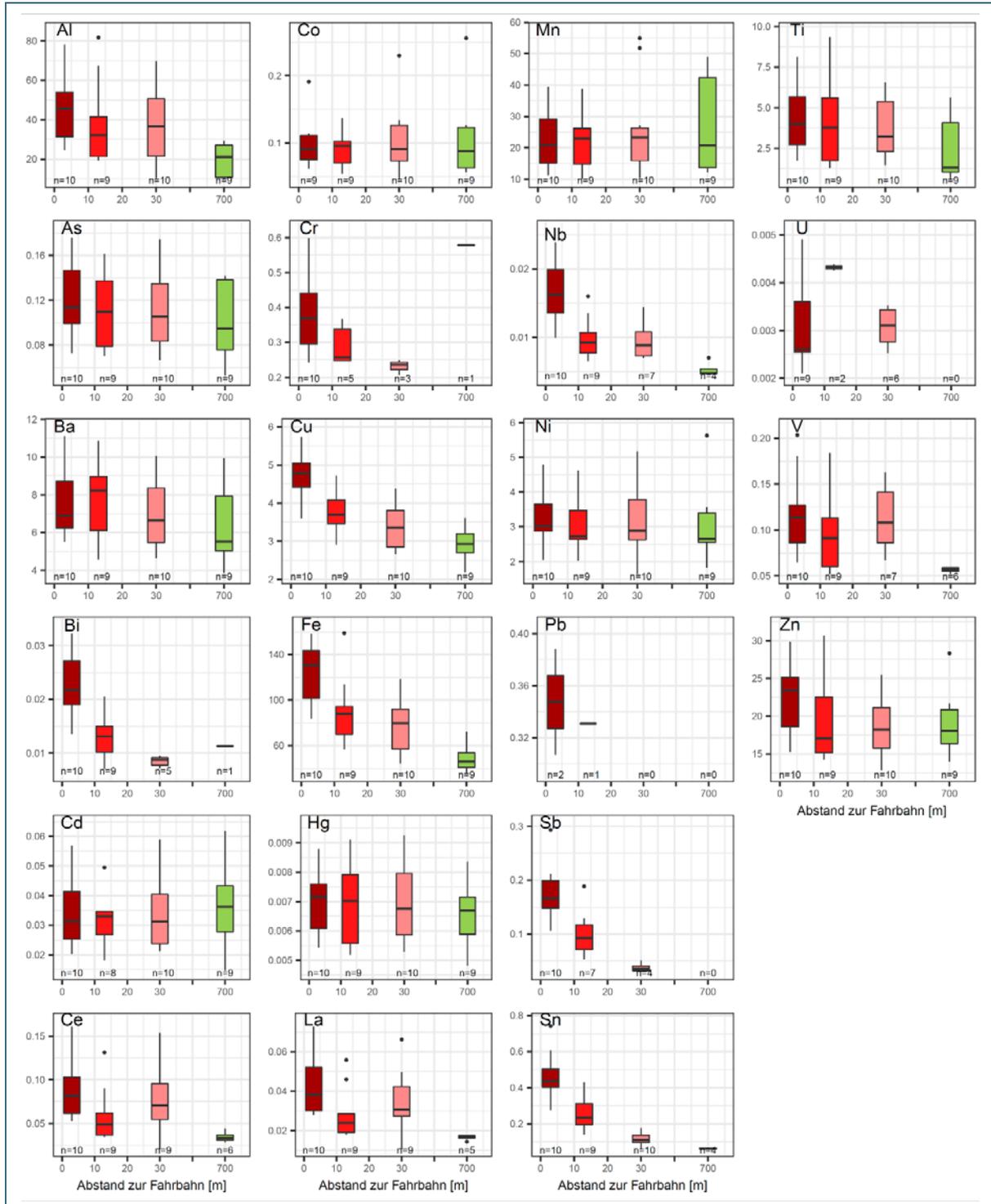


Abb. 22: Vergleich der Metallgehalte in Graskulturen [mg/kg TS] an den Transektmesspunkten am Standort Memmelsdorf für die gesamte Beobachtungsdauer (Mai bis September beider Messjahre). Von dunkelrot bis hellrot: MEM_01 bis MEM_03; grün: MEM_05.

Abb. 22 stellt die von Ausreißern bereinigten Messergebnisse der Transektmessungen am Standort Memmelsdorf als Boxplots dar. Die Messpunkte sind entsprechend ihrer Distanz zum Fahrbandrand angeordnet. Für einige Metalle sind deutliche Abnahmen der Gehalte in den Graskulturen bereits mit einer Distanz von 30 m ersichtlich: Bi, Cr, Cu, Fe, Nb, Sb und Sn. Hingegen werden Al, Ce, La und V offenbar über größere Entfernungen transportiert und zeigen erst in größerer Distanz zur Fahrbahn (700 m) signifikant niedrigere Gehalte in den Graskulturen.

Pb scheint ebenfalls in Straßennähe erhöht zu sein, konnte aber nur in drei Proben nachgewiesen werden. Eine belastbare Aussage für die Pb-Gehalte kann somit nicht getroffen werden. Der Großteil der untersuchten Metalle zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Messpunkten. As, Ba, Cd, Co, Hg, Mn, Ni, Ti und Zn sind auch am Hintergrundstandort in ähnlichen Konzentrationen vorhanden wie in Fahrbahnnähe.

Diese Beobachtungen lassen sich mit Hilfe statistischer Methoden absichern. Mit der in Abschnitt 2.6.1 bereits beschriebenen Methode der ANOVA wurden die p-Werte der Messpunkt-Paare MEM_01 zu MEM_03 und MEM_05 untersucht. Wenn bei diesem Test der p-Wert kleiner oder gleich der halben Irrtumswahrscheinlichkeit ist ($p\text{-Wert} \leq 0,025$) sind die Messpunkte signifikant voneinander unterschiedlich, d. h. das entsprechende Metall ist an MEM_01 signifikant stärker im Gras angereichert als an MEM_03 oder an MEM_05 (in Tab. 8 fett gedruckt und unterstrichen). Für diese Untersuchung wurden die Messergebnisse von Werten unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze bereinigt.

Tab. 8: Ergebnisse der Varianzanalyse (p-Werte) zur Prüfung, ob die Metallgehalte in den Graskulturen an den Messpunkten MEM_03 und MEM_05 signifikant unterschiedlich zum straßennahen Messpunkt MEM_01 sind. Unterstrichene und fett gedruckte Metalle und p-Werte ($p \leq 0,025$) zeigen an Messpunkt MEM_01 signifikant erhöhte Gehalte. Nicht verfügbare Werte sind mit n.v. benannt.

Metall	MEM_01 vs. MEM_03	MEM_01 vs. MEM_05	Metall	MEM_01 vs. MEM_03	MEM_01 vs. MEM_05
<u>Al</u>	0,166	<u>0,002</u>	<u>La</u>	0,155	<u>0,002</u>
As	0,279	0,312	Mn	0,793	0,478
Ba	0,335	0,281	<u>Nb</u>	<u>0,015</u>	<u>< 0,001</u>
<u>Bi</u>	<u>0,002</u>	n.v.	Ni	0,386	0,534
Cd	0,469	0,464	Pb	n.v.	n.v.
<u>Ce</u>	0,205	<u>0,002</u>	<u>Sb</u>	<u>0,005</u>	n.v.
Co	0,423	0,548	<u>Sn</u>	<u>0,001</u>	<u>< 0,001</u>
<u>Cr</u>	n.v.	n.v.	Ti	0,300	0,047
<u>Cu</u>	<u>0,002</u>	<u>< 0,001</u>	U	0,637	n.v.
<u>Fe</u>	<u>0,012</u>	<u>< 0,001</u>	<u>V</u>	0,500	<u>0,002</u>
Hg	0,427	0,719	Zn	0,187	0,115

Da die ANOVA dem Vergleich von Mittelwerten dient, kann diese nicht angewendet werden, wenn für einen Messpunkt zu wenige Daten zur Verfügung stehen. In diesem Falle ist in Tab. 8 das Kürzel n.v. (nicht verfügbar) eingetragen. Fehlende Daten sind in den meisten Fällen auf die Unterschreitung der analytischen Bestimmungsgrenzen an Messpunkten MEM_03 und MEM_05 zurückzuführen. Anhand der ANOVA konnten folgende Metalle dem Straßenverkehr als direkte oder indirekte Emissionsquelle zugeordnet werden: Bi, Cr, Cu, Fe, Nb, Sb und Sn. Eine gesonderte Stellung nehmen Al, Ce, La und V ein. Diese Metalle waren in den Graskulturen nur an MEM_05 signifikant niedriger als in Straßennähe und nahmen entlang des Transektes sogar leicht zu. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Straße nicht die einzige Quelle dieser Metalle darstellt, sondern dass ein nahegelegener Acker Ursache dafür war.

Aus den Ergebnissen der Transektuntersuchung und der angewandten Statistik wurde eine Reihe von Metallen herausgearbeitet, die als spezifisch für den Straßenverkehr angesehen werden können. Dass diese Metalle auch über den OmH für Graskulturen liegen, unterstreicht die Bedeutung, die der OmH als Referenzwert für eine schnelle Bewertung von Metallgehalten in Bioindikatorpflanzen einnimmt.

2.6.3 Vergleichende Betrachtung der Metalle in der Staubdeposition mit ihrer Anreicherung in Graskulturen

Der Eintrag von Metallen aus der Atmosphäre in Ökosysteme geschieht hauptsächlich über trockene (an Staub gebunden) und nasse Deposition (im Regen). Mit der Bergerhoff-Methode wird der sedimentierende Eintrag nicht flüchtiger Metalle in die Umwelt erfasst. Pflanzen hingegen können zwar nicht die Gesamtheit der luftgetragenen Metalle sammeln, reichern jedoch auf Grund ihrer Anatomie (z. B. Form, Dichte, Ausrichtung und Oberflächenbeschaffenheit der Blätter) feste und gasförmige Metallverbindungen auf ihren Oberflächen oder im Pflanzengewebe an. Im Folgenden werden die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden miteinander verglichen. Dabei werden nur die Depositionsraten, welche parallel zur Exposition der Graskulturen gemessen wurden betrachtet (Mai bis September).

Korrelationsanalyse am Standort Memmelsdorf

In Abb. 23 sind die Metallgehalte in Graskulturen den ort- und zeitgleich gemessenen Depositionsraten am Standort Memmelsdorf gegenübergestellt. Zusätzlich sind lineare Regressionsgeraden sowie deren Bestimmtheitsmaße (R^2) und p-Werte für die einzelnen Metalle dargestellt. Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass für einen Teil der Metalle schwache positive Korrelationen vorliegen. Erkennbar ist der positive Zusammenhang ($R^2 > 0,2$) für Bi, Cr, Cu, Fe, Nb, Sb und Sn. All diese Metalle sind sowohl in den Graskulturen als auch in ihren Depositionsraten in Straßennähe signifikant erhöht (siehe Tab. 9), sie weisen große Konzentrationsunterschiede zwischen den unterschiedlichen Messpunkten im Transekt auf. Für die übrigen Metalle gibt es keine deutlichen Korrelationen zwischen den Gehalten in Gräsern und den Depositionsraten.

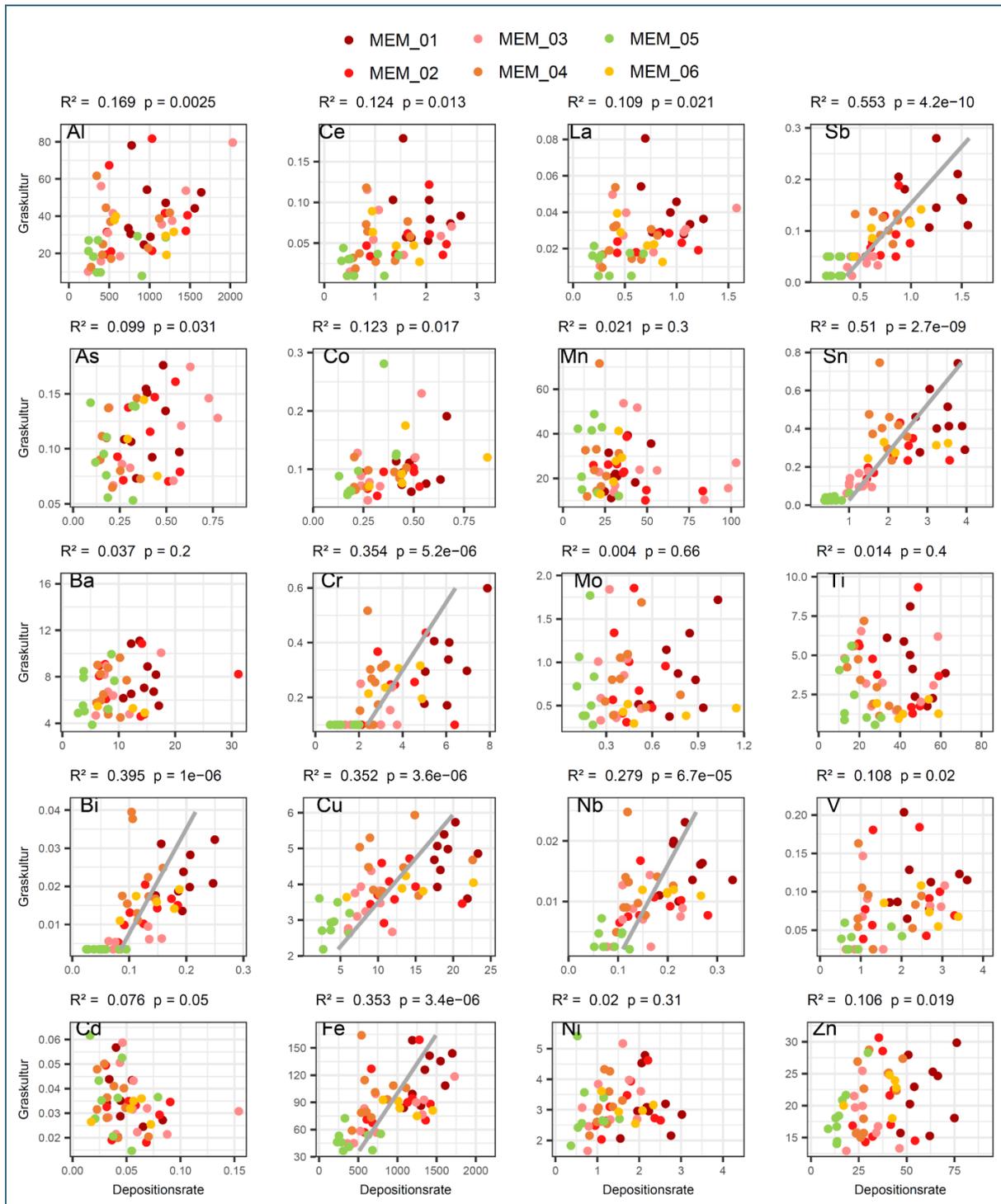


Abb. 23: Korrelationen zwischen Metallgehalten in Graskulturen [mg/kg TS] und Metalldepositionsraten [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$] am Standort Memmelsdorf.

Vergleichende Varianzanalyse der Transektmessungen

In Tab. 9 sind vergleichend für die Graskulturen und die absoluten Metalldepositionen (Mai – September) die Ergebnisse der ANOVA dargestellt. Unterstrichene und fett gedruckte p-Werte zeigen, dass die Standortpaare signifikant voneinander unterschiedlich sind. In den Depositionsraten zeigen deutlich mehr Metalle signifikante Abnahmen mit zunehmender Distanz zur Fahrbahn als in den Graskulturen.

Metall	MEM_01 vs. MEM_03		MEM_01 vs. MEM_05	
	WGRK	BGH	WGRK	BGH
<u>Al</u>	0,166	0,126	<u>0,002</u>	<u>0,007</u>
As	0,279	0,367	0,312	<u>0,006</u>
Ba	0,335	0,045	0,281	<u>< 0,001</u>
<u>Bi</u>	<u>0,002</u>	<u>0,003</u>	0,203	<u>< 0,001</u>
Cd	0,469	0,187	0,464	0,229
<u>Ce</u>	0,205	0,153	<u>0,002</u>	<u>0,001</u>
Co	0,423	0,085	0,548	<u>< 0,001</u>
<u>Cr</u>	0,038	<u>0,006</u>	0,153	<u>< 0,001</u>
<u>Cu</u>	<u>0,002</u>	<u>0,007</u>	<u>< 0,001</u>	<u>< 0,001</u>
<u>Fe</u>	<u>0,012</u>	0,042	<u>< 0,001</u>	<u>< 0,001</u>
Hg	0,427	n.v.	0,719	n.v.
<u>La</u>	0,155	0,147	<u>0,002</u>	<u>0,001</u>
Mn	0,793	0,120	0,478	<u>0,005</u>
<u>Mo</u>	n.v.	<u>0,007</u>	n.v.	<u>< 0,001</u>
<u>Nb</u>	<u>0,015</u>	<u>0,012</u>	<u>< 0,001</u>	<u>< 0,001</u>
<u>Ni</u>	0,386	<u>0,005</u>	0,534	<u>< 0,001</u>
<u>Pb</u>	n.v.	0,141	n.v.	<u>0,010</u>
<u>Sb</u>	n.v.	<u>0,007</u>	n.v.	<u>< 0,001</u>
<u>Sn</u>	<u>0,001</u>	<u>0,009</u>	<u>< 0,001</u>	<u>< 0,001</u>
Ti	0,300	0,047	0,047	<u>< 0,001</u>
<u>V</u>	0,500	0,110	<u>0,002</u>	<u>0,003</u>
<u>Zn</u>	0,187	<u>0,007</u>	0,115	<u>< 0,001</u>

Tab. 9: Ergebnisse der Varianzanalyse (p-Werte) zur Prüfung, ob die Metallkonzentrationen in Graskulturen und Deposition an den Messpunkten MEM_03 und MEM_05 signifikant unterschiedlich zum straßennahen Messpunkt MEM_01 sind. Unterstrichene und fett gedruckte Metalle und p-Werte ($p \leq 0,025$) zeigen an Messpunkt MEM_01 signifikant erhöhte Gehalte. Nicht verfügbare Werte sind mit n.v.

Diskussion

Die Staubdeposition ist in Straßennähe stark durch große Partikel ($>> 10 \mu\text{m}$) beeinflusst, bei den Probenahmen waren häufig Partikel mit bloßem Auge im Sammelbehälter erkennbar. Große metallhaltige Partikel machen durch ihre großen Massen einen erheblichen Anteil an der eingetragenen Gesamtmenge der Metalle aus und können nur über relativ kurze Distanzen mit dem Wind verfrachtet werden. Dieser Mechanismus erklärt die starken Rückgänge einiger Metalle in der Deposition mit zunehmendem Abstand zur Straße (siehe z. B. Cu, Sb, Sn und Zn in Abb. 24 und Tab. 9). Abb. 24 stellt die absoluten Depositionsraten der einzelnen Metalle im Zeitraum der Grasexpositionen (Mai-September) als Boxplots dar.

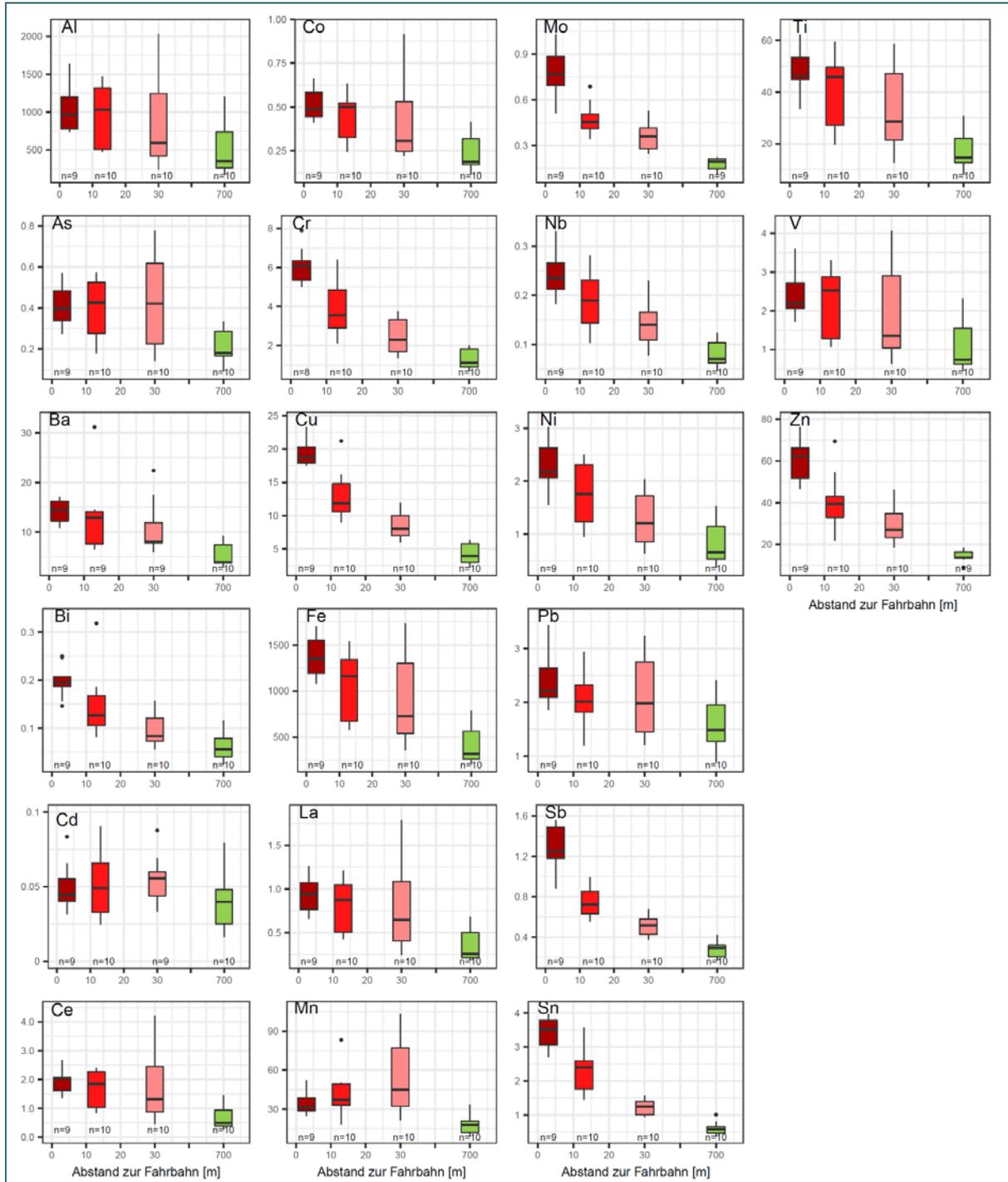


Abb. 24: Vergleich der Metalldepositionsraten [$\mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ d}$] an den Transektmesspunkten am Standort Memmelsdorf für die Monate Mai bis September beider Messjahre.

Für die Anreicherung in den Graskulturen spielt die Partikelgröße jedoch eine andere Rolle. Je größer der Durchmesser der Partikel ist, desto schlechter haften diese an Oberflächen und können relativ leicht wieder, z. B. durch den Wind, abgeschüttelt werden (VISSER 1995). Somit sind die Metallgehalte der Graskulturen eher durch Anreicherung kleinerer Partikel geprägt. Kleine Partikel können mit dem Wind wesentlich weiter verfrachtet werden und erreichen daher auch Standorte in größeren Distanzen zur Straße.

Bei der Transektuntersuchung am Standort Memmelsdorf zeigten die folgenden Metalle in Graskulturen und Deposition ähnliche Abnahmen mit zunehmender Distanz zur Straße: Bi, Cu, Fe, Nb, Sb und Sn, sowie Cr in eingeschränktem Maße (siehe Tab. 9, Abb. 22 und Abb. 24). Die Anreicherung dieser Metalle in den Graskulturen ist im Umfeld der Kreuzung in Memmelsdorf deutlich mit deren Depositionsraten korreliert (siehe Abb. 23). Somit ist es wahrscheinlich, dass diese Metalle über kleine Partikel in die Umwelt eingetragen werden, welche gut an den Graskulturen haften bleiben. Bekannte Quellen für diese Metalle aus dem Straßenverkehr sind Bremsabrieb (Bi, Cr, Cu, Fe, Sb und Sn) und Motorenverschleiß (Cr, Cu, Fe und Nb) (siehe auch Tab. 1). Beide Quelltypen emittieren Partikel mit Durchmessern < 10 µm (THROPE UND HARRISON 2008; GRIGORATOS UND MARTINI 2015). Partikel dieser Größe können gut an Blattoberflächen haften. Damit bestätigt der Vergleich zwischen Depositionsraten und Gehalten in Graskulturen die genannte Quelle dieser Metalle.

Neben Metallen, die sich in Gräsern und Deposition ähnlich anreichern, fallen auch Metalle mit sehr unterschiedlichem Verhalten auf. Hier sind besonders Ni und Zn zu nennen, deren Depositionsraten mit zunehmendem Abstand zur Straße deutlich zurückgehen (Abb. 24 und Tab. 9), andererseits aber in den Graskulturen kaum Veränderungen im Transekt zeigen (Abb. 22 und Tab. 9).

Die dominierende Quelle für Zn im Straßenverkehr sind Partikel aus dem Reifenabrieb (COUNCELL 2004), welche Durchmesser von > 30 µm aufweisen können (THROPE UND HARRISON 2008). Diese Partikelgröße haftet nur in geringem Maße an Oberflächen, somit könnte die Anreicherung an Gräsern in Straßennähe geringer sein und die Abnahme der Gehalte mit zunehmender Entfernung deshalb weniger ausgeprägt. Eine weitere Begründung für die nahezu gleichen Zn-Gehalte in den Graskulturen aller Messpunkte, ist die Aufnahme über in der Aufzuchterde enthaltenes Zn. Diese Aufnahme über die Wurzeln könnte die Anreicherung über die Luft überlagern.

Bekanntes Quellen für Ni im Straßenverkehr sind der Verschleiß von Motoren und Katalysatoren (siehe Tab. 1). Partikel aus diesen Quellen haben Durchmesser < 1 µm (ULRICH et al. 2012) und können sehr weit verfrachtet werden. Diese sehr kleinen Partikel bleiben gut an Oberflächen haften und sollten somit eigentlich auch in Straßennähe in den Graskulturen angereichert sein. Dies zeigt sich aber nicht in den Messergebnissen. Es ist somit naheliegend, dass eine weitere Quelle die Ni-Gehalte in den Graskulturen überlagert. Diese Quelle ist wahrscheinlich, wie bereits bei Zn erläutert, die Aufzuchterde, aus welcher Ni über die Wurzeln in die Pflanzen aufgenommen wird.

Ce, La und V zeigen sowohl in der Deposition als auch in den Graskulturen erst am Hintergrundmesspunkt (MEM_05) signifikant geringere Werte. Zusätzlich nehmen die Werte in den Graskulturen sogar entlang des Transekts, zwischen MEM_01 und MEM_03, etwas zu. Dies spricht für die nahe gelegene Ackerfläche als zusätzliche Emissionsquelle. Bekannte Quellen für Ce, La und V aus dem Straßenverkehr sind der Verschleiß von Katalysatoren und Motoröle (Tab. 1). Die emittierten Partikel sollten somit sehr klein sein (< 1 µm) und sich auch in den Graskulturen straßennah anreichern. Die Untersuchungsergebnisse spiegeln die vermehrte Anreicherung am straßennahen Messpunkt MEM_01 und am ackernahen Messpunkt MEM_03 wieder und bestätigt die beiden genannten Quelltypen (Abb. 22 und Abb. 24).

Für Al, Ba, Ti und Mn ist die Transektuntersuchung wahrscheinlich nicht aussagekräftig. Alle vier Metalle sind sehr häufig in der oberen Erdkruste vorhanden, haben aber auch Quellen im Straßenverkehr (Tab. 1). Die Transektmesspunkte am Standort Memmelsdorf befanden sich zwischen der Straße und einem Acker, Messpunkt MEM_03 hatte einen Abstand von circa 2 m zu der Ackerfläche und Messpunkt MEM_01 war 2 m vom Fahrbahnrand entfernt. Der vermehrte Eintrag von Staub von der Ackerfläche an MEM_03 ist deutlich an den erhöhten Mn-Depositionsraten zu erkennen (Abb. 24). Mn ist ein Element welches typischerweise durch Staubverwehungen aus dem Boden freigesetzt wird (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2016). Genau wie Mn können auch Al, Ba und Ti aus den Bö-

den freigesetzt werden, somit waren sowohl Messpunkt MEM_01 (Straßenverkehr) als auch MEM_03 (Ackerbau) direkt an Emissionsquellen für diese Metalle positioniert.

Auch Fe ist sehr häufig in der Erdkruste vorhanden (circa 3 %, WEDEPOHL 1995), die Quellen im Straßenverkehr sind jedoch so zahlreich und stark (siehe Abschnitt 2.2), dass die Transektuntersuchung dennoch plausible Ergebnisse liefert (siehe Abb. 22, Abb. 24 und Tab. 9). Das heißt, auch wenn weitere Quellen für Fe-Partikel vorhanden sind (z. B. offen Böden) zeigen sich in Straßennähe dennoch signifikant erhöhte Depositionen und Gehalte in den Graskulturen.

As, Co und Cd haben keinerlei Quellen im Straßenverkehr. Die Depositionsraten von As und Co sind am Hintergrundstandort dennoch signifikant niedriger als in Straßennähe. Die höheren Depositionsraten an den Transektmesspunkten können auf die generell erhöhten Staubdepositionen an diesen Messpunkten zurückgeführt werden. In den Graskulturen ist dieser Effekt allerdings nicht zu erkennen, die Gehalte an As und Co sind an allen Messpunkten auf ähnlichem Niveau. Cd ist weder in den Graskulturen noch in den Depositionsraten an den Messpunkten signifikant erhöht. Der Cd-Gehalt der Erdkruste ist extrem gering, weshalb auch die vermehrte Gesamtstaubdeposition in Straßennähe nicht zu einer Erhöhung des Eintrages führt. Bemerkenswert ist der erhöhte relative Cd-Anteil am Gesamtstaub am Hintergrundstandort MEM_05 (siehe Abb. 20). Diese Beobachtung spricht für überregionale Quellen für die Cd-Einträge, welche unabhängig vom lokalen Staubeintrag sind.

Über Hg, Mo, Pb und U lässt sich in diesem Abschnitt keine Aussage treffen, da sie nicht in beiden Untersuchungsmethoden analysiert wurden (Hg und U), keine gültigen Messwerte lieferten (Mo) oder in den Graskulturen meistens unter der analytischen Bestimmungsgrenze lagen (Pb).

2.6.4 Stickstoffdioxid (NO₂) und Ammoniak (NH₃)

Die mit Passivsammlern ermittelten Luftkonzentrationen der beiden Gase Stickstoffdioxid (NO₂) und Ammoniak (NH₃) zeigen in Straßennähe generell höhere Werte als an den Hintergrundstandorten. Für beide Gase lassen sich außerdem deutliche Jahresgänge beobachten (Abb. 25 und Abb. 27).

NO₂

NO₂ zeigt an allen Messpunkten in den Wintermonaten die höchsten und in den Sommermonaten die geringsten Konzentrationen (Abb. 25). Für diesen Jahresverlauf lassen sich verschiedene Gründe anführen:

- (1) In den Wintermonaten liegen häufiger Inversionswetterlagen vor und verhindern eine Durchmischung der atmosphärischen Grenzschicht. Diese ungünstigen Ausbreitungsbedingungen führen zur Akkumulation von Luftschadstoffen wie NO₂ in Bodennähe.
- (2) NO₂ ist sensitiv für photochemische Abbauprozesse und bleibt in den „dunklen“ Monaten somit länger in der Luft stabil (DEUTSCHER WETTERDIENST 2015).
- (3) Die dominierende Quelle für NO₂ sind Kraftfahrzeuge mit Dieselmotoren. Diese sind in der Regel mit Abgasreinigungsanlagen zur Reduzierung der NO_x-Emissionen ausgestattet, welche bei niedrigen Umgebungstemperaturen weniger effizient arbeiten (längere Kaltlaufphasen, „Thermofenster“).
- (4) NO₂ stammt zwar maßgeblich aus motorischen Verbrennungsprozessen, aber zum Teil auch aus Heizungsanlagen, welche ausschließlich oder vermehrt in den Wintermonaten betrieben werden.

Der Messpunkt ANS zeigt die höchsten NO₂-Luftkonzentrationen aller untersuchten Standorte. Zugleich sind dort die Konzentrationsunterschiede zwischen Sommer- und Wintermonaten weniger stark ausgeprägt als an den anderen Standorten (Abb. 25). Diese Beobachtung passt sehr gut zu den zahlreichen langjährigen NO₂-Messreihen des Lufthygienischen Landesüberwachungssystems Bayern

(LÜB). Innerstädtisch gelegene LÜB-Messpunkte mit räumlicher Nähe zu verkehrsreichen Straßen (z. B. Nürnberg / Von-der-Tann-Straße) zeigen deutlich weniger stark ausgeprägte Jahresgänge als Messpunkte in freier Umgebung mit ebenso räumlicher Nähe zu verkehrsreichen Straßen (z. B. Oberaudorf / Inntal-Autobahn) (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2018a). Offensichtlich hat die Beschaffenheit der Umgebung einen erheblichen Einfluss auf die NO₂-Luftkonzentrationen. Dieser Zusammenhang wird weiter unten noch vertieft erläutert.

Abb. 26 zeigt die NO₂-Konzentrationen als Boxplots für die beiden Messjahre 2016 und 2017. Verkehrsnahe Messpunkte (ANS, KRO, MEM_01 bis MEM_04 und MEM_06) zeigen höhere NO₂-Konzentrationen als die Hintergrundmesspunkte (MEM_05 und KUL), besonders hohe Werte sind am Messpunkt in Ansbach zu erkennen. Eine Abnahme der Konzentrationen entlang des Transekts in Memmelsdorf ist nur gering ausgeprägt, aber vorhanden.

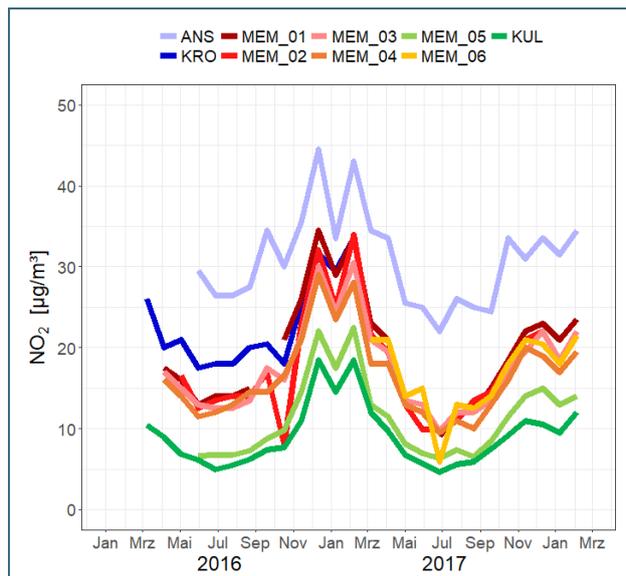


Abb. 25:
Zeitreihen der NO₂-
Luftkonzentrationen an
allen Messstandorten.
neu

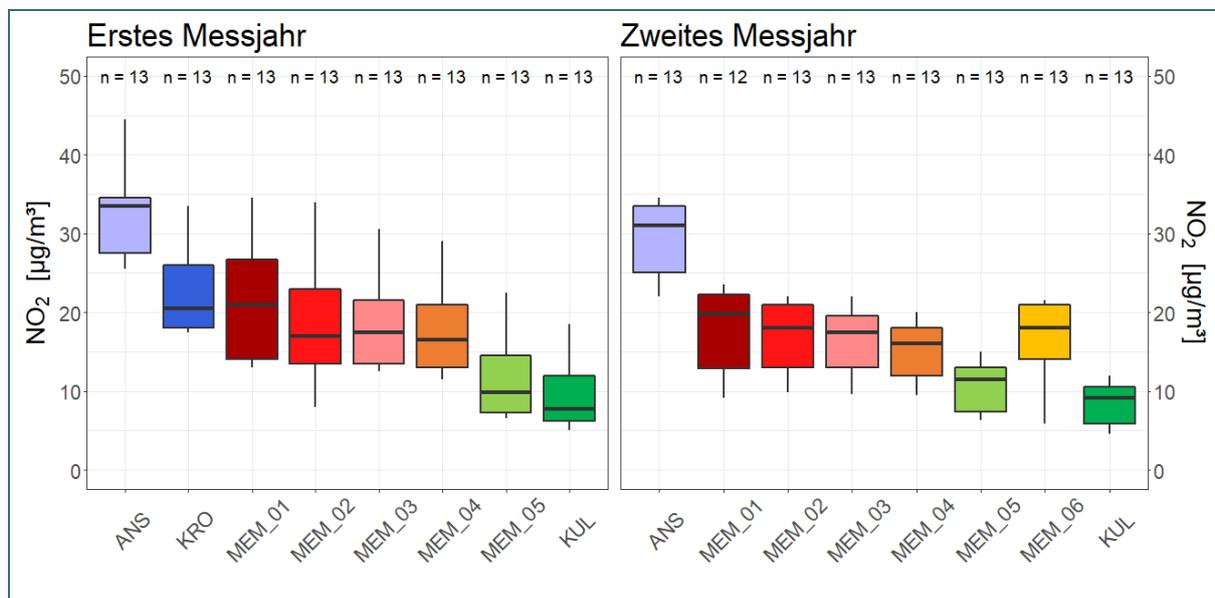


Abb. 26: Messergebnisse der Luftkonzentrationen von Stickstoffdioxid (NO₂) an allen Messpunkten für beide Messjahre.

Die beiden Standorte Ansbach und Kronach weisen im Vergleich zu Memmelsdorf wesentlich höhere Gesamtverkehrsaufkommen auf (KRO: 26.200 Kfz/Tag; ANS: 24.300 Kfz/Tag; MEM: 17.400 Kfz/Tag). In den NO₂-Konzentrationen spiegeln sich diese Zahlen jedoch nicht eindeutig wieder. So wurden die höchsten NO₂-Konzentrationen am Messpunkt ANS ermittelt, KRO und MEM_01 zeigen hingegen niedrigere Werte auf ähnlichem Niveau.

Als wichtige Einflussfaktoren für punktuell gemessene NO₂-Immissionswerte spielen, neben der Anzahl an Kfz, der lokale Luftaustausch und die Lage der Messstelle eine Rolle. Wenn die Umgebung eines Messstandortes einen guten Luftaustausch gewährleistet, z. B. durch Lücken in der Bebauung, können sich die gemessenen NO₂-Konzentrationen erheblich verringern (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2015).

Der Messpunkt KRO weist im Norden eine lockere Bebauung mit Einfamilienhäusern auf, ist in relativ großem Abstand (25 m) zur Kreuzung gelegen und es befinden sich einzelne Bäume zwischen dem Messpunkt und der Fahrbahn (Abb. 10, Abb. 11). Zudem befindet sich die Kreuzung selbst in unbebauter Umgebung, wodurch ein guter Luftaustausch gewährleistet ist. Aus diesen Gründen kann das überwiegend vom Straßenverkehr emittierte NO₂ am Messpunkt KRO deutlich besser abtransportiert werden als an vielen innerstädtischen Messorten.

Die Kreuzung in Memmelsdorf hat keinerlei Bebauung im Umfeld, weist nur kleinere einzelne Bäume auf und befindet sich in einer flachen Ebene (Abb. 6, Abb. 7). Der Luftaustausch ist hier sehr gut gewährleistet und erklärt dadurch die geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Messpunkten des Transekts.

Am Standort Ansbach hingegen ist der Luftaustausch stärker eingeschränkt, es handelt sich um eine von Gebäuden und Baumreihen gesäumte innerstädtische Kreuzung. Zudem befinden sich im unmittelbaren Umfeld des Messpunktes größere Bäume, die den örtlichen Luftaustausch weiter verringern. Zusätzlich ist der Messpunkt sehr nahe an der Fahrbahn gelegen (8 m beziehungsweise 2 m, siehe Abschnitt 2.4.2, Abb. 12 und Abb. 13). Die hohen Konzentrationen am Messpunkt ANS lassen sich somit über die Beschaffenheit der Umgebung und die Lage des Messpunktes erklären.

Messpunkt	Jahr 1	Jahr 2
ANS	32,7	29,2
KRO	23,0	-
MEM_01	19,7	17,8
MEM_02	19,0	16,5
MEM_03	18,9	16,4
MEM_04	17,9	15,1
MEM_05	11,9	10,4
MEM_06	-	16,6
KUL	9,9	8,4

Tab. 10:
Arithmetische Mittelwerte der NO₂-
Luftkonzentration (µg/m³) für die beiden
Messjahre an allen Messpunkten.

Neben dem Messpunkt befindet sich ein Standort des Lufthygienischen Landesüberwachungssystem Bayern (LÜB). Hier wird die NO₂-Luftkonzentration kontinuierlich mit einem Messgerät erfasst. Der Vergleich der Jahresmittelwerte für 2016 und 2017 zeigt eine gute Übereinstimmung der Passivsammler und der kontinuierlichen Messungen (LÜB 2016: 33 µg/m³; LÜB 2017: 32 µg/m³; vergl. Tab. 10).

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit gibt die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft i. d. F. v. 24.07.2002) NO₂-Immissionswerte von 40 µg/m³ als Jahresmittelwert und 200 µg/m³ als Stundenmittelwert an. Zum Schutz der Vegetation gilt hingegen ein Immissionswert von 30 µg/m³ NO₂ als Jahresmittelwert, allerdings nur an Beurteilungspunkten die mehr als 20 km von Ballungsräumen oder 5 km von anderen bebauten Gebieten, Industrieanlagen oder Straßen entfernt sind. Dieser Immissionswert gilt also nur an extrem entlegenen Standorten und ist für keinen der untersuchten Messpunkte anwendbar. Keiner der untersuchten Messpunkte zeigte eine Überschreitung der NO₂-Immissionswerte nach TA-Luft (siehe Tab. 10).

NH₃

Der Jahresgang von NH₃ zeigt an allen Messpunkten ein deutliches Konzentrationsminimum in den Wintermonaten und zwei, mehr oder weniger stark ausgeprägte Maxima während der Vegetationsperiode – eines im Frühjahr und eines im Herbst (Abb. 27). Dieser Jahresgang ist auf die Düngetätigkeit der Landwirtschaft zurückzuführen. Das Ausbringen von Düngemitteln ist in Deutschland über die Düngeverordnung (i. d. F. v. 26.05.2017) geregelt.

Diese definiert u. a. Sperrfristen für die Ausbringung in den Wintermonaten. Die Sperrfrist beträgt für die meisten landwirtschaftlichen Flächen drei Monate, sie beginnt im Zeitraum vom 1. bis 29. November und endet im Zeitraum vom 1. bis 28. Februar. Zusätzlich darf erst nach dem Abtauen der Schneedecke mit der Düngung von Äckern und Grünland begonnen werden. Diese beiden Regelungen führen dazu, dass die Landwirte vor allem im Frühjahr, aber auch im Herbst großflächig Gülle auf ihren Flächen ausbringen und somit die Luftkonzentrationen von NH₃ flächendeckend ansteigen (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2019). Dieser Effekt ist so stark, dass auch an den verkehrsnahen Standorten die NH₃ Luftkonzentrationen stark ansteigen (Abb. 27). Aus den Untersuchungen wird klar, dass neben dem Verkehr die Landwirtschaft auch in urbanen Gebieten deutlich zur NH₃-Belastung beiträgt.

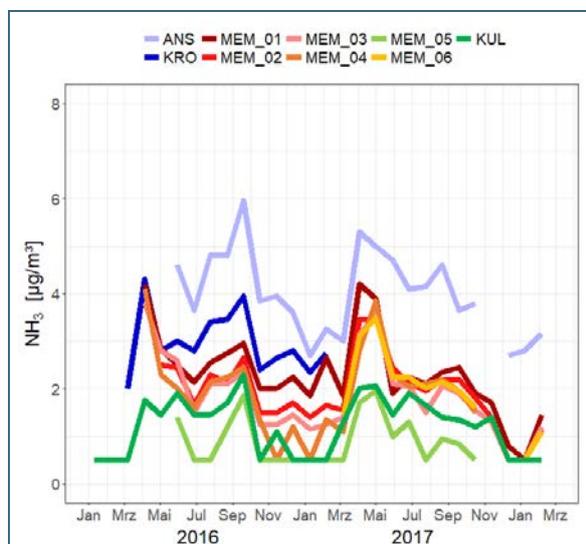


Abb. 27:
Zeitreihen der NH₃-
Luftkonzentrationen an
allen Messstandorten.

Bei Betrachtung der Unterschiede der NH₃-Luftkonzentrationen zwischen den einzelnen Messpunkten, fallen deutliche Ähnlichkeiten zu den NO₂-Konzentrationen auf (vergleiche Abb. 26 und Abb. 28): der Messpunkt ANS zeigt die höchsten Konzentrationen, KRO zeigt trotz des höheren Verkehrsaufkom-

mens geringere Werte als ANS und das Transekt in Memmelsdorf zeigt nur eine sehr geringe Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Distanz zur Fahrbahn. Dieses ähnliche Verhalten der NO₂- und NH₃-Luftkonzentrationen deutet auf ein vergleichbares Ausbreitungsverhalten der beiden Gase hin.

Trotzdem fallen bei Betrachtung von Abb. 26 und Abb. 28 einige Unterschiede auf, die auf die unterschiedlichen Quellen der beiden Gase außerhalb des Straßenverkehrs zurückzuführen sind. Beispielsweise sind, anders als beim NO₂, die NH₃-Luftkonzentration am Messpunkt KRO deutlich höher als an der Kreuzung in Memmelsdorf. Dies ist wahrscheinlich auf eine lokale NH₃-Quelle in Kronach zurückzuführen: circa 450 m südlich (Hauptwindrichtung) der Kreuzung befindet sich eine Kläranlage.

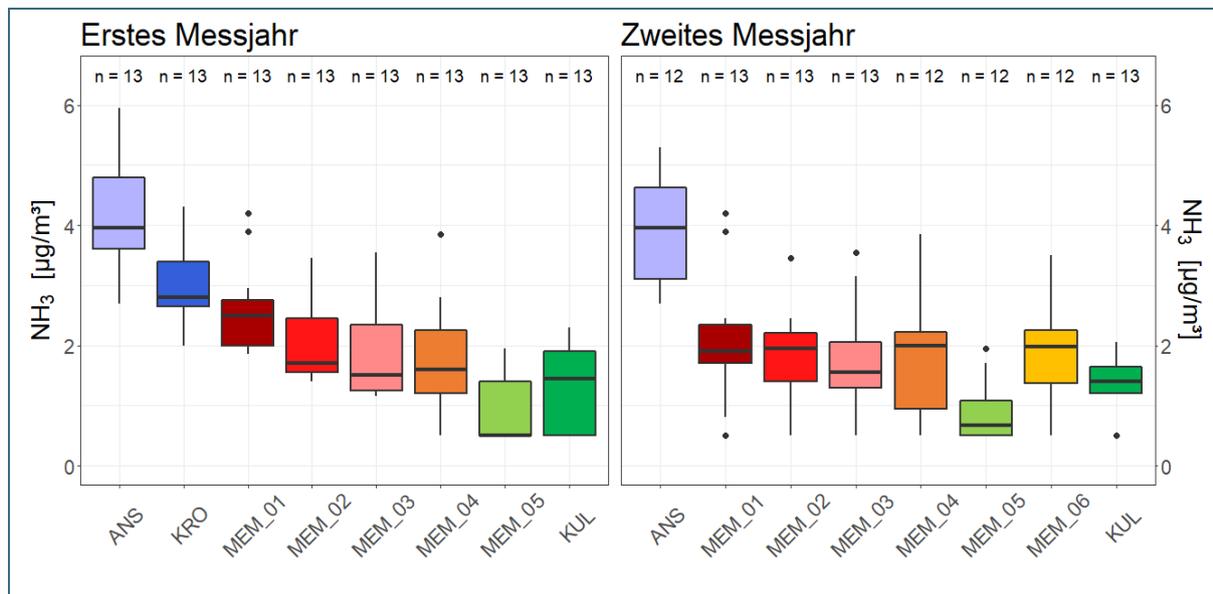


Abb. 28: Messergebnisse der Luftkonzentrationen von Ammoniak (NH₃) an allen Messpunkten für beide Messjahre.

Weiter fallen Unterschiede zwischen den Hintergrundmesspunkten KUL und MEM_05 auf. KUL weist höhere NH₃-Konzentrationen auf, was wahrscheinlich auf das Fehlen von landwirtschaftlichen Flächen in südwestlicher Richtung (Hauptwindrichtung) von MEM_05 zurückzuführen ist. Am Messpunkt KUL hingegen finden sich ab einer Distanz von etwa 1 km zahlreiche landwirtschaftliche Flächen in Richtung Südwest (Hauptwindrichtung).

Bei Ammoniak dienen Immissionsgrenzwerte ausschließlich dem Schutz von Pflanzen und Ökosystemen, in der aktuell gültigen Fassung der TA-Luft (24.07.2002) wird der Immissionswert mit 10 µg/m³ als Jahresmittelwert angegeben. Im Entwurf zur neuen Fassung der TA-Luft ist der Wert hingegen auf 3 µg/m³ als Jahresmittelwert reduziert (Entwurf der TA-Luft vom 16.07.2018, des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit). Die CONVENTION ON LONG-RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION (2017) empfiehlt hingegen unterschiedliche Höchstwerte der Ammoniakimmissionen für verschiedene Vegetationstypen: für Moose und Flechten (z. B. Mooregebiete) ein Jahresmittelwert von 1 µg/m³, für höhere Pflanzen (z. B. Wälder und Graslandschaften) ein Jahresmittelwert von 3 µg/m³.

Der derzeit gültige Immissionswert nach TA-Luft wird an keinem der Messpunkte überschritten (Tab. 11). Würde jedoch ein Immissionswert von 3 µg/m³ zu Grunde gelegt, wäre dieser in ANS und KRO erreicht beziehungsweise überschritten. An diesen urbanen und verkehrsintensiven Messpunkten wäre dann mit einem negativen Einfluss der NH₃-Immissionen auf die Vegetation zu rechnen. In Ballungsgebieten stellt der Straßenverkehr also eine umweltrelevante Quelle für Ammoniak dar. Allerdings können auch hier, durch die Anwesenheit von Tierhaltung oder landwirtschaftlichen Flächen in

der näheren Umgebung, die Ammoniakkonzentrationen flächendeckend nochmals deutlich erhöht sein.

Der Standort Memmelsdorf weist ein für den ländlichen Raum typisches bis hohes Verkehrsaufkommen auf und kann, bei konservativer Abschätzung, als repräsentativ für einen Großteil der ländlichen Gebiete Bayerns betrachtet werden. Alle Messpunkte am Standort Memmelsdorf liegen im Jahresmittel unter 3 µg/m³ NH₃. Daraus kann gefolgert werden, dass der Straßenverkehr im bayerischen ländlichen Hintergrund zwar für einen kontinuierlichen Eintrag von NH₃ in die Umwelt sorgt, sich aber wahrscheinlich nicht negativ auf die Vegetation höherer Pflanzen auswirkt (z. B. Wälder und Graslandschaften). Bei Betrachtung empfindlicher Vegetationstypen (z. B. Moorgebiete), würde die lokale Zusatzbelastung aus dem Verkehr zur Überschreitung des empfohlenen Höchstwertes von 1 µg/m³ führen (CONVENTION ON LONG-RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION 2017).

Standort	Jahr 1	Jahr 2
ANS	4,2	3,9
KRO	3,0	
MEM_01	2,6	2,1
MEM_02	2,1	1,9
MEM_03	1,9	1,8
MEM_04	1,8	1,8
MEM_05	0,9	0,9
MEM_06	-	1,9
KUL	1,3	1,3

Tab. 11:
Arithmetische Mittelwerte der NH₃-Konzentration (µg/m³) für die beiden Messjahre an allen Messpunkten.

2.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Mit den einschlägigen Methoden der Bioindikation und über Staubdepositionsmessungen wurde der Straßenverkehr als eine mögliche Quelle verschiedener Metalle sowie deren in die Umgebung charakterisiert. Dabei wurde im Rahmen des Projekts in der Stadt Ansbach ein geeigneter Standort für eine verkehrsnaher Dauerbeobachtungstation (DBS) gefunden.

Der Fokus der hier dargestellten Untersuchungen lag auf der Transektmessung an einer verkehrsreichen Straßenkreuzung. Die Depositionsraten gingen entlang des Transekts im Mittel um rund 60 % zurück und waren in 30 m Distanz noch etwa doppelt so hoch wie das Hintergrundniveau. Die Gehalte in den Graskulturen gingen im Mittel um circa 40 % zurück und machten nach 30 m ebenfalls rund das Doppelte des Hintergrundniveaus aus. An keinem der untersuchten Messpunkte wurden die Depositionsgrenzwerte (nach TA Luft und BBodSchV) oder die EU-Futtermittelhöchstgehalte (in den Graskulturen) überschritten.

Die umfangreiche Auswertung der Messergebnisse von Graskulturen und der Metalldeposition ermöglichte es, die folgenden Metalle eindeutig dem Straßenverkehr als direkte Quelle zuzuordnen: Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe) und Zinn (Sn). Diese Metalle zeigen in den Graskulturen, in der Deposition und in ihrem relativen Anteil am Gesamtstaub signifikant erhöhte Werte in Straßennähe.

Für andere Metalle (Bismut (Bi), Niob (Nb) und Antimon(Sb)) stellen Straßen über die permanente Wiederaufwirbelung von abgelagerten Stäuben zumindest eine indirekte Quelle dar, durch die der Metalleintrag straßennah signifikant erhöht wird. Zink (Zn) und Nickel (Ni) können auf Grundlage ihrer

Depositionsraten ebenfalls dem Straßenverkehr als direkte Quelle zugeordnet werden. Ihre Anreicherungen in Graskulturen lassen jedoch darauf schließen, dass die Bioindikation nicht für ihren quellnahen Nachweis geeignet ist. Gesonderte Stellungen nehmen Aluminium (Al), Cer (Ce), Lanthan (La) und Vanadium (V) ein. Diese Elemente waren in Graskultur und Deposition nur am Hintergrundstandort signifikant niedriger als in Straßennähe und nahmen in den Graskulturen entlang des Transeks sogar leicht zu. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Straße nicht die wesentliche Quelle dieser Metalle darstellt, sondern dass Bodenaufwirbelungen von einem nahegelegenen Acker Ursache dafür war.

Aus den Untersuchungen lässt sich ableiten, dass die Charakterisierung einer Emissionsquelle für Metalle insbesondere über die direkte Messung der Metalldeposition mit der Bergerhoff-Methode möglich ist. Der auf den Blattoberflächen von Graskulturen abgelagerte metallhaltige Staub ist nicht permanent gebunden und kann durch Niederschläge abgewaschen oder durch Wind abgeschüttelt werden. Dennoch können mit Graskulturen wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, denn nur auf Grundlage des Biomonitorings kann beurteilt werden, ob eine erhöhte Belastung der Vegetation und damit möglicherweise von Futtermitteln vorliegt. Eine solche Abschätzung ist anhand der bloßen Betrachtung des Staubbiederschlags nicht möglich. Daneben ist eine schnelle Bewertung bei emittentenbezogenen Untersuchungen über OmH-Referenzwerte (Orientierungswerte für den maximalen Hintergrundgehalt) nur mithilfe von Graskulturen zu erreichen. Angesichts der Messergebnisse zweier weiterer verkehrsnaher Standorte wurde der Projektstandort Ansbach in eine DBS umgewandelt. Seit Beginn 2018 ist der Standort als verkehrsbeeinflusste Station Teil des immissionsökologischen Dauerbeobachtungsmessnetzes des LfU.

Die Luftkonzentrationen von NO₂ und NH₃ zeigen an allen verkehrsbezogenen Messpunkten generell höhere Werte als an den Hintergrundstandorten. Für beide Gase ließen sich außerdem deutliche Jahresgänge beobachten. NO₂ steigt in den Wintermonaten an und sinkt in den Sommermonaten ab, da in den wärmeren Monaten tendenziell bessere Ausbreitungsbedingungen herrschen und der photochemische Abbau in der Atmosphäre effektiv ablaufen kann. Der Jahresgang von NH₃ hat sein Konzentrationsminimum in den Wintermonaten und zwei mehr oder weniger stark ausgeprägte Maxima durch Gülleausbringungen während der Vegetationsperiode – eines im Frühjahr und eines im Herbst. Die unterschiedlichen mittleren NO₂- und NH₃-Konzentrationen an den verschiedenen Messpunkten unterstreichen den Einfluss von Standortbedingungen auf die punktuell gemessenen Werte. So wurden generell geringere Konzentrationen gemessen, wenn die Umgebung einen freien Luftaustausch ermöglichte (z. B. durch geringe Bebauung). Die NO₂-Jahresmittelwerte der Passivsammler stimmten gut mit den kontinuierlichen Messungen der direkt benachbarten Station des Lufthygienischen Landesüberwachungssystem Bayern (LÜB) in Ansbach überein. Keiner der untersuchten Messpunkte überschritt die NO₂-Immissionswerte nach TA-Luft. Der aktuell gültige Immissionswert für NH₃ nach TA-Luft (10 µg/m³) wurde ebenfalls eingehalten. Legt man jedoch ein Immissionswert von 3 µg/m³ zu Grunde gelegt (geplanter Immissionswert in der Neufassung der TA-Luft), wäre dieser in Ansbach und Kronach erreicht oder überschritten. In der Nähe vielbefahrener Straßen stellt der Straßenverkehr also eine weitere umweltrelevante Quelle für Ammoniak dar. Allerdings tragen Tierhaltung und landwirtschaftliche Flächen in der näheren Umgebung weitaus mehr zu den NH₃-Immissionen bei.

3 Persistente organische Schadstoffe in Siedlungsgebieten

3.1 Gegenstand und Ziele der Untersuchungen

Persistente organische Schadstoffe („persistent organic pollutants“, POPs) sind aufgrund ihrer Langlebigkeit besonders bedenklich für die Umwelt, darüber hinaus können sie über weite Strecken transportiert werden und reichern sich auch fern von ihren Eintragsquellen in der Umwelt an. Das internationale Übereinkommen von Stockholm regelt die Beendigung oder Einschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung bestimmter POPs (aufgelistet in den Anlagen A, B und C der Stockholm Konvention).

Besonders prominente Vertreter aus diesen Listen sind polychlorierte Biphenyle (PCB), chlorierte Dioxine (PCDD, polychlorierte Dibenzop-dioxine) und chlorierte Furane (PCDF, polychlorierte Dibenzofurane), die beiden letztgenannten werden als PCDD/F zusammengefasst. Allein diese drei Stoffgruppen beinhalten bereits 419 Einzelverbindungen (Kongeneren). Daneben gibt es noch eine Vielzahl weiterer Verbindungen mit den charakteristischen Eigenschaften der POPs, die aber hier nicht weiter betrachtet werden.

PCB

PCB sind in der Natur nicht vorkommende persistente organische Schadstoffe mit insgesamt 209 Kongeneren. Alle PCB bestehen aus zwei, über eine kovalente Bindung verbundene aromatische Kohlenwasserstoffringe, welche zu verschiedenen Graden an unterschiedlichen Stellen chloriert sein können (1- bis 10-fach). Der Großteil dieser Kongenere gilt als toxisch beziehungsweise krebserregend. Einige Kongenere weisen aufgrund ihrer chemischen Struktur dioxinähnliche Wirkungen auf, sie werden als dioxinähnliche PCB (dl-PCB) zusammengefasst.

In Deutschland wurden zwischen 1929 und 1983 PCB in großtechnischem Maßstab hergestellt (KREDEL 2011), immer in so genannten technischen Gemischen aus unterschiedlichen Kongeneren. PCB treten deshalb in der Umwelt in einer Mischung verschiedener Kongenere mit unterschiedlicher Toxizität auf (siehe Tab. 12). Zur Vereinfachung der Analytik und Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden meist nur die sechs so genannten Indikator-PCB (iPCB: PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) in einer Probe bestimmt. Um annähernd auf die Gesamtmenge an PCB in der Probe zu schließen, wird die Summe der Indikator-PCB dann mit 5 multipliziert.

Bis zu ihrer weltweiten Produktionseinstellung 1985 wurden PCB vielseitig eingesetzt. Die Einsatzgebiete lassen sich in zwei Hauptkategorien unterteilen: geschlossene und offene Anwendungen. Geschlossene Anwendungen beinhalteten z. B. den Einsatz der PCB in Form von Hydraulikölen, Schmiermitteln oder als elektrische Isolationsmittel in Transformatoren und Kondensatoren. Zu den offenen Anwendungen zählen Weichmacher in Lacken, Kunststoffen, Dicht- und Fugenmassen oder Flammenschutzmittel in Baumaterialien. Im Rahmen des Anwendungsverbots wurden in Deutschland sukzessive die PCB in geschlossenen Anwendungen fachgerecht entsorgt. Falls Innenraumluftgrenzwerte überschritten wurden, wurden Altlasten saniert. Als bedeutendste Quelle ehemaliger offener Anwendungen gelten die früheren, mit PCB versetzten Baustoffe. Dabei sind vermutlich Dichtungsmassen und Dehnungsfugenmaterial die wichtigsten Materialien. Bis zum westdeutschen Produktionsstopp 1978 für offene Anwendungen wurden circa 20.000 t PCB-haltige Dichtungsmaterialien eingesetzt (DETZEL et al. 1998). Von diesen Materialien befinden sich vermutlich noch heute 50 – 80 % in bestehenden Gebäuden (WEBER & HEROLD 2015).

Eine Studie zu im Jahr 2013 durchgeführten Messungen der PCB-Außenluftkonzentration an mehreren Standorten in Zürich zeigte stark variierende PCB-Konzentrationen im Stadtgebiet (54 bis 3160 pg/m³ mit einem Median von 154 pg/m³; DIEFENBACHER et al. 2015). Die Autoren schlossen auf die Präsenz von einzelnen kleinräumigen, diffusen PCB-Quellen. Bei näherer Betrachtung der Luftkonzentrationen im Umfeld eines Wohngebäudekomplexes mit PCB-haltigem Fugenmaterial im Außenbereich konnte dieser tatsächlich als PCB-Quelle identifiziert werden. Eine Abschätzung der jährlichen PCB-Emissionen aus diesem Gebäudekomplex ergab eine Spanne zwischen 110 bis 190 g/Jahr. Einzelne belastete Gebäude stellen somit wahrscheinlich signifikante Emissionsquellen dar. Durch Ferntransport tragen diese Altlasten aus Siedlungsgebieten zum großflächigen PCB-Eintrag auch in entlegene Gebiete bei.

PCDD/F

PCDD/F entstehen sowohl in natürlichen als auch in synthetischen Prozessen. Sie sind, anders als die PCB, kein gezieltes Produkt industrieller Prozesse, sondern unbeabsichtigte Nebenprodukte bei thermischen Reaktionen verschiedener Vorläufermoleküle. Bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C können aus Kohlenwasserstoffen und chlorhaltigen Molekülen Dioxine entstehen, z. B. bei der Verbrennung von Kunststoffen. Natürliche Quellen für Dioxine und Furane sind z. B. Waldbrände. Die Belastung mit Dioxinen ist in den letzten Jahrzehnten stark zurückgegangen, dies ist vor allem der verbesserten Abgasreinigung und -nachbehandlung bei industriellen Prozessen und Müllverbrennungsanlagen zu verdanken. Als Hauptquelle für Dioxine und Furane gelten heute in Deutschland, noch vor den Industrieprozessen, Feuerungsanlagen in Haushalten und von Kleinverbrauchern (UMWELTBUNDESAMT 2018 c). Deshalb ist ein deutlicher Jahresgang beim Dioxineintrag festzustellen, mit höheren Werten im Winter als im Sommer.

Toxizität

Die 419 Einzelverbindungen der PCB und PCDD/F unterscheiden sich sowohl in ihrer toxischen Wirkungsweise als auch in der Intensität ihrer Toxizität erheblich voneinander. Die Bewertung einer Umweltprobe hinsichtlich ihrer Toxizität ist schwierig, da PCB und PCDD/F immer in Mischungen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Kongenere auftreten. Aus diesem Grund wurde von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) das Konzept der Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für PCDD/F und PCB entwickelt. Über die TEF wird den bedeutendsten Einzelverbindungen ein relativer Toxizitätsfaktor zwischen 0 und 1 zugeordnet. Diese relative Betrachtung bezieht sich dabei auf das mutmaßlich giftigste chlorierte Dioxin, das so genannte Sevesodioxin (2,3,7,8 Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin), welchem ein TEF-Wert von 1 zugeordnet ist. Die übrigen Verbindungen erhalten abhängig von der toxischen Potenz Werte zwischen 0,00003 und 1 (Tab. 12). Multipliziert man eine gemessene Konzentration eines Dioxin- oder PCB-Kongenens mit seinem TEF, erhält man die entsprechende Toxizitätsäquivalentkonzentration oder kurz das Toxizitätsäquivalent (TEQ). Das Gesamt-TEQ einer zu analysierenden Probe bestimmt sich dann aus der Summe der TEQs aller nachgewiesenen Kongenere. Auf diese Weise ist es möglich die Gesamtoxizität einer Mischprobe zu beurteilen und mit TEQ-Grenzwerten zu vergleichen.

Verbindung	WHO 2005 TEF
Chlorierte Dibenzo-p-Dioxine	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
Chlorierte Dibenzofurane	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003
Dioxinähnliche PCB	
3,3',4,4'-TetraCB (PCB 77)	0,0001
3,4,4',5'-TetraCB (PCB 81)	0,0003
2,3,3',4,4'-PentaCB (PCB 105)	0,00003
2,3,4,4',5'-PentaCB (PCB 114)	0,00003
2,3',4,4',5'-PentaCB (PCB 118)	0,00003
2',3,4,4',5'-PentaCB (PCB 123)	0,00003
3,3',4,4',5'-PentaCB (PCB 126)	0,1
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (PCB 156)	0,00003
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (PCB 157)	0,00003
2,3',4,4',5,5'-HexaCB (PCB 167)	0,00003
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (PCB 169)	0,03
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (PCB 189)	0,00003

Tab. 12:
TEF Werte für Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB (VAN DEN BERG 2006).

Untersuchungsziele

Das LfU untersucht seit Ende der 1990er Jahre den Eintrag von PCB und PCDD/F in Bioindikatorpflanzen. Seit Beginn der Beobachtungen, bis ins Jahr 2009, konnte eine bayernweite kontinuierliche Abnahme der PCB-Einträge verzeichnet werden. Seit 2009 haben sich die PCB-Einträge aber auf einem gleichbleibenden, wenn auch niedrigen, Niveau eingependelt (GONSER et al. 2017). Die Einträge der PCDD/F zeigten über die letzten beiden Jahrzehnte kontinuierliche Abnahmen in den Bioindikatorpflanzen, tragen aber immer noch deutlich zur Gesamt-TEQ in den Pflanzen bei (GONSER et al. 2017).

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, mit den Methoden des Biomonitoring (standardisierte Graskultur- und Grünkohlexposition) mögliche PCB- und PCDD/F Belastungsquellen im Siedlungsbereich zu charakterisieren und ihren Einfluss auf die Hintergrundbelastung zu bewerten. Zusätzlich wurden auch die Depositionsraten (PCB und PCDD/F) und Luftkonzentrationen (PCB) betrachtet und mit der Anreicherung in den Bioindikatorpflanzen verglichen.

3.2 Methoden

3.2.1 Deposition: Trichter-Adsorber-Methode

Die Beurteilung der Deposition schwerflüchtiger organischer Verbindungen (z. B. PCB oder PCDD/F) wird über die Trichter-Adsorber-Methode durchgeführt. Die Methode ist vergleichbar mit den Bergerhoff-Sammlern (Abschnitt 2.3.1), auch hier wird der Gesamtniederschlag gesammelt. Der maßgebliche Unterschied ist jedoch die Verwendung eines adsorbierenden hydrophoben Materials an Stelle eines Sammelgefäßes. Der Niederschlag wird dabei über einen Glastrichter aufgefangen und über eine Filter- und Adsorbereinheit in Form einer Kartusche geleitet (Abb. 29). Die gelösten und partikelgebundenen organischen Verbindungen werden am Adsorbiermaterial zurückgehalten, das Regenwasser hingegen verlässt ohne die adsorbierten Stoffe den Sammler. Abb. 29 zeigt den Aufbau einer Sammeleinheit. Das beschriebene Verfahren wird in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2090 Blatt 2 angewendet. Als adsorbierendes Material wird ein Granulat aus XAD-2-Harz verwendet. Zur Probenahme wird die Adsorbierkartusche im Ganzen entnommen und der Glastrichter mit Aceton ausgespült, wobei die Spüllösung zusätzlich für die spätere Analyse in einem vorgereinigten Schraubglas aufgefangen wird. Transport und Lagerung der Adsorbierkartuschen wird gekühlt ($< 4\text{ °C}$) vollzogen.

Die Vorbereitung der Depositionskartuschen, die Probenaufarbeitung aller Depositions-, Luft- und Pflanzenproben und die anschließende Analytik auf PCB und PCDD/F wurden im Ultraspurenlabor des LfU-Referats 74 durchgeführt.

Vorbereitung der Kartuschen

Das bereits in einer vorgereinigten Qualität bezogene XAD-2-Harz wurde zur Feinreinigung in einer Soxhlet-Apparatur zunächst 8 Stunden mit Toluol und dann 8 Stunden mit Aceton extrahiert. Nach dem Abdampfen des restlichen Lösemittels im Abzug wurde das gereinigte Harz in einer Glasflasche bis zum Packen der Kartuschen aufbewahrt. Das untere Ende der mehrfach gereinigten Depositionskartusche (wie bei Laborglasgeräten) wurde mit etwas vorgereinigter Glaswatte befüllt, 20 g XAD-2-Harz eingefüllt und oben mit Glaswatte bedeckt. Für Lagerung und Transport wurde der Auslauf mit einem Silikonstopfen und das obere Ende mit einem Schraubdeckel mit Teflondichtung fest verschlossen.

Extraktion und Aufreinigung

Vor der Extraktion wurden die Kartuschen in einer Gefriertrocknungsanlage, stehend in einem Becherglas, getrocknet. In die zu jeder Probe gehörende Spüllösung wurde zunächst etwas Toluol gegeben. Wenn sie trüb wurde, war das ein Zeichen für Wasser. In diesem Fall wurde gekörntes wasser-

freies Natriumsulfat zur Trocknung zugefügt. Diese getrocknete Spüllösung wurde über einen gereinigten Faltenfilter in den 1 L-Rundkolben der Soxhlet-Apparatur filtriert und als Teil des Extraktionsmittels verwendet. Die Soxhlethülse wurde zunächst mit einer etwa 2 cm hohen Schicht von gereinigtem Kieselgel befüllt. Anschließend wurde der Inhalt der Depositionskartusche hineingeleert und mit Aceton quantitativ überspült. Nach Abdecken mit Glaswatte wurde eine Lösung der 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Kongenere sowie je eine Lösung der 6 Indikator-PCB-Kongenere und der 12 dioxinähnlichen PCB-Kongenere nach WHO als $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte interne Standards zugegeben. Der 1 L-Rundkolben wurde mit Toluol auf circa 750 ml aufgefüllt und die Probe in einer Soxhlet-Apparatur 20 Stunden lang extrahiert. Nach Einengen des Extrakts erfolgte eine Vorreinigung an einer kleinen gemischten Kieselgelsäule mit 2 g Kieselgel/33 % 1 N NaOH und 5 g Kieselgel/44 % konz. Schwefelsäure sowie oben 4 g wasserfreiem Natriumsulfat. Nach Einengen und Lösemittelwechsel auf Toluol erfolgte die Reinigung mit vier flüssigchromatographischen Schritten in einer automatischen Apparatur (DEXTech-System, Fa. LCTech GmbH):

Säule mit Kieselgel/44% konz. Schwefelsäure
Florisil-Säule
zwei Säulen mit Aktivkohle

Dabei fallen folgende drei Fraktionen an:

- PCDD/F
- Non-ortho PCB
- Alle ortho-substituierten PCB, also dioxinähnliche mono-ortho PCB und nicht dioxinähnliche Indikator-PCB

Nach Einengen und Transfer in ein GC-Gläschen wurde in die PCDD/PCDF-Fraktion $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD zur Bestimmung der Wiederfindung des $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD-Standards gegeben und im Vakuumkonzentrator auf das erforderliche Endvolumen aufkonzentriert.

Beide PCB-Fraktionen wurden eingeengt, in ein GC-Gläschen transferiert und in einem Vakuumkonzentrator auf das gewünschte Endvolumen aufkonzentriert. In beide Gläschen wurden 20 µl einer Lösung der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB-Kongenere 70, 111 und 170 als Wiederfindungsstandard gegeben.

Instrumentelle Analytik

Die instrumentelle Analytik der PCDD und PCDF wird durch Kopplung der Kapillar-Gaschromatographie mit der hochauflösenden Massenspektrometrie durchgeführt (GC-HRMS). Als Gerätekombination wird ein Gaschromatograph Trace GC Ultra mit Autosampler TriPlus und Split/Splitlos-Injektionssystem gekoppelt an ein DFS Sektorfeldmassenspektrometer verwendet (Thermo Fisher Scientific). Die gaschromatographische Trennung der PCDD/F erfolgt an einer unpolaren Kapillarsäule DB-5ms mit 60 m Länge. Diese Säule gewährleistet eine gute Trennung fast aller 2,3,7,8-substituierten PCDD- und PCDF-Kongenere von anderen PCDD- und PCDF-Isomeren. Für jeden Chlorierungsgrad der PCDD beziehungsweise PCDF werden jeweils die Massenspuren der zwei intensivsten Molekülionenmassen für die nativen Verbindungen und die $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren. Die Quantifizierung von OCDF erfolgt über den $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD-Standard.

Die instrumentelle Analytik der Indikator-PCB und der dioxinähnlichen PCB erfolgt durch Kopplung der Gaschromatographie mit der Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS/MS). Als Gerätekombination wird ein Gaschromatograph Trace 1310 GC mit Autosampler TriPlus RSH und PTV-Injektionssystem gekoppelt an ein Triple-Quadrupol-Massenspektrometer TSQ Quantum XLS Ultra verwendet (Thermo Fisher Scientific). Die gaschromatographische Trennung der PCB erfolgt an einer schwach polaren

Kapillarsäule HT8 mit 60 m Länge. Für jeden Chlorierungsgrad der PCB werden zwei charakteristische Massenübergänge (Abspaltung von zwei Chloratomen vom Molekülion) jeweils für die nativen Verbindungen und analog für die internen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgt über die $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren.

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. Die Empfindlichkeit der GC-MS(/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 Gesamt-Toxizitätsäquivalentkonzentration (WHO-TEQ (2005)) der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB ist jeweils mit Berücksichtigung der halben Nachweisgrenze für nicht nachweisbare oder nicht quantifizierbare Kongenere angegeben. Die Ergebnisunsicherheit der TEQ beträgt für die PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB jeweils 25 %. Die Ergebnisunsicherheit der Summe der sechs Indikator-PCB beträgt 20 %. Dies wird durch regelmäßige Kontrolle eines zertifizierten Referenzmaterials (Fischleberöl) sichergestellt. Bei den z. T. sehr gering belasteten Proben in diesem Projekt liegt die Ergebnisunsicherheit in der Regel jedoch deutlich höher.

3.2.2 Luftkonzentration

Die Beurteilung von Stoffkonzentrationen in der Luft gibt Auskunft darüber, in welchem Maße die Außenluft belastet ist und in welchem Verhältnis der gemessene Stoffeintrag zur Luftkonzentration steht. Im Rahmen von BiomonPOP wurde die Luftkonzentration der PCBs untersucht. Dafür wurde an einem Standort ein Aktivsammler eingesetzt, alle übrigen Standorte waren mit Passivsammlern ausgestattet. Das Grundprinzip beider Sammelmethode basiert auf der Adsorption der PCB an einem exponierten Polyurethan-Schaumstoff (PUF).

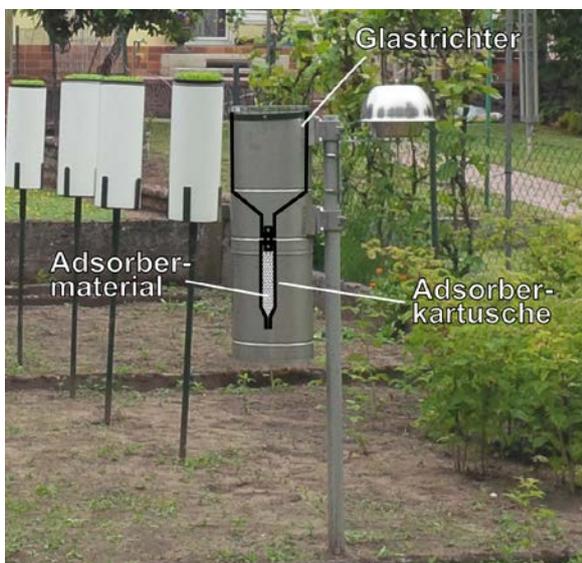


Abb. 29: Probenahmeeinrichtung zur Untersuchung des Niederschlages persistenter organischer Schadstoffe.



Abb. 30: Parallelmessung der PCB-Luftkonzentration am Messpunkt LAW_01, mit zwei Passivsammlern (links) und einem Aktivsammler (rechts).

Für die Passivsammlung von PCB wurden gereinigte Polyurethan-Schaumstoffe verwendet. Sammler für PCB benötigen kein Reagenz zu chemischen Bindung der Zielmoleküle an das Sammelmedium. Die unpolaren PCB adsorbieren hervorragend an den porösen PUF. Die Schaumstoffe wurden in Form von Scheiben mit einem Durchmesser von 15 cm und einer Stärke von 1,5 cm in einem Wetterschutzgehäuse exponiert. Dieses Wetterschutzgehäuse besteht aus zwei aufeinander gestülpten Edelstahlschüsseln (siehe Abb. 30), wobei die obere Schüssel einen größeren Durchmesser als die untere Schüssel aufweist. Der Abstand der Schüsseln wird so gewählt, dass eine circa 1,5 cm breite Öffnung rund um das Sammelmedium verbleibt, die den Luftzutritt ermöglicht. Um vergleichbare Messergebnisse zu erhalten, muss diese Öffnung bei der Montage aller Sammler gleich groß gewählt werden. Wichtig ist auch die Wahl der Expositionsorte. Die Sammler sollten möglichst frei anströmbar und in vergleichbarer Höhe über Grund montiert werden. Wegen der leichten Bauweise und der geringen Größe der Sammler können diese problemlos z. B. an Straßenlaternen exponiert werden. Mit den PUF-Passivsammlern wird nur ein PCB-Gesamtgehalt pro PUF ermittelt. Um die Luftkonzentration möglichst exakt aus den Messungen abzuleiten, ist eine Parallelmessung mit einer aktiven Sammelmethode notwendig (siehe unten).

Die Expositionszeit der Passivsammler betrug vier Wochen. Vor der ersten Exposition wurden die Wetterschutzgehäuse mit Aceton gereinigt. Die PUF wurden in vorgereinigter Form über ein spezialisiertes Labor aus der Tschechischen Republik (E&H services, Inc., Prag, Tschechische Republik) bezogen. Eine Analyse der gereinigten Schäume im LfU-Labor für Ultrapurenanalytik zeigte, dass die vorgereinigten Schäume die LfU-internen Qualitätskriterien für Labor- und Lösemittelblindwerte erfüllen. Bis zur Probenahme wurden die beprobten Schäume in Alufolie verpackt und gekühlt ($< 4\text{ °C}$) transportiert.

Probenaufarbeitung und Analytik wurden im Ultrapurenlabor des LfU-Referats 74 durchgeführt. Die Extraktion der Passivsammler erfolgte mit beschleunigter Lösemittlextraktion unter Druck mit Toluol (accelerated solvent extraction, ASE). Zum Extrakt wurde je eine Lösung der 6 Indikator-PCB-Kongenere und der 12 dioxinähnlichen PCB-Kongenere nach WHO als $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte interne Quantifizierungsstandards gegeben. Nach Einengen des Extrakts am Rotationsverdampfer auf circa 1 ml erfolgte zunächst eine Reinigung an einer gemischten Kieselgel-Säule (Kieselgel/33 % 1 N NaOH und Kieselgel/44 % konz. Schwefelsäure). Mit dem eingeeengten Eluat (n-Heptan) der Kieselgelsäule wurde eine weitere Reinigung inkl. Abtrennung der non-ortho substituierten PCB von allen anderen PCB durch Adsorptionschromatographie an 5 g wasserfreiem (Aktivität Super I) basischen Aluminiumoxid durchgeführt. Beide PCB-Fractionen wurden eingeeengt, in ein GC-Gläschen transferiert und in einem Vakuumkonzentrator auf das gewünschte Endvolumen aufkonzentriert. In beide Gläschen wurden 20 μl einer Lösung der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB-Kongenere 70, 111 und 170 als Wiederfindungsstandard gegeben. Die instrumentelle Analytik der Indikator-PCB und der dioxinähnlichen PCB erfolgte wie in 3.2.1 beschrieben.

Zur Ableitung der PCB-Luftkonzentration aus den PCB-Gehalten der PUF-Passivsammler wurden an einem städtischen Standort im ersten Messjahr zusätzlich Messungen mit einem Aktivsammler durchgeführt. An diesem Standort wurden zwei Passivsammler und ein Aktivsammler parallel betrieben (Abb. 30). Aus den Mittelwerten von vier vierwöchigen Parallelmessungen (Juni bis September 2016) wurden Umrechnungsfaktoren für Indikator-PCB (iPCB) und dioxinähnliche PCB (dl-PCB) berechnet. Diese Umrechnungsfaktoren wurden mit der Sammeldauer normiert und haben somit die Einheit m^3/Tag . Für die iPCB wurde ein Wert von 3,28 m^3/Tag und für die dl-PCB ein Wert von 3,48 m^3/Tag ermittelt.

Die Luftkonzentration kann für die Passivsammler nun über diese Umrechnungsfaktoren angenähert werden. Die Umrechnung wurde folgendermaßen durchgeführt:

$$\text{Luftkonzentration} \left(\frac{\text{ng}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Masse in PUF (ng)}}{\text{Umrechnungsfaktor} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{Tag}} \right) \times \text{Sammeldauer (Tage)}}$$

Die Aktivmessungen wurden mit einem Low Volume Sampler (LVS) der Leckel (Sven Leckel GmbH, Stahnsdorf) durchgeführt (Abb. 30). Der LVS besteht aus einer Vakuumpumpe welche über Durchflusssensoren und eine Steuerelektronik auf einen konstanten Volumendurchfluss eingestellt werden kann. Die gewählte Einstellung beträgt 2,3 m³/h. Die Sammlung von PCB mit Hilfe des LVS wurde ebenfalls über vorgereinigte PU-Schäume realisiert. Am Einlass des LVS befindet sich eine Kartusche mit zwei hintereinander befindlichen zylinderförmigen PU-Schäumen und einem vorgeschalteten Glasfaserfilter zur Abscheidung der Partikel. Bei der Probenahme wurde die Kartusche als Ganzes entnommen und mit Aluminiumfolie umwickelt. Der Probentransport wurde, wie bei den Passivsammlern, ebenfalls gekühlt (<4 °C) vollzogen. Ein Wechsel der Kartuschen fand im 2-wöchigen Turnus statt. Bei der Analyse der PU-Schäume wurde wie bei den Passivsammlern vorgegangen.

3.2.3 Bioindikatorpflanzen: Graskulturen und Grünkohl

Die Methoden des Biomonitoring dienen zur Beurteilung der Anreicherung und Wirkung von Schadstoffen in lebenden Organismen. In der vorliegenden Untersuchung wurden vorbereitete standardisierte Bioindikatorpflanzen (Graskulturen und Grünkohl) an ausgesuchten Standorten ausgebracht und für einen definierten Zeitraum exponiert. Dieses aktive Monitoring mit standardisierten Indikator-pflanzen bietet den Vorteil, dass atmosphärisch induzierte Schadstoffwirkungen und deren Akkumulation zwischen verschiedenen Standorten miteinander vergleichbar sind.

„Große“ Graskulturen

Als standardisierter aktiver pflanzlicher Bioindikator (VDI 3957 Blatt 2) hat sich das Welsche Weidelgras der Sorte Lema (*Lolium multiflorum* Lam. ssp. *italicum*) bewährt (Abb. 31). Diese Grassorte wird bereits seit über 20 Jahren vom LfU an den landesweiten immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen (DBS) verwendet und liefert seither konsistente Ergebnisse zum Eintrag organischer Schadstoffe (z. B. PCB und PCDD/F). Die Expositionszeit der Graskulturen betrug jeweils vier Wochen. Im Verlauf eines Untersuchungs-jahres wurden 5 aufeinanderfolgende Expositionen zwischen Mai und September durchgeführt. Die Graskulturen wurden auf einer Höhe von etwa 1,5 m über Grund exponiert. Zur Wasserversorgung waren die einzelnen Grastöpfe mit Wasserreservoirs von 10 L ausgestattet. Als Substrat diente so genannte Nullerde, eine Mischung aus Einheitserde Typ 0, Weißtorf und CaCO₃. Zur Beurteilung der Schadstoffbelastung der Gräser wurde ausschließlich der Zuwuchs aus der vierwöchigen Expositionszeit beprobt. Zu Beginn der Exposition wurden die Gräser auf eine definierte Länge zurückgeschnitten und mit einer definierten Menge Düngerlösung gegossen. Bei der Ernte wurden die Graskulturen auf derselben Höhe geschnitten wie bei Beginn der Exposition. Die Proben der Graskulturen wurden vor Ort direkt in Aluminiumfolie verpackt und in PE-Beuteln verwahrt. Die Proben wurde gekühlt transportiert (< 4 °C) und bis zur Probenaufbereitung und Analytik bei <-18 °C gelagert.

Die komplette gefrorene Grasprobe wurde in einer Edelstahlschüssel mit flüssigem Stickstoff übergossen und mit einem großen Porzellanpistill annähernd pulverförmig verrieben. Anschließend wurde die für die Analytik erforderliche Teilmenge (mindestens 100 g Frischgewicht entsprechend etwa 20 g Trockenmasse) möglichst repräsentativ entnommen und die Proben vier bis sechs Tage in einer Gefriertrocknungsanlage getrocknet.

Nach Zugabe einer Lösung der 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Kongenere sowie je einer Lösung der 6 Indikator-PCB-Kongenere und der 12 dioxinähnlichen PCB-Kongenere nach WHO als

$^{13}\text{C}_{12}$ -markierte interne Standards wurden die Proben in einer Soxhlet-Apparatur 20 Stunden lang mit Toluol extrahiert. Nach Einengen des Extrakts am Rotationsverdampfer auf 5 - 10 ml erfolgte zunächst eine Reinigung an einer sauren Kieselgel-Säule mit 7 g Kieselgel/44 % konz. H_2SO_4 , gemischt mit 14 g reinem Kieselgel und Elution mit 200 ml n-Heptan. Nach Einengen und Lösemittelwechsel zu Cyclohexan / Ethylacetat-(1:1) wurde eine weitere Reinigung mit Größenausschlusschromatographie am Styrol-Divinylbenzol-Copolymer Bio-Beads SX-3 durchgeführt. Nach erneutem Einengen und Lösemittelwechsel auf Toluol erfolgte eine weitere Reinigung mit vier flüssigchromatographischen Schritten in einer automatischen Apparatur (DEXTech-System, siehe Abschnitt 3.2.1). Die Vorbereitung zur Messung und die instrumentelle Analytik der PCDD/F, Indikator-PCB und dioxinähnlichen PCB erfolgte wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

Grünkohl

Nach VDI 3957 Blatt 3 standardisierte Grünkohlpflanzen wurden einmal jährlich über einen Zeitraum von 8 Wochen von Oktober bis November exponiert. An jedem Messpunkt wurden vier Grünkohlpflanzen ausgebracht (Abb. 32). Das Grünkohlsubstrat war eine Mischung aus Einheitserde Typ ED73 und gesiebttem Hygromull®. Die Expositionshöhe der Pflanzen betrug rund 1,2 m über Grund. Die Grünkohlblätter der Sorte Hammer sind stark gekräuselt und weisen eine große Oberfläche für die Anreicherung von luftgetragenen Schadstoffen auf. Die starke Kräuselung begünstigt zudem die Ablagerung von Staub und damit von Schadstoffen, die partikelgebunden mit der Luft transportiert werden. In der ausgeprägten Wachsschicht von Kohlpflanzen reichern sich lipophile (in Fett lösliche) organische Substanzen wie PCB besonders gut an. Grünkohl ist relativ unempfindlich gegen Frost und wird daher im Herbst eingesetzt. So können auch die Wirkungen der Luftbelastungen in der kälteren Jahreszeit beurteilt werden.

Bei der Probenahme wurden nach Vorschrift pro Pflanze 8 Blätter geerntet, dabei wurden größtenteils Blätter ausgewählt welche maßgeblich im Laufe der Expositionszeit ihr größtes Wachstum hatten. Die Grünkohlproben wurden vor Ort direkt in Aluminiumfolie verpackt und in PE-Beuteln verwahrt. Die Proben wurde gekühlt transportiert ($< 4\text{ }^\circ\text{C}$) und bis zur Probenaufbereitung und Analytik bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Die Probenvorbereitung und Analytik der Grünkohlproben erfolgte in ähnlicher Weise wie die der Grasproben. Allerdings wurde zur Vorreinigung eine wesentlich größere saure Kieselgelsäule verwendet, die unten zusätzlich 5 g Kieselgel/ 33 % 1 N NaOH enthielt. Eluiert wurde mit 550 ml n-Heptan. Durch den höheren Wachsgehalt der Grünkohlblätter traten allerdings bei der Reinigung des Extrakts bei einigen Grünkohlproben Schwierigkeiten auf.



Abb. 31: Exposition großer Graskulturen im Freiland.



Abb. 32: Grünkohlexposition im Freiland.

3.2.4 Wetterstation

Luftgetragene Schadstoffe werden hauptsächlich über den Wind verbreitet. Die klare Zuordnung von Messwerten zu einer Schadstoffquelle ist damit direkt mit der vorherrschenden Windrichtung verknüpft. Die Kenntnis der lokalen Windverhältnisse an den Messstandorten während der Expositionszeiträume ist somit wesentlich. Quellnah gemessene PCB-Konzentrationen hängen jedoch nicht ausschließlich von der Herkunft der Luftmassen ab. Eine wichtige Rolle für die Menge der frei werdenden PCB spielt die Außentemperatur. Bei höheren Temperaturen steigt der Dampfdruck der PCB, so können größere Mengen an PCB aus offenen Anwendungen in die Luft entweichen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen des vorliegenden Projektes eine autarke Wetterstation mit kombiniertem Temperatur-, Feuchte- und Windsensor (Clima Sensor US, Adolf Thies GmbH & Co. KG, Göttingen) eingesetzt (Abb. 33). Der kombinierte Wind- und Temperatursensor wurde auf einer Höhe von 4 m über Grund montiert und mit einem Solarpaneel zur Stromversorgung ausgestattet.



Abb. 33:
Wetterstation, Graskulturen,
Depositionssammler und
PUF-Passivsammler am
Messpunkt HER_03.

3.3 Messstandorte

Zur Untersuchung von Gebäuden als mögliche Emissionsquellen für PCB wurden im Laufe der beiden Messjahre (2016 und 2017) im Stadtgebiet Nürnberg acht Standorte mit Bioindikatorpflanzen, Depositionssammler und PUF-Passivsammlern ausgestattet. Der Fokus im ersten Messjahr lag auf einer Transektuntersuchung im Umfeld eines Gebäudes mit bekannter PCB-Belastung im Außenbereich (Standorte HER_01-05 in Abb. 34), dort wurden fünf Messpunkte eingerichtet. Im zweiten Messjahr wurden Untersuchungen im Stadtviertel Langwasser Süd durchgeführt (Standorte LAW in Abb. 34), dort wurden drei Messpunkte eingerichtet. Zusätzlich wurden, im Verlauf der beiden Messjahre, noch an weiteren Messpunkten temporär die PCB-Luftkonzentrationen in Langwasser und im Stadtgebiet Nürnberg gemessen, z. B. am Jakobsplatz (Standort JAK_01 in Abb. 34). Als Referenzstandort diente die Dauerbeobachtungsstation (DBS) Kulmbach (KUL_209 in Abb. 34).



Abb. 34: Lage der Standorte zur Untersuchung des PCB-Eintrages in Bayern

3.3.1 Gebäude

Das Referat für Umwelt und Gesundheit der Stadt Nürnberg führt bereits seit den frühen 1980er Jahren systematische Untersuchungen zur räumlichen Verteilung der Luftqualität im Stadtgebiet Nürnberg durch. Im Fokus dieser Untersuchungen standen dabei vor allem Schwefeldioxid (SO₂), Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffoxide (NO & NO₂), Ozon (O₃) sowie die Menge und Zusammensetzung der Feinstäube. Konzentrationen von organischen Schadstoffen in der Außenluft wurden dabei bislang kaum betrachtet. Sie wurden vor allem in Innenräumen öffentlicher Gebäude in Nürnberg untersucht, ein besonderer Fokus lag dabei auf PCB. Bei Überschreitung der PCB-Grenzwerte für Raumluftkonzentrationen wurde bei betroffenen Gebäuden eine Sanierung oder deren Rückbau eingeleitet. Sanierungsmaßnahmen der belasteten Gebäude beschränkten sich jedoch maßgeblich auf die Innenbereiche, PCB-haltige Materialien im Außenbereich blieben dabei größtenteils unberührt.

Bekannte PCB-belastete Gebäude in Nürnberg sind u. a. die 1969/70 erbaute Birkenwald-Schule mit Schulgebäude und Turnhalle in der Herriedener Straße. An beiden Gebäuden wurde 1995 belastetes Fugenmaterial im Außenbereich nachgewiesen, die PCB-Konzentrationen erreichten Werte bis zu

313 g/kg (31 %) (Mitteilung durch die Stadt Nürnberg). Auch im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden Proben der Fugenmaterialien an Gebäude und Turnhalle genommen, mit Ergebnissen von bis zu 42 % (Summe der iPCB*5). Bisher durchgeführte Sanierungsarbeiten an den beiden Gebäuden beschränkten sich auf die Innenbereiche, im Außenbereich wurden keine Maßnahmen getroffen. Somit stellt der Schulkomplex eine potenziell umweltrelevante PCB-Quelle dar.

Die Birkenwald-Schule ist für quellnahe Untersuchungen außerdem durch den nördlich sich anschließenden Sportplatz gut geeignet (Abb. 35). Diese Lage weist für die Einrichtung von VDI-konformen Messpunkten (VDI 3957 Blatt 10) eine ausreichend große freie Fläche in Hauptwindrichtung auf. Nach Modellrechnungen für die langjährige Windrichtungsverteilung (durchgeführt am LfU, Referat für Luftgütemessung, mit SynAKS, metSoft GbR, Heilbronn) kommen im Gebiet Nürnberg Röthenbach circa 42 % aller Winde aus dem südlichen Sektor (135° - 225°), aus dem nördlichen Sektor (315° - 45°) kommen hingegen nur 17 % (Abb. 36). Die Modellrechnung stimmt für den Standort HER gut mit den durchgeführten Windmessungen überein (Abb. 37). Die Messungen zeigten die klare Dominanz des südlichen Windsektors (47 %) und eine mindere Bedeutung des nördlichen Sektors (18 %).

Die Kombination aus der bekannten Belastung im Außenbereich und der ausgedehnten Freifläche in Hauptwindrichtung machen den Standort ideal für quellnahe Untersuchungen mittels eines Transekts. Fotos der Messpunkte HER_01, HER_02, HER_04 und HER_05 sind in Abb. 38 dargestellt, Messpunkt HER_03 ist in Abb. 33 dargestellt. Bezüglich der freien Anströmbarkeit entsprechen die Messpunkte HER_02, HER_03, Her_04 und HER_05 den Vorgaben der Richtlinie VDI 3957 Blatt 2. HER_01 war im Innenhof des Gebäudes platziert, wo von Schülern und Lehrern ein Kräutergarten betrieben wird. Die Messstelle entspricht zwar nicht den Vorgaben der VDI-Richtlinie, wird aber bezüglich der Nähe zu einem Schutzgut (Kräutergarten) als wesentlich eingestuft. Die Messpunkte HER_02 und HER_03 befanden sich beide auf dem Sportplatz nördlich der Schule. HER_02 lag in einer Distanz von rund 35 m zum Gebäude und rund 25 m entfernt von der Turnhalle. HER_04 befand sich in einem Privatgarten etwa 250 m nordwestlich der Gebäude. In diesem und umliegenden Gärten wird von den Anwohnern Obst und Gemüse angebaut. Der Messpunkt HER_05 befand sich rund 25 m südlich des Gebäudes, entgegen der Hauptwindrichtung. Dieser Messpunkt diente vornehmlich dazu, die Gebäude als die Emissionsquelle zu identifizieren und andere Quellen auszuschließen.

Die Birkenwald-Schule befindet sich in einem Wohngebiet mit großen Mietshäusern aus den 1960er und 1970er Jahren. In Anbetracht der Baujahre der Wohnhäuser ist deren Belastung mit PCB nicht auszuschließen. Zur Klärung ob die umliegende Wohnbebauung ebenfalls potenzielle PCB-Quellen darstellen, wurden beim städtischen Bauarchiv Informationen zu Baujahren und Bauweise eingeholt. Die Gebäude im westlichen und nördlichen Umfeld des Sportplatzes wurden im Zeitraum zwischen 1965 – 1970 in Ziegelbauweise erbaut, der Einsatz von PCB-haltigen Baustoffen ist hier nicht zu erwarten, da z. B. keine Dehnungsfugen notwendig sind. Im Südwesten des Schulhofes kommt als zusätzliche potenzielle PCB-Quelle ein Gebäude in Betracht, welches 1970 in Betonfertigbauweise (Sandwichplatten) erbaut wurde. Eine Schadstoffuntersuchung der umliegenden Gebäude liegt nicht vor. Zusätzlich könnte das Hausmeisterhaus, wenige Meter östlich von Messpunkt HER_05 eine PCB-Quelle darstellen (siehe Abb. 35 und unteres Foto am rechten Bildrand in Abb. 38), da es wahrscheinlich im selben Zeitraum und gleichem Baustil wie die Gebäude errichtet wurde, eine Anwendung von PCB-haltigen Fugenmaterialien ist somit relativ wahrscheinlich. Für das Gebäude liegen uns keine Untersuchungen der Baumaterialien vor.

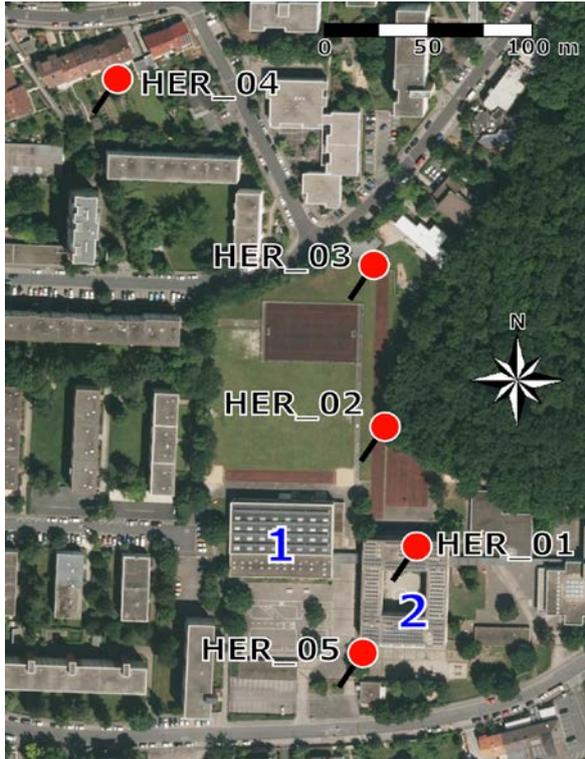


Abb. 35: Lage der Messpunkte am Standort HER. Die blauen Ziffern markieren die Turnhalle (1) und das Gebäude (2).

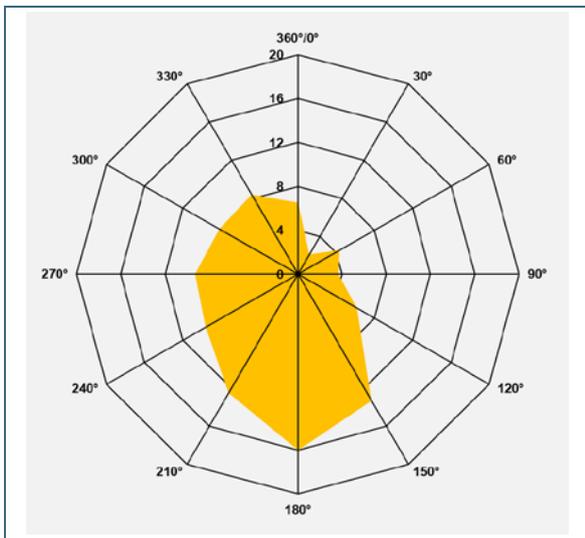


Abb. 36: Modellrechnung der Windrichtungshäufigkeiten (%) am Standort HER.

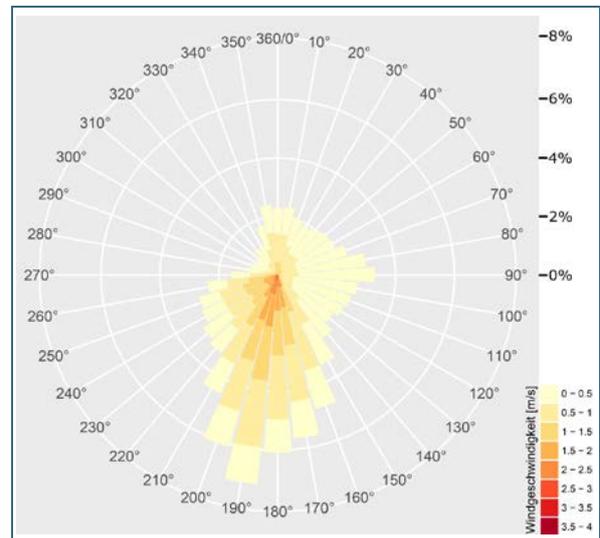


Abb. 37: Gemessene Windrichtungshäufigkeiten (%) am Messpunkt HER_03, Zeitraum: 07.2016 – 05.2017.



Abb. 38:
Messpunkte 01, 02, 04
und 05 am Standort
HER.

3.3.2 Stadtgebiet Nürnberg

Neben den Untersuchungen im Umfeld der belasteten Gebäude, wurden im Rahmen von BiomonPOP auch Teile des Nürnberger Stadtgebietes auf die Immissionen von PCB untersucht. Besonders Wohngebiete mit großen Wohnanlagen aus den Baujahren zwischen 1960 und 1980 standen als potenzielle PCB-Quellen im Fokus. Die Wohnsiedlung Langwasser im Südosten Nürnbergs entspricht diesem Schema, viele Wohngebäude dort wurden in den Jahren 1971 bis 1974 teilweise in Betonfertigbauweise erbaut. Zusätzlich wurde ein Messpunkt am Jakobsplatz in der Altstadt Nürnbergs zur Messung der allgemeinen städtischen PCB-Luftkonzentration eingerichtet.

Im Jahr 2016 fanden zunächst Messungen der PCB-Luftkonzentrationen an drei Messpunkten (LAW_01, LAW_02 und LWA_03) in Langwasser-Südost statt (blaue Markierungen in Abb. 39). An den Messpunkten LAW_02 und LAW_03 wurden Passivsammler an Straßenlaternen auf einer Höhe von etwa 3 m über Grund montiert. Der Messpunkt LAW_01 befand sich im Garten der Pfarrei Heilig-

te Dreifaltigkeit in der Giesbertstraße 75. An diesem Messpunkt wurden Vergleichsmessungen mit zwei Passivsammlern unterschiedlicher Bauart auf einer Höhe von 1,5 m durchgeführt (Abb. 30). Neben den zwei Passivsammlern wurde dort ebenfalls ein Aktivsammler installiert, dieser diente zur Ermittlung der Umrechnungsfaktoren zur Ableitung der Luftkonzentration aus den Messergebnissen der Passivsammler (siehe Abschnitt 3.2.2 auf Seite 65 ff.).

Am Messpunkt LAW_03 wurden im Rahmen der Messungen 2016 erhöhte PCB-Konzentrationen festgestellt. Zur Eingrenzung der potenziellen PCB-Quelle im Umkreis wurde eine 4-wöchige Sondiermessung im Februar/März 2017 durchgeführt. Dabei wurden PCB-Luftkonzentrationen an sechs Messpunkten (LAW_02 und LAW_04 bis LAW_08) untersucht (gelbe Markierungen in Abb. 67). Auch bei dieser Kampagne wurden Passivsammler eingesetzt und es konnten an einem Standort (LAW_06) erhöhte PCB-Konzentrationen nachgewiesen werden. Sowohl LAW_03 als auch LAW_06 befanden sich in der Nähe einer Reihenhaussiedlung in Betonfertiggbauweise mit Baujahren um 1973 (Abb. 40).

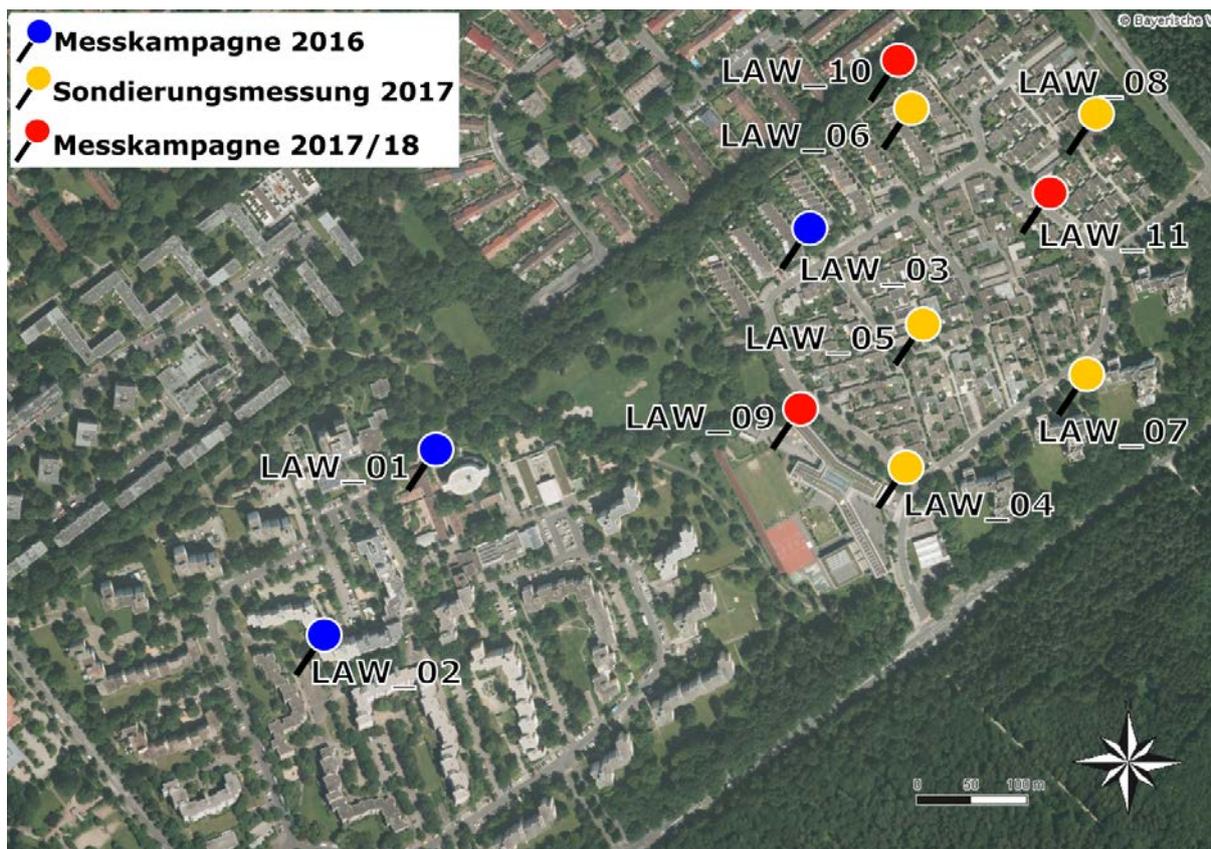


Abb. 39: Lage der Messpunkte im Wohngebiet Langwasser-Südost in Nürnberg. Die unterschiedlichen Farben der Markierungen zeigen die verschiedenen Untersuchungszeiträume beziehungsweise Untersuchungsumfänge.



Abb. 40:
Sondierungsmessung
am Messpunkt
LAW_06 in einer Rei-
henhaussiedlung in
Langwasser-Südost.

Zur weiteren Abklärung wurden im Jahr 2017/18 intensive Messungen mit Biomonitoring, Depositionssammlern und PCB-Passivsammlern an drei weiteren Messpunkten (LAW_09, LAW_10 und LAW_11) im Umfeld dieser Reihenhaussiedlung durchgeführt (rote Markierungen in Abb. 67). Der Messpunkt LAW_09 befand sich auf dem Schulhof des Neubaus der Georg-Ledebour-Schule (circa 130 m südlich der Siedlung) und war zusätzlich mit einer Wetterstation zur Untersuchung der lokalen Windverhältnisse ausgestattet (Abb. 42). Die Ergebnisse der Windmessungen zeigten für den Zeitraum Mai 2017 bis Mai 2018 eine klare Dominanz von südlichen und westlichen Windrichtungen (Abb. 43). Der Messpunkt LAW_09 lag somit nicht im Einflussgebiet der Reihenhaussiedlung. Messpunkt LAW_10 war mit einem Abstand von nur 15 m in Hauptwindrichtung hingegen wahrscheinlich deutlich von den Reihenhäusern beeinflusst (Abb. 41). Ein dritter Messpunkt (LAW_11) wurde etwa 100 m südöstlich der Siedlung in einem Privatgarten eingerichtet. Dieser Messpunkt unterlag womöglich moderatem Einfluss der potenziellen PCB-Quelle.



Abb. 41: Messpunkt LAW_10 auf einem circa 12 m breiten Grünstreifen nördlich der Reihenhaussiedlung.



Abb. 42: Messpunkt LAW_09 mit Wetterstation auf dem Schulhof der Georg-Ledebour-Schule, Nürnberg.

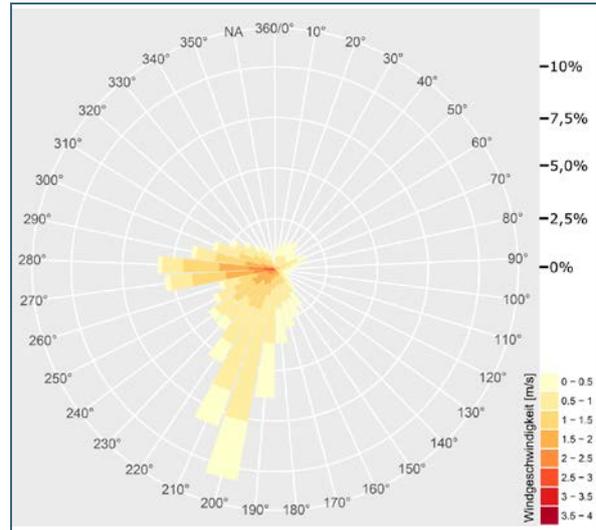


Abb. 43: Gemessene Windrichtungshäufigkeiten (%) am Messpunkt LAW_09, Zeitraum: 05.2017 – 05.2018.

Im Rahmen des fachlichen Austausches mit der Stadt Nürnberg wurde vereinbart, neben den Untersuchungen im Stadtteil Langwasser, ebenfalls die PCB-Luftkonzentration innerhalb der Altstadt von Nürnberg zu untersuchen. Von Seiten der Stadt wurde vorgeschlagen, am Jakobsplatz, neben der städtischen Luftgütemessstation einen Passivsammler zu installieren (Abb. 44). Der PCB-Passivsammler wurde an der Dachreling auf eine Höhe von rund 3,5 m über Straßenniveau angebracht.

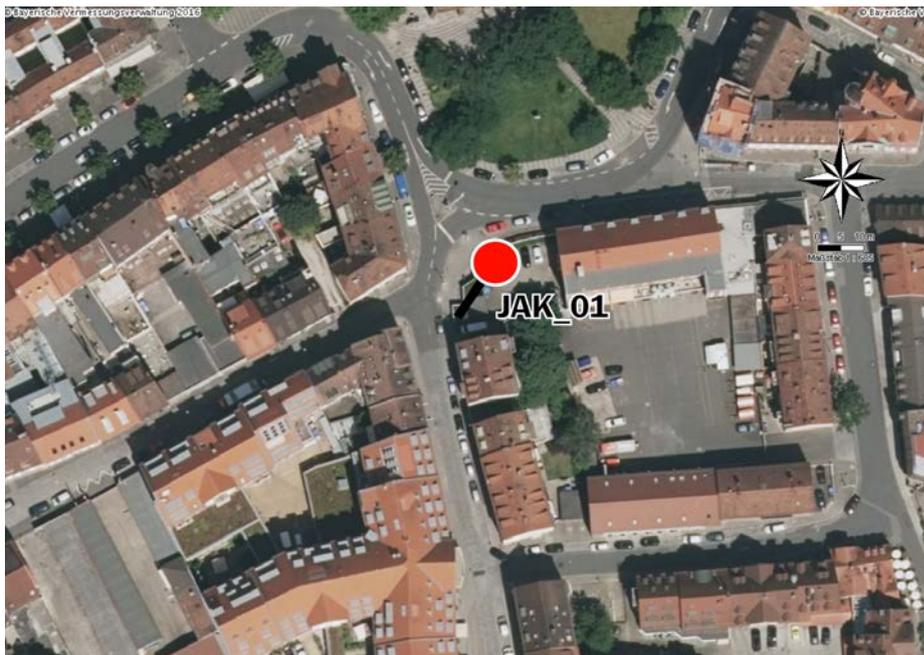


Abb. 44: Lage des Messpunktes JAK_01 am Jakobsplatz in der Nürnberger Altstadt.

3.3.3 Referenzstandort Kulmbach

Der Referenzstandort Kulmbach (209_KUL) ist als Dauerbeobachtungsstandort (DBS) seit 2002 Teil des bayerischen immissionsökologischen Hintergrundmessnetzes. Der Standort befindet sich etwa 4 km südöstlich vom Stadtzentrum Kulmbach auf dem Areal der LfU Dienststelle Schloss Steinhäusen. In der unmittelbaren Umgebung des Standortes befindet sich eine wenig befahrene Zufahrtsstra-

ße zum LfU-Gebäude, ein ökologisch bewirtschafteter Acker sowie einige Wiesen und Gehölze (Abb. 14, Seite 30). Durch seine Nähe zur Dienststelle war eine intensive Betreuung des Standortes während der Projektlaufzeit möglich. Neben der PCB-Luftkonzentration wurde die Anreicherung von PCB und PCDD/F in Graskulturen und Grünkohl sowie deren Deposition über die Dauer der beiden Messjahre untersucht.

3.4 Untersuchungszeiträume

Der Untersuchungszeitraum im Projekt BiomonPOP betrug etwas mehr als zwei Jahre (Januar 2016 – April 2018; siehe Abb. 45). In diesem Zeitraum lag der Fokus der Untersuchungen auf zwei Standorten in Nürnberg: im ersten Jahr auf dem Einflussbereich der Gebäude an der Herriedener Straße und im zweiten Jahr auf dem Wohngebiet Langwasser-Südost. Am Referenzmesspunkt in Kulmbach wurde von Januar 2016 bis Ende April 2018 Messungen durchgeführt (Abb. 45).

Ab Mai 2016 wurden die Messpunkte rund um die Gebäude in Nürnberg mit Graskulturen und Depositionssammlern ausgestattet. Ab Juni 2016 wurden diese Messpunkte mit PCB-Passivsammlern erweitert. In diesem Zuge wurden auch mehrere Passivsammler und ein Aktivsammler im Stadtgebiet Nürnberg angebracht (Messpunkte LAW_01 bis LAW_03 und JAK_01). Da die Zahl der Passivsammler nicht ausreichte um alle Messpunkte auszustatten, wurde an HER_04 nur eine Exposition im Juni durchgeführt, anschließend wurde dieser Sammler an den Messpunkt JAK_01 versetzt. Die Wetterstation am Messpunkt HER_03 wurde Mitte Juni 2016 eingerichtet und dort bis Ende April 2017 betrieben. Anschließend an die Ernte der fünften Serie der Graskulturen im September wurden die Grünkohlpflanzen für acht Wochen exponiert. Die PCB-Aktiv- und –Passivsammler wurden mit Ernte der Grünkohlpflanzen im November 2016 abgebaut. Die Depositionssammler wurden noch bis Ende April 2017 im Umfeld der Schule exponiert, mit dem Ziel die Deposition für die Dauer eines gesamten Jahres zu erfassen.

Die intensiven Untersuchungen in Langwasser wurden mit Sondierungsmessungen im März 2017 begonnen. Dafür wurden sechs PCB-Passivsammler für vier Wochen in Langwasser exponiert. Ab Mai 2017 wurden dann die drei Intensivmesspunkte LAW_09 bis LAW_11 mit Graskulturen, Depositionssammlern, PCB-Passivsammlern und einer Wetterstation ausgerüstet. Wie bereits im Vorjahr wurden die PCB-Passivsammler nur parallel zu den Indikatorpflanzen exponiert (bis November 2017). Die Deposition wurde jedoch für ein gesamtes Jahr untersucht.

In der Projektlaufzeit kam nur ein Messausfall vor: am Messpunkt HER_02 war die Kartusche der Depositionsprobe von Juli 2016 defekt. Ansonsten kam es nur zu kleineren Auffälligkeiten, beispielsweise mussten einzelne Grastöpfe wegen vertrockneter Graskulturen oder partieller Verschmutzungen verworfen werden.

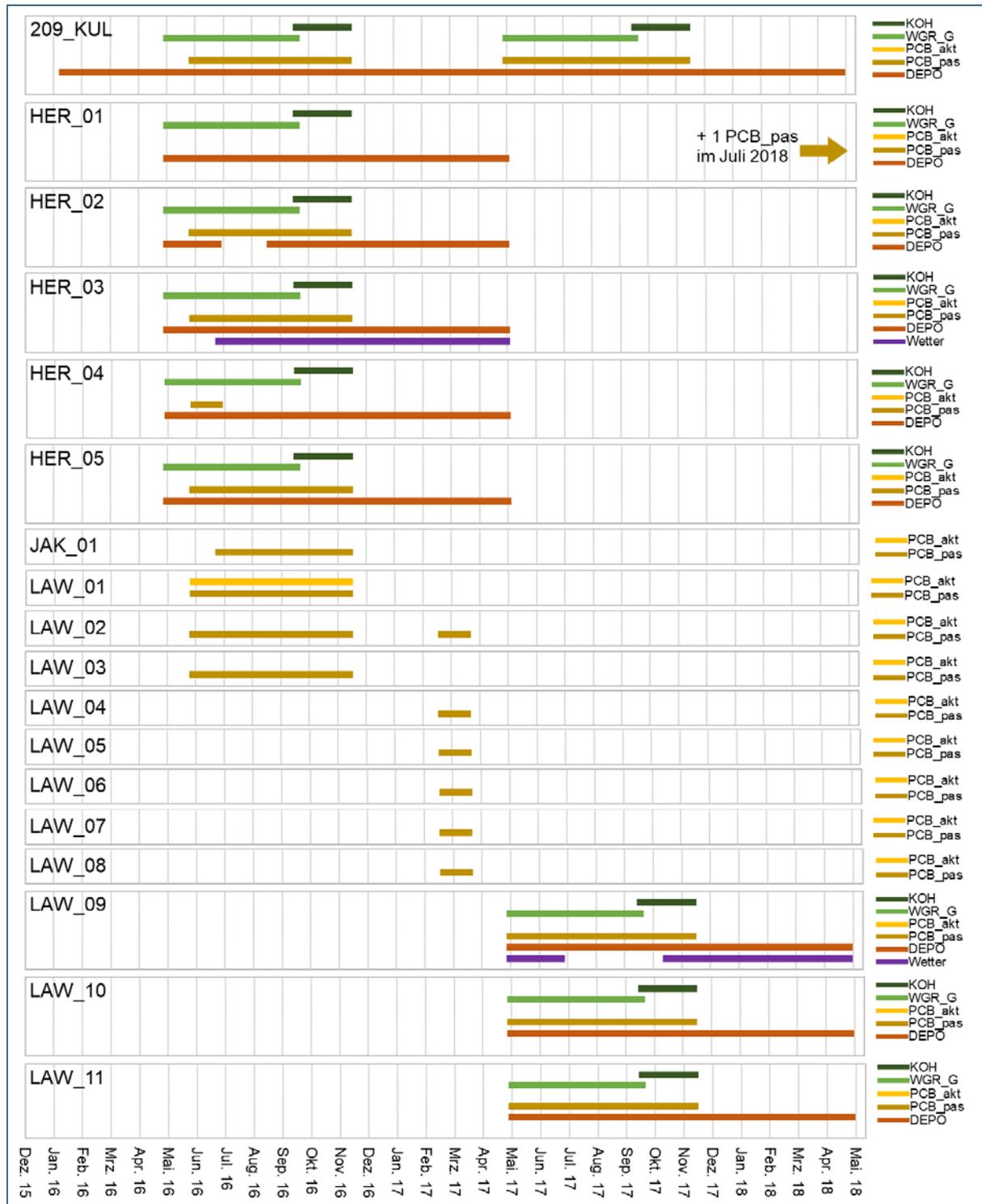


Abb. 45: Untersuchungszeiträume der verschiedenen Methoden an allen betrachteten Messpunkten. KOH: Grünkohl, WGR_G: Graskultur.

3.5 Gesetzliche Grundlagen zur Beurteilung der Ergebnisse

Bioindikatorpflanzen

Die Gehalte von PCB- und PCDD/F in Indikatorpflanzen können bedingt über den Vergleich mit Aktionsgrenzwerten und Höchstgehalten aus EU-Richtlinien und -Empfehlungen zu Lebens- und Futtermitteln beurteilt werden. Streng genommen gelten diese rechtlich festgelegten Werte nur für pflanzliche Futter- oder Lebensmittel selbst. Indikatorpflanzen dienen hingegen ausschließlich der Anzeige von Schadstoffanreicherungen aus der Luft. Aus Gehalten in den Bioindikatoren, die über den Grenzwerten liegen, können keine unmittelbaren Folgemaßnahmen gefordert werden, sie geben jedoch nach VDI-Richtlinie 3957 Blatt 2 den Hinweis darauf, dass Futtermittel oder Lebensmittelpflanzen, die an den betroffenen Standorten gewonnen werden, untersucht werden sollten.

In den geltenden EU-Richtlinien und Verordnungen werden teilweise unterschiedliche Bezeichnungen für gleichbedeutende Grenzwerte verwendet. Aus diesem Grund werden hier nochmals die Bedeutungen der Bezeichnungen definiert:

Höchstgehalt: Erzeugnisse mit Gehalten unerwünschter Stoffe die über den festgelegten Höchstgehalten liegen, dürfen nicht in Verkehr gebracht oder verwendet werden.

Aktionsgrenzwert = Auslösewert: Bei Überschreitung müssen Untersuchungen zur Ursachenfindung durchgeführt werden, mit dem Ziel der Verringerung oder Beseitigung dieser Ursache.

Tab. 13: EU-Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs (Richtlinie 2002/32/EG).

Unerwünschter Stoff in Futtermitteln	Höchstgehalt	Aktionsgrenzwert
Indikator PCB (Summe von PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180) → iPCB	10 µg/kg (12 % Feuchtegehalt) ≙ 11,4 µg/kg TS (0 % Feuchtegehalt)	
Dioxinähnliche PCB, als Toxizitätsäquivalente (TEQ) unter Verwendung der WHO-TEF (2005) → dl-PCB		0,35 ng WHO-TEQ/kg (12 % Feuchtegehalt) ≙ 0,40 ng WHO-TEQ/kg TS (0 % Feuchtegehalt)
Dioxine (Summe aus PCDD & PCDF), als Toxizitätsäquivalente (TEQ) unter Verwendung der WHO-TEF (2005) → PCDD/F	0,75 ng WHO-TEQ/kg (12 % Feuchtegehalt) ≙ 0,85 ng WHO-TEQ/kg TS (0 % Feuchtegehalt)	0,5 ng WHO-TEQ/kg (12 % Feuchtegehalt) ≙ 0,57 ng WHO-TEQ/kg TS (0 % Feuchtegehalt)
Summe der Dioxine und dioxinähnlichen PCB, als Toxizitätsäquivalente (TEQ) unter Verwendung der WHO-TEF (2005) → Gesamt-TEQ	1,25 ng WHO-TEQ/kg (12 % Feuchtegehalt) ≙ 1,4 ng WHO-TEQ/kg TS (0 % Feuchtegehalt)	

Für Futtermittel (Vergleich mit Graskultur) gilt die Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung (am 21.07.2004 in nationales Recht umgesetzt), mit ihren Änderungen durch die Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Kommission vom 28. März 2012 und die Verordnung (EU) Nr. 744/2012 der Kommission vom 16. Au-

gust 2012. In Tab. 13 sind die Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs dargestellt. Da die Analyseergebnisse der Graskulturen auf 0 % Feuchtegehalt bezogen sind (Trockensubstanz: TS), die EU-Grenzwerte sich im Original aber auf 12 % Feuchtegehalt beziehen, wurden die EU-Grenzwerte umgerechnet und in den Tabellen und Abbildungen als umgerechnete Werte dargestellt.

Für pflanzliche Lebensmittel existieren keine Höchstgehalte, lediglich Auslöswerte für PCDD/F und dl-PCB wurden in der Empfehlung der Kommission vom 11. September 2014 zur Änderung des Anhangs der Empfehlung 2013/711/EU zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln (2014/663/EU) definiert. Für einen Vergleich mit den Gehalten in den Graskulturen werden die Auslöswerte für getrocknete Kräuter herangezogen. Die Gehalte in Grünkohlkulturen werden zusätzlich auf das Frischgewicht bezogen dargestellt und können direkt mit dem PCDD/F- und dem dl-PCB-Auslöswert für Obst und Gemüse verglichen werden (siehe Tab. 14).

Tab. 14: Auslöswerte für PCDD/F und dl-PCB für pflanzliche Lebensmittel (Empfehlung 2014/663/EU).

Lebensmittel	Auslöswert PCDD/F (WHO-TEQ 2005 inkl. BG)	Auslöswert dl-PCB (WHO-TEQ 2005 inkl. BG)
Obst und Gemüse (einschließlich frische Kräuter). Für getrocknete Kräuter ist aufgrund der Trocknung ein Konzentrationsfaktor von 7 zu berücksichtigen.	0,30 ng/kg (Frischgewicht) ≙ 2,1 ng WHO-TEQ/kg TS (getrocknete Kräuter)	0,10 ng/kg (Frischgewicht) ≙ 0,7 ng WHO-TEQ/kg TS (getrocknete Kräuter)

Deposition

Die Beurteilung der Deposition von dl-PCB und PCDD/F über den Niederschlag kann anhand des LAI Zielwertes für die langfristige Luftreinhalteplanung von 4 pg WHO-TEQ/m²d (Summe aus den TEQ-Werten der dl-PCB und PCDD/F), als Jahresmittelwert, vorgenommen werden (LÄNDERAUSSCHUSS FÜR IMMISSIONSSCHUTZ 2004). Dieser Wert hat keinen gesetzlichen Charakter, somit können aus Überschreitungen keine Maßnahmen abgeleitet werden. Er dient lediglich als Schwellenwert unter welchem auch langfristige Einträge von dl-PCB und PCDD/F nicht zu Überschreitungen von anderen Grenzwerten führen (z. B. Maßnahmenwert für Kinderspielflächen nach BBodSchV).

Luftkonzentration

Zur Bewertung der Luftkonzentrationen kann hilfsweise der LAI Inhalationswert von 150 fg WHO-TEQ/m³ als Jahresmittel für die Summe aus dl-PCB und PCDD/F (Gesamt-TEQ) herangezogen werden (LÄNDERAUSSCHUSS FÜR IMMISSIONSSCHUTZ 2004). Dieser Wert ist nicht gesetzlich bindend, sondern stellt den Zielwert für die langfristige Luftreinhalteplanung dar. Der Wert beruht auf einer maximalen Aufnahme durch die Atemluft von 2 % der duldbaren täglichen Aufnahme (Tolerable Daily Intake, TDI) von dl-PCB und PCDD/F und dient dem gesundheitlichen Schutz empfindlicher Zielgruppen (z. B. Kinder). Ein Vergleich des LAI-Wertes mit den ermittelten dl-PCB-Luftkonzentrationen ist bedingt möglich, da in Quellnähe davon auszugehen ist, dass die dl-PCB in deutlich höheren Konzentrationen als die PCDD/F vorliegen (vergleiche Tab. 15) Für die Indikator-PCB existieren keine Grenzwerte für die Außenluft. Ein Vergleich mit Werten für die Innenraumluft ist zur Orientierung aber möglich. Hier gilt ein Jahresmittel von 300 ng/m³ als Zielwert für den Gesamt-PCB-Gehalt der als ΣiPCB x 5 ermittelt wird (PCB-Richtlinie).

3.6 Untersuchungsergebnisse

Im Folgenden werden die Gehalte von PCB und teilweise PCDD/F im Fugenmaterial, den Graskulturen, der Deposition und der Luft im Umfeld des Gebäudes, im Stadtgebiet Nürnberg und im ländlichen Hintergrund dargestellt und bewertet. Für die Betrachtungen der PCB-Kongenerverteilungen wurden aus den 18 analysierten PCB-Kongeneren die elf häufigsten Kongenere ausgewählt (PCB 28, 52, 77, 101, 105, 118, 138, 153, 156, 167 und 180). Die übrigen Kongenere befanden sich, vor allem an gering belasteten Standorten, häufig unter der analytischen Bestimmungsgrenze oder lagen nur in extrem geringen Konzentrationen vor.

Boxplots

Die Ergebnisse sind hauptsächlich als Boxplot-Grafiken dargestellt. Mit dieser Darstellungsform können umfangreiche Messreihen und ihre wichtigen statistischen Kennwerte übersichtlich dargestellt werden. Die Boxen beinhalten 50 % der Messwerte, die waagerechten Linien innerhalb der Boxen stellen den Median dar und die Kreuze zeigen das arithmetische Mittel. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Darstellungsform ist in Abschnitt 2.6.1 auf Seite 32 enthalten.

Hauptkomponentenanalyse

Für den Vergleich der gemessenen PCB-Kongenerverteilungen wurde eine Methode der multivariaten Statistik angewendet: die Hauptkomponentenanalyse. Dieses Verfahren ist ein Werkzeug der explorativen Datenanalyse und dient dazu, umfangreiche Datensätze mit mehr als drei Variablen (in unserem Fall die elf häufigsten PCB-Kongenere aus jeder untersuchten Umweltprobe) zu vereinfachen und auf maximal drei, besser zwei, Hauptvariable (Hauptkomponenten) zu reduzieren. Die berechneten Hauptkomponenten repräsentieren einen möglichst großen Anteil der Varianz des gesamten ursprünglichen Datensatzes und sind nicht miteinander korreliert. Soll anhand von zwei Hauptkomponenten ein Datensatz beschrieben werden, müssen die erste und zweite Hauptkomponente gemeinsam den Großteil der Varianz des gesamten Datensatzes erklären. Ist diese Prämisse gegeben, kann ein multidimensionaler Datensatz in einer zweidimensionalen Form dargestellt werden; damit können z. B. die Hauptunterschiede zwischen den Kongenerprofilen auf einfache Weise sichtbar gemacht werden.

In der vorliegenden Untersuchung wurde die Hauptkomponentenanalyse eingesetzt, um die verschiedenen Messpunkte qualitativ voneinander zu unterscheiden und den Einfluss einzelner PCB-Kongenere auf diese Unterschiede zu beurteilen. Die Berechnung der Hauptkomponentenanalyse wurde mit dem Statistik-Paket *robCompositions* in der Programmiersprache *R* durchgeführt. Dieses Statistik-Paket wurde eigens für die robuste Analyse von multivariaten kompositionellen Datensätzen entwickelt (TEMPL et al. 2011).

Für die Darstellung der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse wurden sogenannte Biplots erstellt (siehe z. B. Abb. 50 auf Seite 86). Sie stellen, als verschiedenfarbige Punkte, jede untersuchte Umweltprobe in ihrer Relation zu den zwei bedeutendsten Hauptkomponenten dar. Das heißt, in den Abbildungen repräsentiert jeder Punkt das PCB-Kongenerprofil einer einzelnen Umweltprobe. Wenn sich diese Kongenerprofile ähneln, gruppieren sich die Punkte in einem Bereich der Abbildung. Bei großen Unterschieden der Profile werden die Punkte in großem Abstand zueinander dargestellt (z. B. schwarze und grüne Punkte in Abb. 50). Die relative Lage der Punkte in der Abbildung gibt Aufschluss darüber wie sehr sie durch die erste oder die zweite Hauptkomponente beeinflusst werden. Zu beachten ist, je mehr Varianz durch eine Hauptkomponente erklärt wird, desto größer ist deren Einfluss auf die Unterschiede zwischen den Kongenerprofilen. In Abb. 50 erklärt die erste Hauptkomponente z. B. 85 % der Gesamtvarianz des Datensatzes und dominiert somit deutlich die Unterschiede zwischen den Kongenerprofilen. Die Koordinaten der einzelnen Punkte in Bezug zu den beiden Hauptkomponenten werden als Scores bezeichnet.

Zusätzlich zur Lage der einzelnen Messungen, relativ zu den beiden Hauptkomponenten, wird auch der Einfluss der einzelnen PCB-Kongeneren auf die Hauptkomponenten als Vektoren in den Abbildungen dargestellt. Die Richtung und Länge der Vektoren zeigt an, wie groß deren Einfluss auf die jeweiligen Hauptkomponenten ist. In Abb. 50 hat PCB 156 beispielsweise einen großen Einfluss auf die erste Hauptkomponente aber nur wenig Einfluss auf die zweite Hauptkomponente; PCB 101 hat auf beide Hauptkomponenten hingegen den gleichen geringen Einfluss. Zusätzlich zeigen die Winkel der Vektoren zueinander, ob eine Korrelation zwischen den einzelnen PCB-Kongeneren für den gesamten Datensatz vorliegt. Wenn die Vektoren in dieselbe Richtung deuten (kleine Winkel) besteht eine positive Korrelation, wenn sie in die entgegengesetzte Richtung deuten (Winkel nahe 180°) besteht eine negative Korrelation und wenn sie orthogonal aufeinander stehen (nahe 90°) besteht keine Korrelation zwischen ihnen.

3.6.1 PCB-Gehalte in Fugenmaterialien der Gebäude

Es wurden an drei Stellen des Gebäudes (Südseite, Südseite im Innenhof und Nordseite) und an zwei Stellen der Turnhalle (Süd- und Nordseite) Proben von Dehnungsfugen genommen und durch ein Auftragslabor auf ihre PCB-Gehalte untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 46 dargestellt.

Die Dehnungsfugen der beiden Gebäude unterschieden sich deutlich, sowohl durch ihre absoluten PCB-Gehalte als auch durch ihre Kongenerverteilung. Die Fugen des Gebäudes waren mit 423 bis 360 g/kg (Gesamt-PCB-Gehalt: Summe der sechs iPCB*5) am höchsten belastet, dies entspricht 36 bis 42 %, sie waren deutlich durch sechs- und siebenfach chlorierte Kongenere dominiert. In ihrer Zusammensetzung ähnelten sie somit dem technischen PCB-Gemisch Clophen A-60 (vergl. Abb. 82 im Anhang). Die Fugen der Turnhalle waren hingegen mit 4 und 57 g/kg deutlich geringer belastet (entspricht 0,4 und 5,7 % Gesamt-PCB-Gehalt), ihre Kongenerverteilung war durch niedriger chlorierte PCB bestimmt (fünf- und sechsfach chloriert). Diese Kongenerverteilung ähnelt dem technischen Gemisch Clophen A-50 (vergl. Abb. 82 im Anhang).

Aus der Betrachtung der PCB-Gehalte der Fugenmassen lässt sich ableiten, dass das Gebäude eine viel stärkere PCB-Quelle als die Turnhalle darstellt. Zudem waren am Gebäude auf Grund der vielen Fenster deutlich mehr Fugen vorhanden. Im Folgenden ist deshalb mit PCB-Emissionsquelle immer nur das Gebäude gemeint.

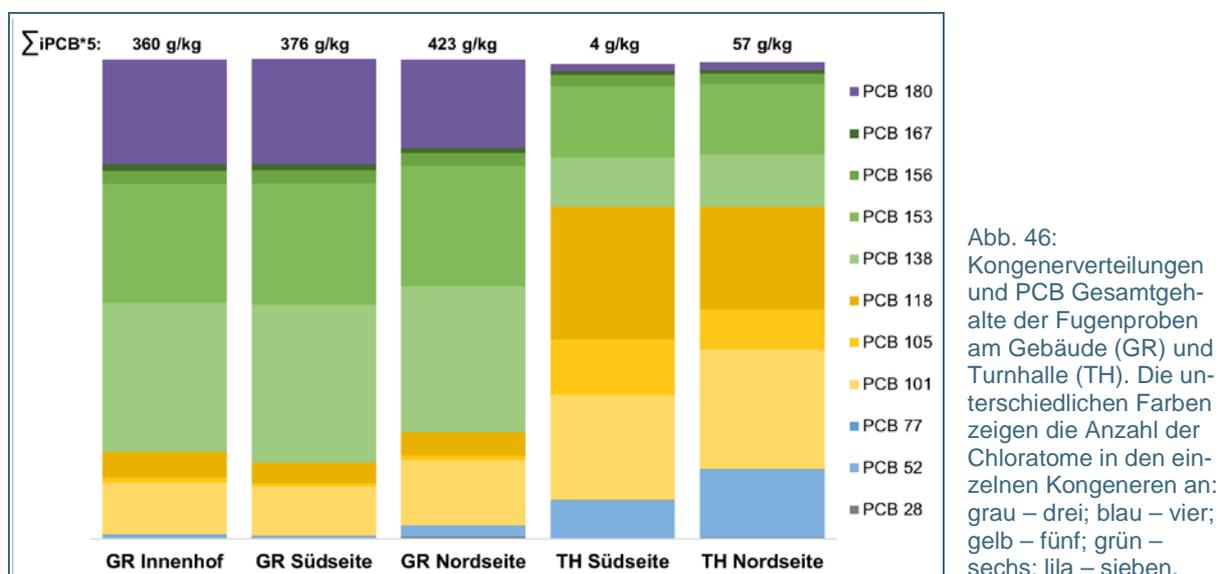


Abb. 46: Kongenerverteilungen und PCB Gesamtgehalte der Fugenproben am Gebäude (GR) und Turnhalle (TH). Die unterschiedlichen Farben zeigen die Anzahl der Chloratome in den einzelnen Kongeneren an: grau – drei; blau – vier; gelb – fünf; grün – sechs; lila – sieben.

3.6.2 PCB- und PCDD/F-Gehalte in Bioindikatorpflanzen

Vergleich der PCB-Gehalte in Graskulturen

Die PCB-Gehalte in den Graskulturen im Umfeld des belasteten Gebäudes (HER_01 bis HER_05) zeigen eine deutliche Abnahme mit zunehmender Distanz zum Gebäude (siehe Abb. 47 und Abb. 48). In den Abbildungen sind die Messpunkte nach ihrer zunehmenden Distanz zum Gebäude angeordnet: HER_01 im Innenhof, HER_05 25 m, HER_02 35 m, HER_03 110 m und HER_04 250 m.

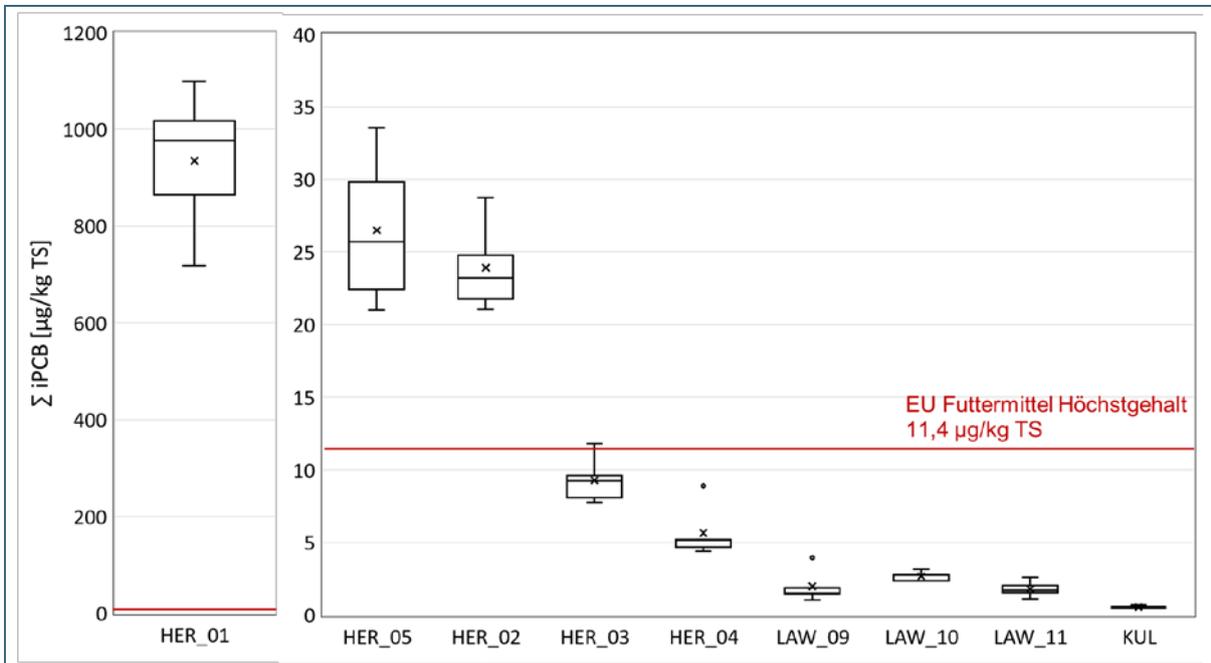


Abb. 47: Gehalt der Summe der Indikator-PCB in Graskulturen im Vergleich zum EU-Futtermittelhöchstgehalt.

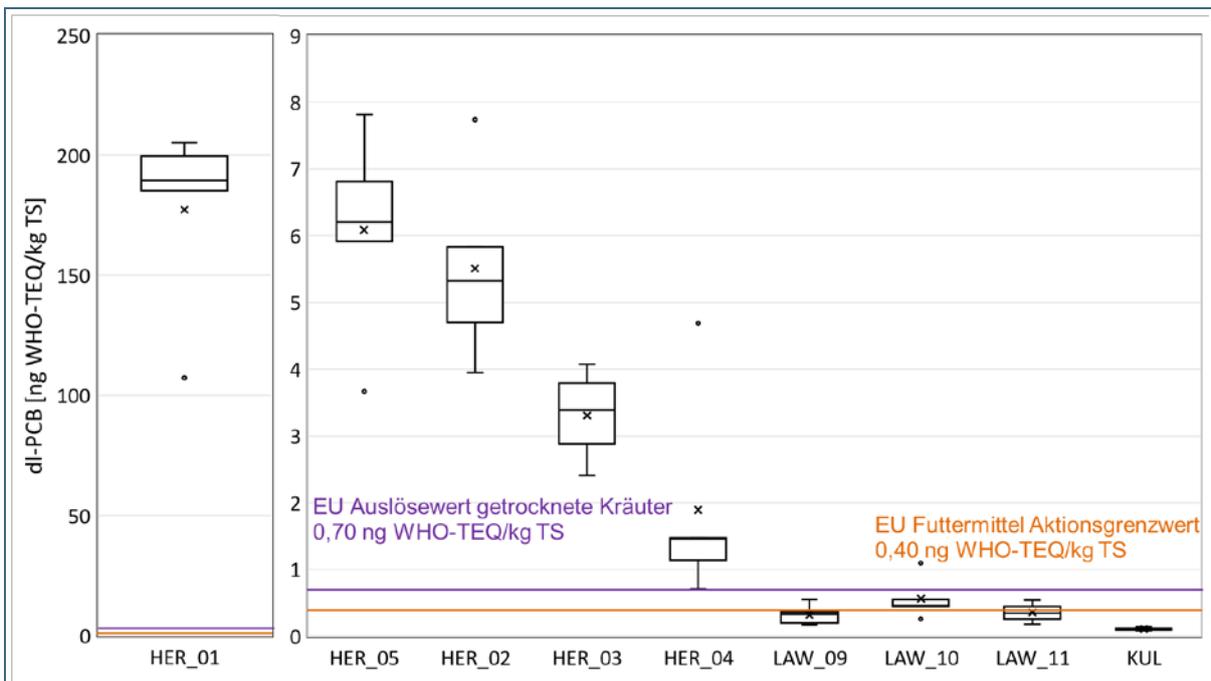


Abb. 48: Gehalt der dioxinähnlichen PCB in Graskulturen, ausgedrückt als Toxizitätsäquivalente im Vergleich zum EU-Futtermittel-Aktionsgrenzwert und dem EU-Auslösewert für getrocknete Kräuter.

Die höchsten Konzentrationen konnten in den Graskulturen im Innenhof des Gebäudes (HER_01) nachgewiesen werden. Die zweithöchsten PCB-Gehalte wurden an Messpunkt HER_05 gefunden, obwohl dieser entgegen der Hauptwindrichtung positioniert war. Gründe hierfür sind wahrscheinlich die nähere Lage zum Gebäude (25 m), verglichen mit Messpunkt HER_02 (35 m) und die Anwesenheit partikelgebundener PCB in der Luft.

Graskulturen nehmen die PCB sowohl über Partikel als auch die Gasphase auf. Partikel sind auf Grund ihrer Masse gegenüber dem Wind relativ unempfindlich, weshalb die PCB-Gehalte in den Graskulturen möglicherweise etwas weniger durch die Windrichtung und mehr durch den bloßen Abstand zur Emissionsquelle beeinflusst werden. Zusätzlich befand sich HER_05 nahe der versiegelten Oberfläche des Schulhofes, von welcher bereits deponierte PCB-haltige Stäube leicht wieder in die Luft gelangen. An den Messpunkten HER_02 bis HER_04, nördlich der Schule, gingen die PCB-Gehalte mit zunehmender Distanz deutlich zurück. Die Graskulturen des am weitesten von der Schule entfernten Messpunkts (HER_04) zeigten dementsprechend die geringsten PCB-Gehalte.

PCB-Kongenerprofile und Quellzuordnung anhand der Graskulturen

Beim Vergleich der PCB-Kongenerverteilungen der Graskulturen mit den Fugenproben des Gebäudes (Abb. 46 und Abb. 49) fällt eine generelle Übereinstimmung der Muster auf. Besonders im Innenhof sind die Muster in den Graskulturen den Fugenproben der Schule sehr ähnlich. Im Vergleich zu den anderen Standorten reicherten sich dort am wenigsten drei- und vierfach chlorierte Kongenere in den Gräsern an. Diese Übereinstimmung war zu erwarten, denn durch die Lage im geschützten Innenhof war der Austausch mit der Umgebungsluft sehr gering, zudem waren die Gräser von allen Seiten von den belasteten Fugen umgeben. In diesem Sinne stellt der Innenhof eine gesonderte Situation dar, die dort exponierten Proben waren kaum weiteren Einflüssen ausgesetzt und repräsentieren so zu annähernd 100 % die Einträge aus der Emissionsquelle. Alle weiteren Standorte sind neben dem Einfluss durch das Gebäude auch durch die Umgebungsluft geprägt.

Der schwindende Einfluss der Emissionsquelle wird auch an der Verschiebung der Kongenerprofile mit zunehmender Distanz zur Quelle erkennbar. Dies ist an den relativen Kongenerverteilungen in Abb. 49 gut zu erkennen. Der Anteil an hochchlorierten PCB geht zu Gunsten der niedrig chlorierten Kongenere zurück, je weiter man sich von der Quelle entfernt

Auf Grundlage der stetigen Abnahme der PCB-Gehalte in den Graskulturen mit zunehmendem Abstand zum Gebäude sowie der stetigen Verschiebung der Kongenerprofile, vom Quellprofil (HER_01) hin zum Hintergrundprofil (HER_04), kann auf das Schulgebäude als eindeutige Quelle für die Anreicherung von PCB in Graskulturen im Umkreis von mindestens 110 m rückgeschlossen werden. Diese Distanz entspricht der Entfernung zum weitest entfernten, noch eindeutig durch die Schule beeinflussten Messpunkt HER_03.

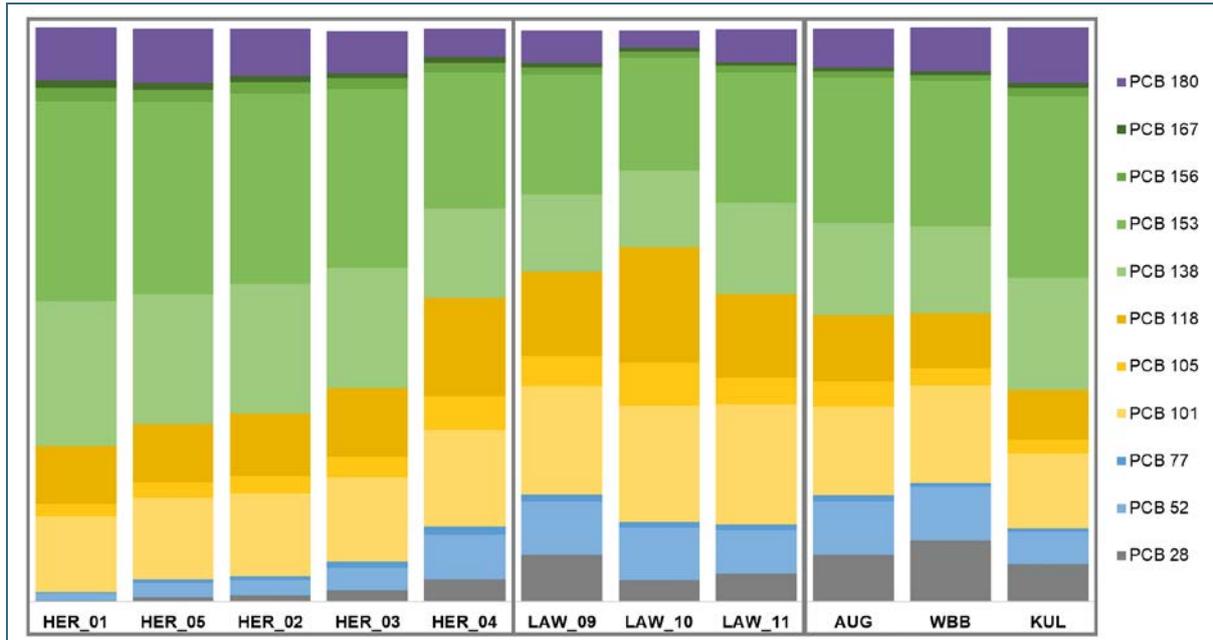


Abb. 49: Mittlere PCB-Kongenerverteilungen in Graskulturen an den Messpunkten in Nürnberg und drei ausgewählten Hintergrundstandorten (Augsburg, Weibersbrunn und Kulmbach). Die unterschiedlichen Farben zeigen die Anzahl der Chloratome in den einzelnen Kongeneren an: grau – drei; blau – vier; gelb – fünf; grün – sechs; lila – sieben.

Hauptkomponentenanalyse der PCB-Gehalte in Graskulturen

Ein visueller Vergleich aller gemessenen Kongenerverteilungen in den Graskulturen mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse ist in Abb. 50 dargestellt. In der Abbildung stellt jeder Punkt eine einzelne Gras-Exposition dar. Die Gruppierungen der Punkte zeigen, wie gut die Kongenerverteilungen der unterschiedlichen Gras-Expositionen an den verschiedenen Messpunkten übereinstimmen. Je ähnlicher sich die Kongenerverteilungen sind, desto näher liegen die Punkte beieinander. Eine gute Übereinstimmung standortspezifischer Kongenerprofile zeigen vor allem die Dauerbeobachtungsstationen Augsburg, Kulmbach und Weibersbrunn (AUG, KUL und WBB), hier liegen die Punkte der einzelnen Standorte jeweils sehr nah beieinander. Bei den städtischen Proben zeigen vor allem die quellnahen Messpunkte HER_05 und HER_02 konsistente Kongenerverteilungen, aber auch die, rein von der Emissionsquelle beeinflussten Gräser an HER_01 waren sich sehr ähnlich. Je größer die Distanz zur Quelle ist, desto weiter scheinen die Punkte zu streuen (HER_03 und HER_04), die Kongenerprofile unterscheiden sich also von Exposition zu Exposition teilweise deutlich.

Eine weite Streuung weist auf Einflüsse unterschiedlicher Quellen auf die Messpunkte hin. Vor allem HER_04 zeigt sehr große Unterschiede zwischen den einzelnen Expositionsserien und wurde damit wahrscheinlich von sehr unterschiedlichen Quellen beeinflusst. Die Verschiebung der Kongenerverteilungen in Richtung niedrigchlorierter PCB mit zunehmender Distanz zur PCB-Quelle ist in Abb. 50 durch die Lage der Punkte auf der ersten Hauptkomponente und die Richtungen und Längen der Vektoren zu erkennen. Quellnah dominieren die sechs- und siebenfach chlorierten PCB (nach rechts deutende Vektoren) welche mit zunehmender Distanz zur Quelle an Einfluss verlieren und sukzessive von den drei-, vierfach chlorierten Kongeneren abgelöst werden (nach links deutende Pfeile). Einen besonders großen Einfluss auf die Unterscheidbarkeit der einzelnen Kongenerprofile hat offensichtlich PCB 28, dieses ist durch einen besonders langen Vektor in linker Richtung gekennzeichnet.

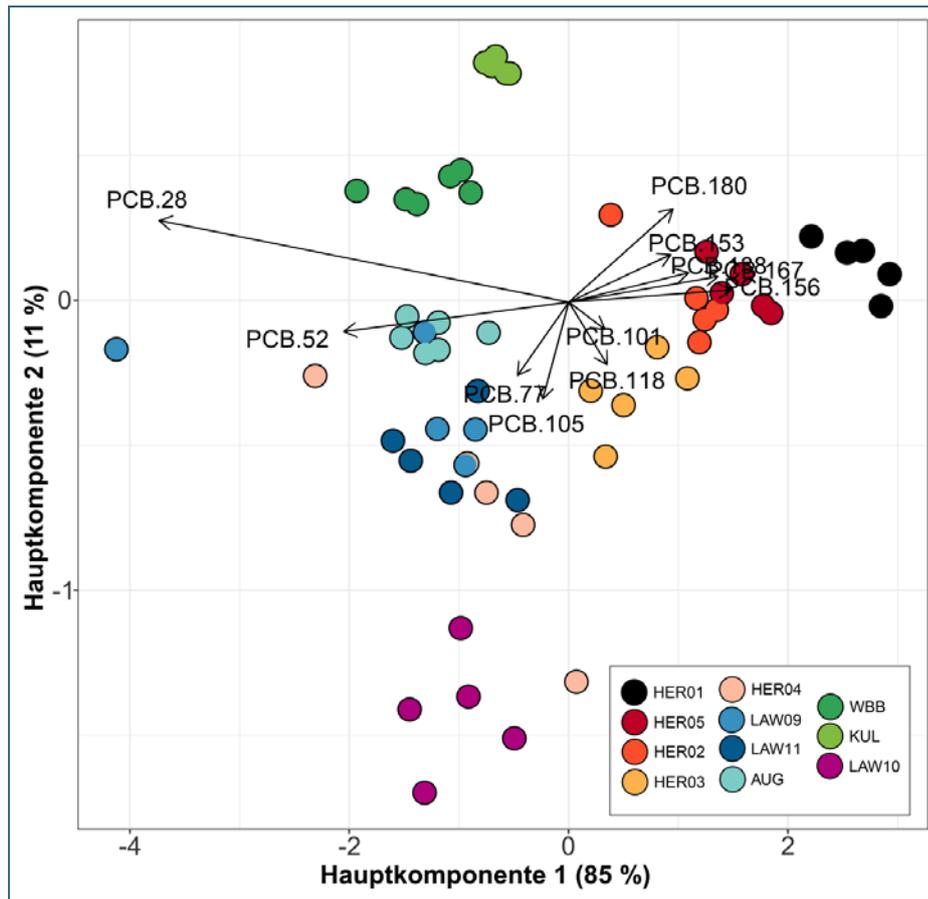


Abb. 50: Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse der Graskulturen an den Messpunkten in Nürnberg und drei ausgewählten Hintergrundstandorten (Augsburg, Weibersbrunn und Kulmbach). Die Punkte stellen Einzelmessungen dar. Die unterschiedliche Lage der Punkte zueinander weist auf die Unterschiede in den gemessenen Kongenerverteilungen hin. Die Richtungen und Längen der Pfeile zeigen den Einfluss einzelner Kongenere auf die Lage der Punkte

Drei der Standorte im gesamten Messgebiet ähneln sich, zumindest für einen Großteil der Gras-Expositionen: HER_04, LAW_09 und LAW_11 (rosa, hellblaue und blaue Punkte in Abb. 50). Die PCB-Kongenerprofile an diesen drei Messpunkten repräsentieren wahrscheinlich den typischen städtischen Hintergrund in Nürnberg. Bezüglich der Konzentrationen der PCB unterscheiden sich diese drei Standorte dennoch deutlich voneinander, in Langwasser reicherten sich 2017 deutlich weniger PCB in den Graskulturen an als im Vorjahr an HER_04 (siehe Abb. 47 und Abb. 48).

Bei ersten Messungen der PCB-Luftkonzentrationen im Jahr 2016 in Langwasser (LAW_03 und LAW_06) wurden erhöhte Werte gemessen (siehe Abschnitt 3.6.3). Folglich wurden für 2017 auch in den Bioindikatorpflanzen deutlich erhöhte PCB-Gehalte an Messpunkt LAW_10 erwartet. Beim Vergleich mit den Messpunkten LAW_09 und LAW_11 zeigte LAW_10 jedoch nur geringfügig höhere PCB-Gehalte in den Graskulturen und deutlich geringere Gehalte als die Gräser an HER_04 (siehe Abb. 47 und Abb. 48). Ein Grund für die vergleichsweise geringen PCB-Gehalte an LAW_10 könnte die Umgebung des Messpunktes sein. Dieser lag auf einem relativ schmalen Grünstreifen (circa 12 m breit) zwischen einer Reihenhaussiedlung und einem Gehölzstreifen (Abb. 41). Durch die Nähe zu dem Gehölzstreifen wurden die Messungen wahrscheinlich durch zwei Faktoren beeinflusst, (1) die freie Anströmbarkeit des Messpunktes war nicht optimal gewährleistet und (2) die große Blattoberfläche der Bäume und Sträucher reinigte die Luft bis zu einem gewissen Grade von Schadstoffen (NOWAK et al. 2006). Hinsichtlich seiner Kongenerprofile unterscheidet sich LAW_10 jedoch deutlich von den anderen städtischen Standorten (siehe Abb. 49 und Abb. 50).

Abweichende Kongenerprofile und leicht erhöhte PCB-Gehalte in den Graskulturen am Messpunkt LAW_10 lassen auf die Anwesenheit einer nahe gelegenen schwachen Quelle schließen. Diese Vermutungen werden auch durch die Untersuchungen der PCB-Luftkonzentrationen vom ersten Messjahr in Langwasser unterstützt (siehe Abschnitt 3.6.3). Die potenzielle Quelle unterscheidet sich in ihrer Art

wahrscheinlich vom Gebäude, da an LAW_10 vornehmlich die fünffach chlorierten PCB das Kongenerprofil dominieren. Somit ähneln die Kongenerprofile der Gräser an LAW_10 eher den Profilen der Fugen der Turnhalle an der Herriedener Straße, welche wahrscheinlich das technische Gemisch Clophen A-50 enthalten.

Die Dauerbeobachtungsstation (DBS) in Augsburg ähnelt in ihren Kongenerprofilen den städtischen Hintergrundstandorten in Nürnberg (vergleiche AUG, HER_04, LAW_09 und LAW_11 in Abb. 49 und Abb. 50), zeigt aber wesentlich geringere Streuung bei der Hauptkomponentenanalyse. Die Graskulturen an der Station in Augsburg weisen üblicherweise vergleichbare PCB-Gehalte wie die ländlich geprägten DBS auf (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2018d). Die Kongenerprofile in AUG zeigen aber, dass diese mindestens teilweise von städtischen Luftmassen geprägt ist. Die, für einen städtischen Standort, vergleichsweise geringen PCB-Gehalte in AUG sind wahrscheinlich auf die Lage der Station zurückzuführen, sie liegt in einer weitläufigen und baumreichen Parkanlage. Durch ihre großen Blattoberflächen sind Bäume in der Lage, die Luft von Partikeln und schwerflüchtigen Gasen zu reinigen (NOWAK et al. 2006).

Die beiden ländlichen Hintergrundstandorte KUL und WBB unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kongenerprofile von den städtischen Hintergrundmesspunkten nur geringfügig (siehe Abb. 49 und Abb. 50). Aus den vorangegangenen Beobachtungen lässt sich zusätzlich ableiten, dass die typische städtische PCB-Hintergrundbelastung generell stärker durch niederchlorierte PCB dominiert wird als die Emissionen aus offenen Anwendungen vermuten lassen würden. Dies lässt sich mit den physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen PCB-Kongenerie begründen. Niederchlorierte PCB sind relativ flüchtig, entweichen somit leichter in die Luft und haben eine geringere Senke durch Adsorptionsprozesse als höherchlorierte PCB.

Beurteilung nach normativen Regelungen

Aus PCB- und PCDD/F-Gehalten in Bioindikator-Pflanzen, die über den Beurteilungswerten (Kap. 3.5) liegen, können keine unmittelbaren Maßnahmen gefordert werden. Sie geben jedoch den Hinweis darauf, dass Futtermittel oder Lebensmittelpflanzen, die an den betroffenen Standorten gewonnen werden, untersucht werden sollten. Aus diesem Grund werden im Folgenden ausschließlich die Standorte anhand der Grenzwerte beurteilt, an denen aktuell Lebensmittel angebaut werden (HER_01, HER_04, LAW_10 und LAW_11). Wie in den Abbildungen Abb. 47 und Abb. 48 sowie in Tab. 15 und Tab. 16 dargestellt, liegen an den meisten Standorten im Umfeld des Gebäudes die maximalen PCB- und Gesamt-TEQ-Gehalte über den Höchstgehalten und Auslösewerten für Futter- und Lebensmittel. Der Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ-Wert in den Graskulturen machte an allen Standorten im Umfeld der Gebäude deutlich über 90 % aus (Tab. 15). Somit spielen PCDD/F nur eine untergeordnete Rolle für die erhöhten Gesamt-Toxizitätsäquivalente in den Graskulturen.

Besonders hohe Gesamt-TEQ-Gehalte wurden für Graskultur und Grünkohl im Innenhof des Gebäudes (HER_01) festgestellt. Dies ist auch der einzige Standort an dem in den Graskulturen die PCDD/F-Gehalte über den normativen Auslösewerten und Höchstgehalten liegen. In der am stärksten belasteten Graskultur ist der Gehalt der dl-PCB um das 293-Fache höher (205,2 zu 0,7 ng WHO-TEQ /kg TS) als der Auslösewert für dl-PCB in getrockneten Kräutern (Tab. 15). Der dl-PCB-TEQ-Gehalt in Grünkohl im Innenhof (14,9 ng WHO-TEQ/kg FG) ist um das 149-Fache höher als der EU-Auslösewert für Gemüse (Tab. 16). Der dl-PCB-TEQ-Gehalt im Grünkohl an Standort HER_04 ist nur geringfügig höher als der EU-Auslösewert für frisches Gemüse. Im Gegensatz zu Nahrungsmitteln werden die Bioindikatorpflanzen vor der Analyse nicht gewaschen. dl-PCB-Gehalte in ungewaschenem Grünkohl lassen sich somit nicht 1:1 auf gewaschenes Blattgemüse übertragen. Durch das Waschen des Grünkohls wird die Belastung wahrscheinlich etwas reduziert, der EU-Auslösewert könnte

somit unterschritten werden. Für PCDD/F in der Grünkohlprobe ist der Auslösewert für Gemüse deutlich unterschritten.

Tab. 15: Maximalwerte der PCB- und PCDD/F-Gehalte in Graskulturen. Überschreitungen von Beurteilungswerten sind farbig markiert. Die Maximalwerte der verschiedenen Standorte können zu jeweils unterschiedlichen Expositionszeiten gemessen worden sein.

Standort	∑iPCB Maximalwert [µg/kg TS]	dl-PCB Maximalwert [ng WHO-TEQ/kg TS]	PCDD/F Maximalwert [ng WHO-TEQ/kg TS]	Gesamt-TEQ Maximalwert [ng WHO-TEQ/kg TS]	Mittlerer Anteil PCB an Gesamt-TEQ [%]
HER_01	1098,7	205,2	9,3	211,1	96,0
HER_05	33,5	7,8	0,4	7,8	97,1
HER_02	28,7	7,7	0,3	8,1	96,4
HER_03	11,8	4,1	0,2	4,1	97,0
HER_04	8,9	4,7	0,1	4,8	94,0
LAW_09	4,0	0,5			
LAW_10	3,1	1,1			
LAW_11	2,6	0,5			
KUL	0,7	0,1	0,2	0,3	55,3
Beurteilungswert	Futt. Höchstg.: 11,4	Auslös. Kräuter: 0,7 Futt. Aktionsgr.: 0,4	Auslös. Kräuter: 2,1	Futt. Höchstg.: 1,4	

Tab. 16: Gehalte der PCB- und Dioxin/Furane in Grünkohl 2016. Überschreitungen von Beurteilungswerten sind farbig markiert.

Standort	∑iPCB [µg/kg TS]	dl-PCB [ng WHO-TEQ/kg TS]	dl-PCB [ng WHO-TEQ/kg FG]	PCDD/F [ng WHO-TEQ/kg TS]	PCDD/F [ng WHO-TEQ/kg FG]
HER_01	849,2	83,7	14,9	1,04	0,19
HER_02	33,9	2,39	0,50	0,34	0,07
HER_03	14,2	1,06	0,23	0,15	0,03
HER_04	7,9	0,54	0,12	0,11	0,03
HER_05	24,2	1,75	0,37	0,13	0,03
Land	1,3	0,09	0,02	0,20	0,04
Beurteilungswert	-	-	Auslös. Gemüse: 0,10	-	Auslös. Gemüse: 0,30

Bewertung Standort HER_01

Im Innenhof wird von Schülern und Lehrern ein Kräutergarten betrieben. Unter der Annahme, dass Kräuter PCB und PCDD/F im gleichen Maße akkumulieren wie die Graskulturen, würde im Fall der am stärksten belasteten Probe bereits bei einem einmaligen Konsum von nur 2 g getrockneter Kräuter (≈ 10 g frische Kräuter) durch ein Kind mit 25 kg Körpergewicht (KG) die duldbare wöchentliche Aufnahme (Tolerable Weekly Intake, TWI; Scientific Committee on Food der Europäischen Union, 2001) von 14 pg Gesamt-TEQ pro kg KG überschritten:

$$\frac{0,002 \text{ kg TG} \times 211,1 \frac{\text{ng GesamtTEQ}}{\text{kg TG}} \times 1000}{25 \text{ kg KG}} = 16,9 \frac{\text{pg GesamtTEQ}}{\text{kg KG}}$$

TG = Trockengewicht KG = Körpergewicht

Zu beachten ist, dass über den täglichen Konsum weiterer Nahrungsmittel zusätzlich relevante Mengen an Gesamt-TEQ aufgenommen werden (mittlere Aufnahme eines Kindes in Deutschland bis zu 1,39 pg/kg KG pro Tag; European Food Safety Authority; EFSA Journal 2012; 10(7): 2832). Eine Ausschöpfung des TWI würde somit schon beim einmaligen Konsum wesentlich geringerer Mengen (circa 0,6 g getrocknete Kräuter \approx 3 g frische Kräuter) erreicht. Bei einem Erwachsenen mit 70 kg KG wird der TWI beim alleinigen Konsum von 5 g Trockenkräuter (\approx 25 g frische Kräuter) überschritten. Für den Grünkohl liegt nur der Gehalt der dl-PCB über dem Auslösewert für Gemüse (Tab. 16). Aber auch bei ausschließlicher Betrachtung des dl-PCB-TEQ würde bereits beim alleinigen Konsum von 2,5 g frischem Grünkohl der TWI für ein Kind (25 kg KG) überschritten. Ein Erwachsener (70 kg KG) überschreitet beim alleinigen Konsum von nur 7 g frischem Grünkohl den TWI. Aus den PCB- und PCDD/F-Gehalten in den Indikatorpflanzen lässt sich somit ableiten, dass der Konsum pflanzlicher Lebensmittel aus dem Innenhof eine deutliche gesundheitliche Belastung darstellen würde. Die angebauten Kräuter selbst wurden nicht untersucht.

Bewertung Standort HER_04

Auch am weitesten vom Gebäude entfernten Messpunkt (HER_04; rund 250 m nördlich der Schulgebäude) lagen in einzelnen Graskulturen die Gesamt-TEQ-Gehalte über dem Futtermittelhöchstgehalt (Tab. 15). Die Gehalte der dl-PCB in Graskultur und Grünkohl lagen an HER_04 immer über dem dl-PCB-TEQ-Auslösewert für getrocknete Kräuter und frisches Gemüse (siehe Abb. 48 und Tab. 16).

Eine besonders hohe dl-PCB-Anreicherung trat an HER_04 im Juni 2016 auf und sorgte für einen WHO-TEQ von 4,7 ng/kg TS in den Graskulturen (Tab. 15). Dieser Wert, der durch eine 2. Analyse im Labor abgesichert wurde, erreicht mehr als das Dreifache des zweithöchsten Wertes an diesem Standort (1,5 ng WHO-TEQ/kg TS). In der Probenahmedokumentation für die Juni-Probe konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Das Wetter im Juni war sehr trocken, aus diesem Grund musste am Standort HER_04 aber auch an anderen Standorten einzelne Graskulturen verworfen werden. An den anderen Standorten waren in diesem Zeitraum keine auffällig erhöhten Werte festzustellen und auch die Depositionsprobe von Juni an HER_04 zeigte keine Auffälligkeit. Letztlich kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden, dass der hohe dl-PCB-TEQ Wert am Standort HER_04 im Juni tatsächlich durch ein lokales Ereignis verursacht wurde. Aus diesem Grund wird dieser Wert als eine tatsächliche Anreicherung betrachtet, alle übrigen Werte liegen jedoch deutlich niedriger (Median an HER_04: 1,5 ng WHO-TEQ/kg TS). Der erhöhte Gehalt des dl-PCB-TEQ in den Graskulturen an HER_04 ist etwa um das Zweifache (Median 1,5 ng WHO-TEQ/kg TS) beziehungsweise um etwa das Siebenfache (Höchstgehalt 4,7 ng WHO-TEQ/kg TS) höher als der EU-Auslösewert für getrocknete Kräuter. Unter der Annahme, dass am Standort angebaute Kräuter die dl-PCB und PCDD/F im gleichen Maße anreichern wie die Graskulturen, bedeutet eine Anreicherung im Falle des Höchstgehaltes auch bei täglichem Konsum getrockneter Kräuter von 10 g (\approx 5 Teebeutel oder circa 50 g frische Kräuter) jedoch keine Überschreitung des TWI für Erwachsene mit 70 kg KG (inkl. der Aufnahme durch weitere Lebensmittel).

Bewertung der Standorte Langwasser

Die im Wohngebiet Langwasser Südost exponierten Graskulturen zeigten generell niedrigere PCB-Gehalte als HER_04. Analysenergebnisse für die PCDD/F lagen zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichtes leider nicht vor. Die Gehalte an dl-PCB befanden sich, bis auf eine Ausnahme, unter dem EU-Auslösewert für getrocknete Kräuter. Dieser Maximalwert von 1,1 ng WHO-TEQ/kg TS trat an LAW_10 auf und entspricht nur rund einem Viertel des Maximalwertes an HER_04. Derselben Argumentation folgend wie an Messstandort HER_04, stellt auch der höchste Gehalt an dl-PCB in den Graskulturen in Nürnberg Langwasser keine gesundheitlichen Gefahren bei moderatem Konsum von vor Ort angebauten, pflanzlichen Lebensmitteln dar. Analysenergebnisse zu den im Herbst 2017 in Nürnberg Langwasser exponierten Grünkohlkulturen lagen bei Erstellung dieses Berichtes nicht vor.

3.6.3 PCB-Luftkonzentrationen mit Passivsammlern

Konzentrationsvergleiche

Die PCB-Luftkonzentrationen sind für die verschiedenen Messpunkte mit den Ergebnissen der Graskulturen vergleichbar. Im Umfeld des Gebäudes wurden die höchsten Luftkonzentrationen im Innenhof der Grundschule gemessen. Für Messpunkt HER_01 liegt allerdings nur ein Messwert von Juli 2018 vor. Während der Untersuchungen 2016 wurde hier kein PU-Schaum (PUF) exponiert. Die ermittelte Luftkonzentration an HER_01 ist zudem nur bedingt mit den weiteren Standorten vergleichbar, da der Passivsammler durch die geschützte Lage im Innenhof wahrscheinlich weniger von der Umgebungsluft durströmt wurde. Die Messung im Innenhof diene vielmehr der Charakterisierung der störungsfreien PCB-Kongenerverteilung in der Luft in unmittelbarer Nähe der diffusen Emissionsquelle.

An den weiteren Messpunkten um das Gebäude konnte eine deutliche Abnahme der PCB-Luftkonzentrationen mit zunehmender Distanz beobachtet werden (siehe Abb. 51 und Abb. 52). Anders als bei den Graskulturen war jedoch die Luftkonzentration am Messpunkt HER_02 nicht niedriger als am Messpunkt HER_05. Bei Betrachtung der arithmetischen Mittelwerte sind die Luftkonzentrationen aller PCB an HER_05 niedriger als an HER_02 (vergl. Tab. 17). Hinsichtlich der Mediankonzentrationen zeigt aber HER_05 leicht höhere Werte bei den dioxinähnlichen PCB (vergl. Abb. 52). Die vorherrschende Windrichtung scheint auf die Messungen der PCB-Luftkonzentrationen mit den PUF-Passivsammlern einen merklichen Einfluss zu haben. An den PCB-Gehalten in den Graskulturen konnte hingegen kein Einfluss der Windrichtung nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 3.6.2). Dieser Unterschied zwischen Graskulturen und PUF-Passivsammlern ist vermutlich mit der Geometrie der Passivsammler zu erklären: der Lufteinlassschlitz befindet sich seitlich am Gehäuse der Sammler und ist durch die Abdeckung von oben geschützt (siehe Schema in Abb. 30). Bei diesem Aufbau dringen vornehmlich die Gasphase und nur besonders kleine Partikel zum Sammelmedium vor. Es sind aber gerade die größeren Partikel, die auf Grund ihrer Masse gegenüber dem Wind relativ unempfindlich sind. Graskulturen hingegen sammeln sowohl Partikel als auch Gasphase, weshalb die PCB-Gehalte darin möglicherweise etwas weniger durch die Windrichtung und mehr durch den bloßen Abstand zur Emissionsquelle beeinflusst werden.

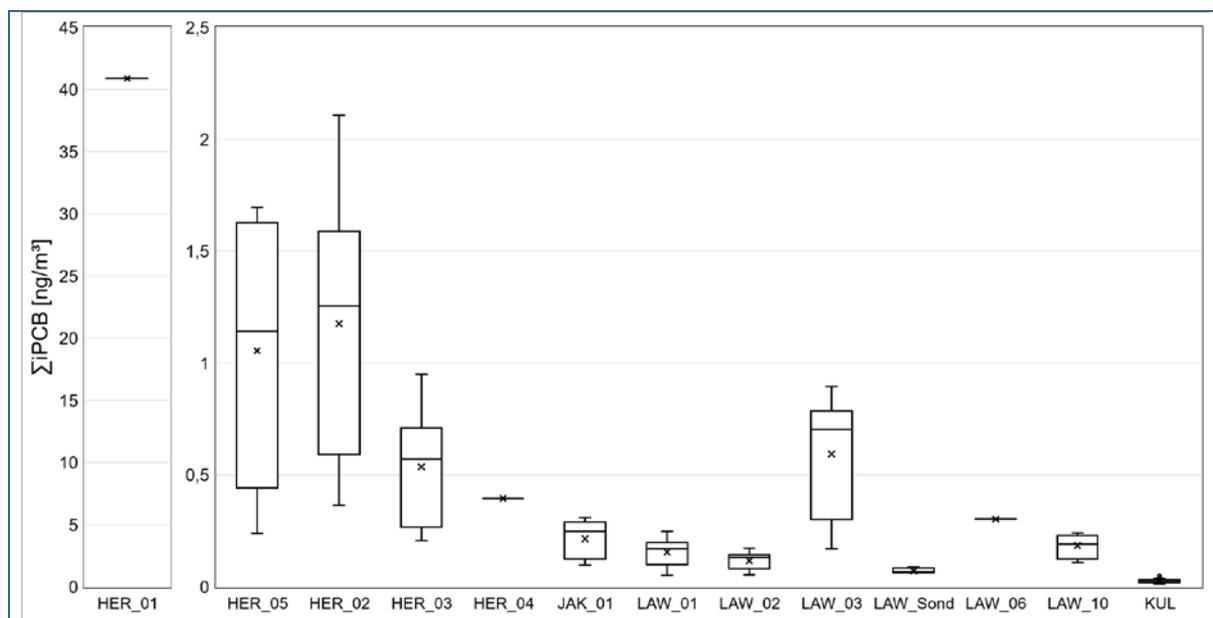


Abb. 51: Luftkonzentrationen der Summe der Indikator-PCB an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.

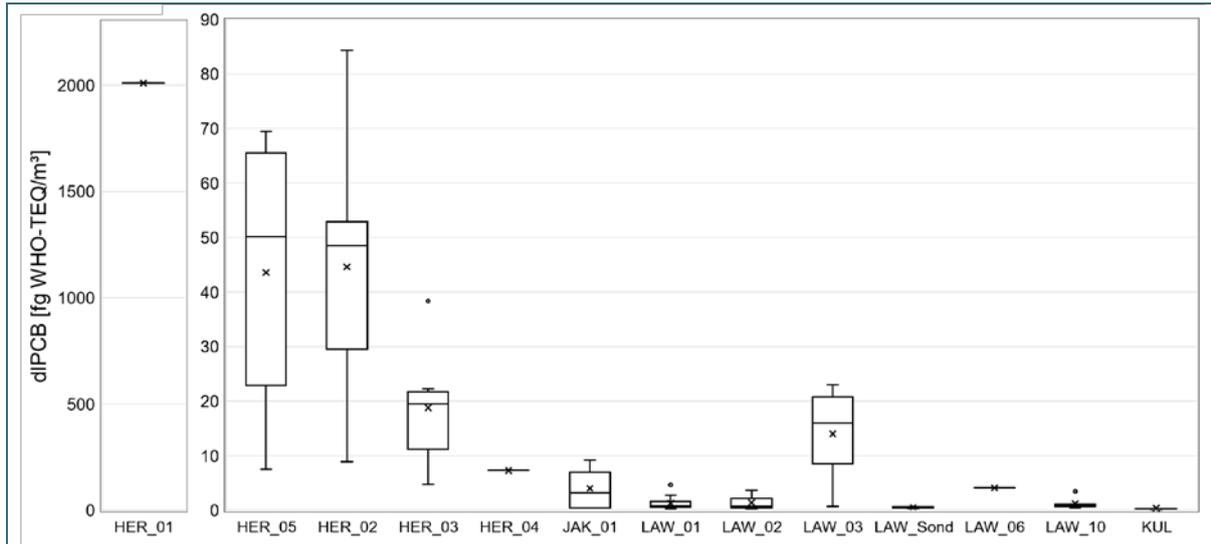


Abb. 52: Luftkonzentrationen der dioxinähnlichen PCB, ausgedrückt als Toxizitätsäquivalentkonzentration, an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.

Die weiteren Messpunkte in Nürnberg zeigten größtenteils deutlich geringere PCB-Luftkonzentrationen als das Umfeld der Gebäude (siehe Abb. 51, Abb. 52 und Tab. 17). Die Messpunkte JAK_01, LAW_01 und LAW_02 zeigten allesamt vergleichbare Luftkonzentrationen. Eine Ausnahme bildete der Messpunkt LAW_03, welcher 2016 vergleichbar hohe Luftkonzentrationen wie Messpunkt HER_03 auf dem Schulsportplatz aufwies und sich wahrscheinlich ebenfalls in der Nähe einer diffusen PCB-Quelle befand (Tab. 17).

Zur Lokalisierung dieser PCB-Quelle wurden im Februar/März 2017 Sondierungsmessungen mit PUF-Passivsammlern an fünf Messpunkten im Umfeld von LAW_03 durchgeführt (siehe Luftbild in Abb. 39). Die Messpunkte LAW_04, LAW_05, LAW_07 und LAW_08 werden bei der folgenden Darstellung der Ergebnisse als LAW_Sond zusammengefasst. Die geringeren Konzentrationen der Sondierungsmessung im Februar/März 2017, verglichen mit den Sommermessungen des Vorjahres, sind auch auf die unterschiedlichen Lufttemperaturen zurückzuführen. Luftgetragene PCB verdunsten aus PCB-haltigen Materialien, bei geringerer Umgebungs- oder Materialtemperatur ist diese Verdunstung schwächer. Die einzelnen Werte der Sondierungsmessung lassen sich aber gut miteinander vergleichen. Dabei fällt ein Messpunkt (LAW_06) mit erhöhten Werten auf (Abb. 51, Abb. 52 und Tab. 17). Dieser Messpunkt befand sich innerhalb der Reihenhaussiedlung, welche nördlich an den Messpunkt LAW_03 angrenzte (Abb. 39 und Abb. 40). Aus den beiden erhöhten PCB-Luftkonzentrationen an LAW_03 und LAW_06 wurde gefolgert, dass diese Reihenhaussiedlung ggf. die gesuchte PCB-Quelle darstellt. Zur weiteren Untersuchung wurden ab Mai 2017 drei Messpunkte (LAW_09 bis LAW_11) mit Bioindikatoren, Depositionssammlern und PUF-Passivsammlern im Umfeld der Reihenhaussiedlung eingerichtet. Dabei befand sich LAW_10 am nächsten an der Siedlung. Die Analyseergebnisse zu den PUF-Passivsammlern an LAW_09 und LAW_11 lagen bei der Berichterstellung leider noch nicht vor. Die Luftkonzentrationen an LAW_10 können somit nicht anhand der zeitgleich durchgeführten Messungen an diesen nahegelegenen Messpunkten bewertet werden.

Im Vergleich zu den vorhergehenden Messungen im städtischen Hintergrund 2016 (HER_04, JAK_01, LAW_01 und LAW_02) sind die Luftkonzentrationen an LAW_10 jedoch nicht auffällig erhöht. Ein Grund für die vergleichsweise geringen PCB-Luftkonzentrationen an LAW_10 könnte die Nähe zu einem Gehölzstreifen sein. Wie bereits in Abschnitt 3.6.2 beschrieben wurden die Messungen hier wahrscheinlich durch zwei Faktoren beeinflusst, (1) die freie Anströmbarkeit des Messpunktes war

nicht optimal gewährleistet und (2) die große Blattoberfläche der nahe stehenden Bäume und Sträucher reinigte die Luft bis zu einem gewissen Grade von den PCB.

Am ländlichen Referenzmesspunkt in Kulmbach waren die PCB-Luftkonzentrationen erwartungsgemäß deutlich niedriger als im Stadtgebiet Nürnberg (Abb. 51, Abb. 52 und Tab. 17). Dieser Unterschied ist auf die deutlich geringere Dichte an diffusen PCB-Emissionsquellen im ländlichen Hintergrund zurückzuführen. In den Jahren 2002 und 2003 wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes unter anderem am Standort Kulmbach Graskulturen und Luft auf PCB untersucht (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2006). Die Gegenüberstellung beider Untersuchungen zeigt einen deutlichen Rückgang der Umweltbelastung durch PCB. Im Zeitraum von 2002/03 bis 2016/17 nahm die mediane Luftkonzentration der iPCB im Sommer von 62 auf 29 pg/m³ ab (-53 %) und der dl-PCB-TEQ nahm von 2,1 auf 0,2 fg TEQ/m³ ab (-90 %).

PCB-Kongenerprofile und Quellzuordnung

Aufschluss über die Nähe der Messpunkte zu einer PCB-Emissionsquelle geben neben den Luftkonzentrationen vor allem die gemessenen Kongenerverteilungen. Wie bereits bei den Graskulturen werden die Kongenerverteilungen mittels zwei Abbildungstypen betrachtet: (1) Gegenüberstellung der medianen Kongenerprofile als Säulengrafik (Abb. 53) und (2) Veranschaulichung der einzelnen gemessenen Kongenerverteilungen je Messpunkt als Biplot der Hauptkomponentenanalyse (Abb. 54). Mit zunehmendem Abstand zum Gebäude ist eine deutliche Verschiebung der mittleren Kongenerverteilungen ersichtlich (siehe linker Teil in Abb. 53). Während am ungestörten Messpunkt im Innenhof vor allem die fünf- und sechsfach chlorierten PCB dominieren, gewinnen mit zunehmender Distanz die drei- und vierfach chlorierten PCB an Bedeutung. Eine Verschiebung hin zu geringer chlorierten PCB wurde auch bei den Graskulturen beobachtet, jedoch sind die PU-Schäume generell deutlich stärker durch niederchlorierte PCB beaufschlagt.

Auch mittels der Hauptkomponentenanalyse lässt sich die Verschiebung der Kongenerprofile mit zunehmender Distanz zum Gebäude erkennen. In Abb. 54 differenzieren sich die Messungen um das Gebäude hauptsächlich entlang der ersten Hauptkomponente: je größer der Abstand zur Quelle desto weiter nach links verschieben sich die Messungen. Die erste Hauptkomponente erklärt 68 % der Varianz des gesamten Datensatzes und spiegelt vor allem die Einflüsse der sechs- und siebenfach chlorierten Kongenere (rechts beziehungsweise positive Werte) sowie der drei Kongenere PCB52, PCB105 und PCB28 wieder (links beziehungsweise negative Werte).

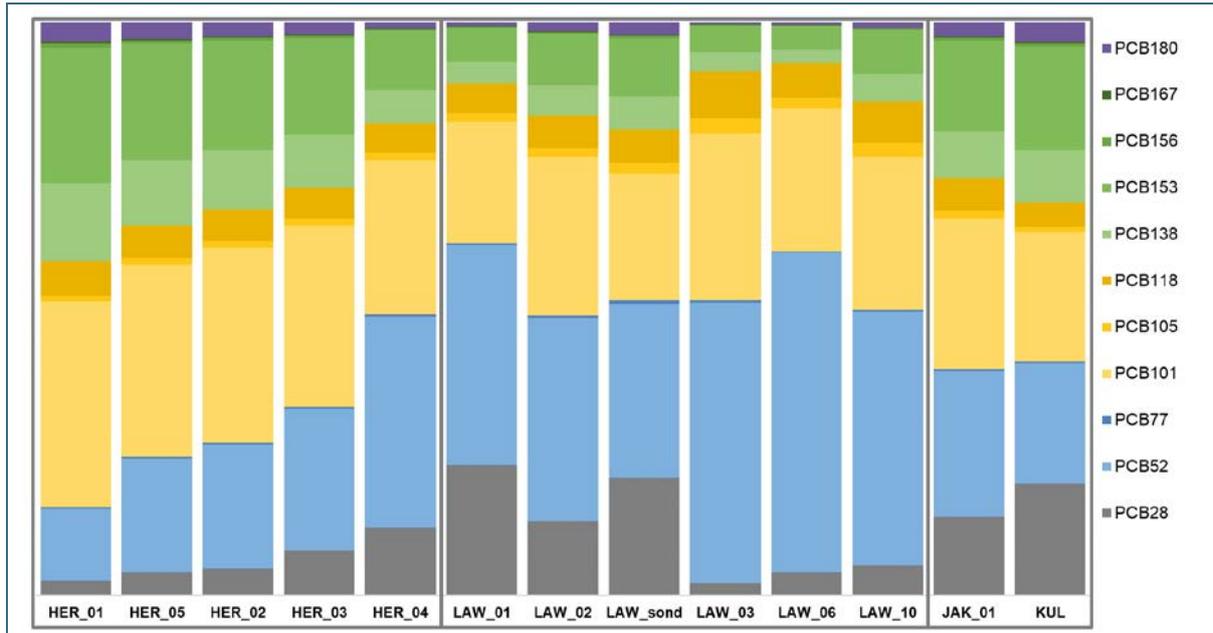


Abb. 53: Mittlere PCB-Kongenerverteilungen in der Luft an den Messpunkten in Nürnberg und am Referenzstandort in Kulmbach. Die unterschiedlichen Farben zeigen die Anzahl der Chloratome in den einzelnen Kongeneren an: grau – drei; blau – vier; gelb – fünf; grün – sechs; lila – sieben. An den Messpunkten HER_01, HER_04 und LAW_06 handelt es sich um Einzelmessungen.

Im Vergleich zu den Graskulturen zeigen die PCB-Luftkonzentrationen keine so scharfe Trennung zwischen den einzelnen Messpunkten im Umfeld des Gebäudes (vergl. Abb. 54 und Abb. 50). Dies liegt wahrscheinlich an der Methode der Passivsammler, welche vermehrt die Gasphase sammeln, hingegen Partikel weniger gut akkumulieren. Graskulturen sammeln beides, sowohl die Gasphase als auch die Partikel. Da sich die Gasphase direkt mit dem Wind verbreitet, können schon geringe Erhöhungen der Windgeschwindigkeit für eine wesentlich weitere Verbreitung von PCB sorgen. Partikel hingegen driften zwar auch mit dem Wind, abhängig von ihrer Größe fallen sie aber auch mehr oder weniger schnell wieder aus der Atmosphäre aus. Partikel verbreiten sich unter Umständen somit über geringere Distanzen als Moleküle in der Gasphase.

Von den Messpunkten im städtischen Hintergrund zeigen LAW_Sond, HER_04 und LAW_02 sehr ähnliche Kongenerverteilungen (Abb. 53 und Abb. 54). LAW_01 und JAK_01 weichen von den anderen Hintergrundmesspunkten etwas ab, LAW_01 hat höhere Anteile an PCB28 und JAK_01 hat höhere Anteile sechs- und siebenfach chlorierter PCB.

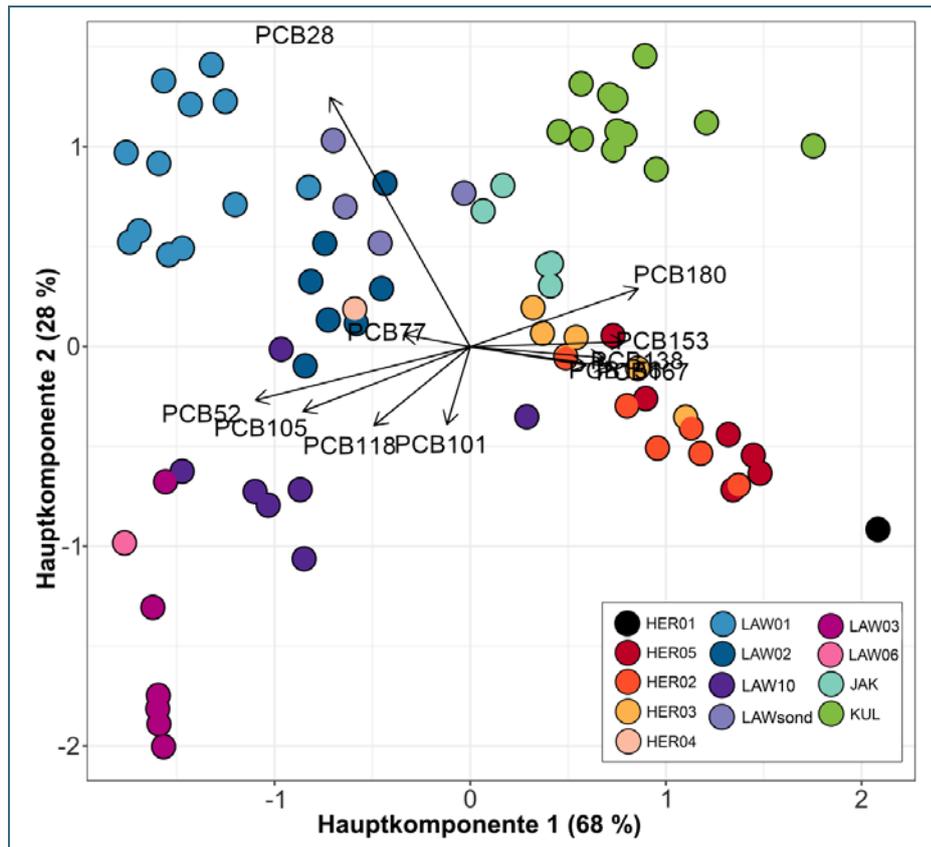


Abb. 54: Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse der PCB-Luftkonzentrationsmessungen an den Messpunkten in Nürnberg und am Referenzstandort in Kulmbach. Die Punkte stellen Einzelmessungen dar. Die unterschiedliche Lage der Punkte zueinander weist auf die Unterschiede in den gemessenen Kongenerverteilungen hin. Die Richtungen und Längen der Pfeile zeigen den Einfluss einzelner Kongenere auf die Lage der Punkte.

Die drei Messpunkte mit räumlichem Bezug zur potenziell PCB-belasteten Reihenhaussiedlung in Langwasser (LAW_03, LAW_06 und LAW_10) zeigen hinsichtlich der Kongenerverteilungen der PCB-Luftgehalte deutliche Unterschiede zu allen übrigen Messpunkten. Sie sind vornehmlich durch vierfach chlorierte PCB geprägt und zeigen zusätzlich nur sehr geringe Anteile an PCB28 sowie sechs- und siebenfach chlorierten PCB (Abb. 53 und Abb. 54). Auf Grundlage dieser wiederholten Beobachtung sehr ähnlicher Kongenerprofile an verschiedenen Messpunkten um die Reihenhaussiedlung scheint es plausibel, dass die Reihenhaussiedlung eine eigene PCB-Quelle darstellt.

Der ländliche Hintergrundstandort Kulmbach unterscheidet sich von den städtischen Messpunkten durch seine PCB-Kongenerverteilung in der Luft, was anhand der Hauptkomponentenanalyse sichtbar wird (Abb. 54). Der Messpunkt wird hauptsächlich durch erhöhte Anteile sechs- und siebenfach chlorierter Kongenere, sowie erhöhtem PCB28 charakterisiert. Ähnliche Beobachtungen konnten auch in den PCB-Gehalten der Graskulturen an ländlichen Hintergrundstandorten gemacht werden. Das Auftreten ähnlicher Anteile hochchlorierter sowie niederchlorierter PCB in einer Luftprobe könnte demnach ein Anhaltspunkt für einen quellfernen Standort sein.

Standort	Σ iPCB Mittelwert [ng/m ³]	dl PCB Mittelwert [fg WHO-TEQ/m ³]
HER_01*	40,88	2009,06
HER_05	1,05	43,62
HER_02	1,18	44,59
HER_03	0,54	18,80
HER_04 ⁺	0,40	7,28
LAW_01	0,15	1,27
LAW_02	0,12	1,39
LAW_03	0,59	14,00
LAW_06 [#]	0,30	4,08
LAW_sond [#]	0,07	0,51
LAW_10	0,19	1,19
JAK_01	0,22	4,02
KUL	0,03	0,38

*Juli 2018; ⁺Juni 2016; [#]März 2017

Tab. 17:
Mittlere PCB-Luftkonzentrationen (arithmetischer Mittelwert) an den Messpunkten in Nürnberg und am Standort Kulmbach. Für die markierten Messpunkte liegen nur Einzelmessungen vor.

Bewertung der PCB-Luftkonzentrationen

Die mittleren Luftkonzentrationen des dl-PCB-TEQ überschritten den Gesamt-TEQ-Zielwert des LAI (150 fg WHO-TEQ/m³ als Jahresmittel für die Summe aus dl-PCB und PCDD/F) nur im Innenhof des Gebäudes (HER_01; Tab. 17). Bei den Messergebnissen an HER_01 handelt es sich jedoch um einen einzelnen Messwert welcher über eine Sammeldauer von vier Wochen im Juli 2018 generiert wurde. Zudem wurden die Luftproben nicht auf ihre PCDD/F-Gehalte untersucht. Aus der einzelnen Messung der dl-PCB kann deshalb nur eine annähernde Bewertung der Luftkonzentrationen vorgenommen werden.

Der LAI-Zielwert wurde an HER_01 allein durch die dl-PCB sehr deutlich überschritten (um rund das 13-Fache). Aufgrund der hohen Außentemperaturen während der Messung kann davon ausgegangen werden, dass die ermittelte dl-PCB-TEQ eine Maximalkonzentration darstellt. Es kann außerdem davon ausgegangen werden, dass im Verlauf eines Jahres bei niedrigeren Außentemperaturen die Konzentrationen meistens deutlich geringer sind. Untersuchungen zu PCB-Luftkonzentrationen an den Standorten Kulmbach und Augsburg aus den Jahren 2002 und 2003 haben gezeigt, dass zwischen Sommer und Winter die dl-PCB-Gehalte um rund das Vierfache variieren, mit den höchsten Gehalten im Sommer (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2006). Somit kann angenommen werden, dass im Winter die dl-PCB-TEQ an HER_01 noch rund 500 fg/m³ beträgt. Eine Abschätzung des PCDD/F-Gehaltes in der Luft an HER_01 kann auf Grundlage der Gehalte in den am selben Messpunkt exponierten Bioindikatorpflanzen erfolgen. In den Graskulturen machten die PCDD/F im Mittel 4 % der Gesamt-TEQ aus (Tab. 15), im Grünkohl war der Anteil mit 1,2 % sogar noch geringer (Tab. 16). Unter der Annahme, dass auch die PCDD/F in der Luft nur rund 5 % des Gesamt-TEQ ausmachen, würden die Werte auch bei Hinzunahme der PCDD/F nur geringfügig erhöht.

Ein plausibler Gesamt-TEQ Jahresmittelwert könnte, auf Grundlage der genannten Annahmen, im Bereich von rund 1300 fg WHO-TEQ/m³ liegen (Mittelwert aus dem dl-PCB Messwert im Juli und dem angenommenen Wert im Winter, plus 5 % für die PCDD/F). Damit würde dieser geschätzte Jahresmittelwert knapp 9-fach höher als der LAI Zielwert liegen.

Der LAI Zielwert ist für die langfristige Luftreinhalteplanung entwickelt worden, d.h. er bezieht sich auf eine dauerhafte Exposition der Menschen mit dl-PCB und PCDD/F über 150 fg WHO-TEQ/m³. Da die Schüler und Lehrer sich aber nur selten und maximal nur wenige Stunden während einzelner Schulta-

ge im Innenhof aufhalten, kann davon ausgegangen werden, dass die dl-PCB Konzentrationen keine unmittelbare gesundheitliche Gefahr darstellen.

Der Vergleich der Indikator-PCB mit dem Zielwert für PCB-Raumluftkonzentrationen zeigt eine deutliche Unterschreitung auch am stärksten belasteten Standort (HER_01). Hier wird der Zielwert von 300 ng/m³ (Jahresmittelwert) durch die im Juli 2018 gemessenen 204,4 ng/m³ (Summe i-PCB*5) zu 68 % ausgeschöpft. Da der Messwert im Juli wahrscheinlich ein Maximum darstellt, liegt die mittlere Konzentration über ein gesamtes Jahr im Innenhof nochmals deutlich niedriger. Die ermittelten Luftkonzentrationen im Umfeld der Schulgebäude stellen somit keine unmittelbare Gefahr für die menschliche Gesundheit dar.

3.6.4 Depositionsraten von PCB und PCDD/F

Konzentrationsvergleiche PCB

Wie bei Bioindikatoren und Luftkonzentrationen finden sich auch die höchsten Depositionsraten der PCB und PCDD/F im Innenhof des belasteten Gebäudes (siehe Abb. 55, Abb. 56 und Tab. 18). Mit zunehmendem Abstand (HER_05 → HER_02 → HER_03 → HER_04) gingen im Jahresmedian die Depositionsraten der PCB deutlich zurück (siehe Tab. 18 und horizontale Linien innerhalb der Boxen in Abb. 55 und Abb. 56). Auffällig ist, dass die arithmetischen Mittelwerte (Kreuze in den Abbildungen) nicht mit zunehmender Entfernung abnehmen und teilweise sehr stark von den Medianen abweichen. Der Einfluss einzelner Extremwerte ist hier besonders hoch. Sehr gut ist dies bei Messpunkt HER_04 zu erkennen, welcher am weitesten vom Gebäude entfernt lag, aber dennoch die höchsten Extremwerte abseits des Innenhofes zeigte. Die Extremwerte traten an allen Messpunkten nördlich des Gebäudes zu den gleichen Zeitpunkten auf (März und April 2017) und nahmen mit zunehmender Entfernung vom Gebäude zu.

Der Grund für diese extrem hohen Einzelwerte ist nicht bekannt, während der Probenahme wurden keine ungewöhnlichen Vorkommnisse dokumentiert. Möglicherweise wurden nördlich des Schulkomplexes, in der Nähe von HER_04, Bauarbeiten an einem PCB-belasteten Gebäude durchgeführt. Da die hohen Depositionswerte an allen Messpunkten sichtbar waren, ein räumlicher Gradient in den Werten zu erkennen ist und die zugehörige Feldblindprobe keine Auffälligkeiten zeigten, wird davon ausgegangen, dass es sich um ein echtes Depositionsereignis gehandelt hat. Die Messwerte fließen somit in den Jahresmittelwert zur Beurteilung der Depositionen mit ein.

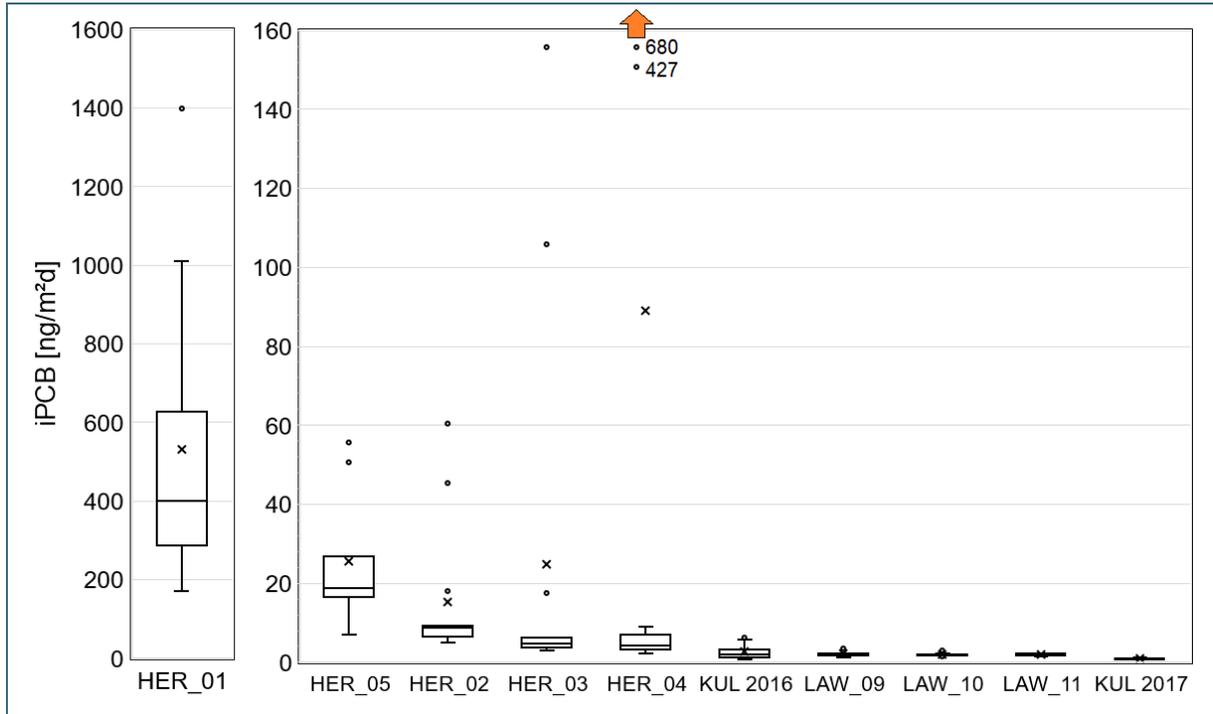


Abb. 55: Depositionsraten der Summe der Indikator-PCB an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.

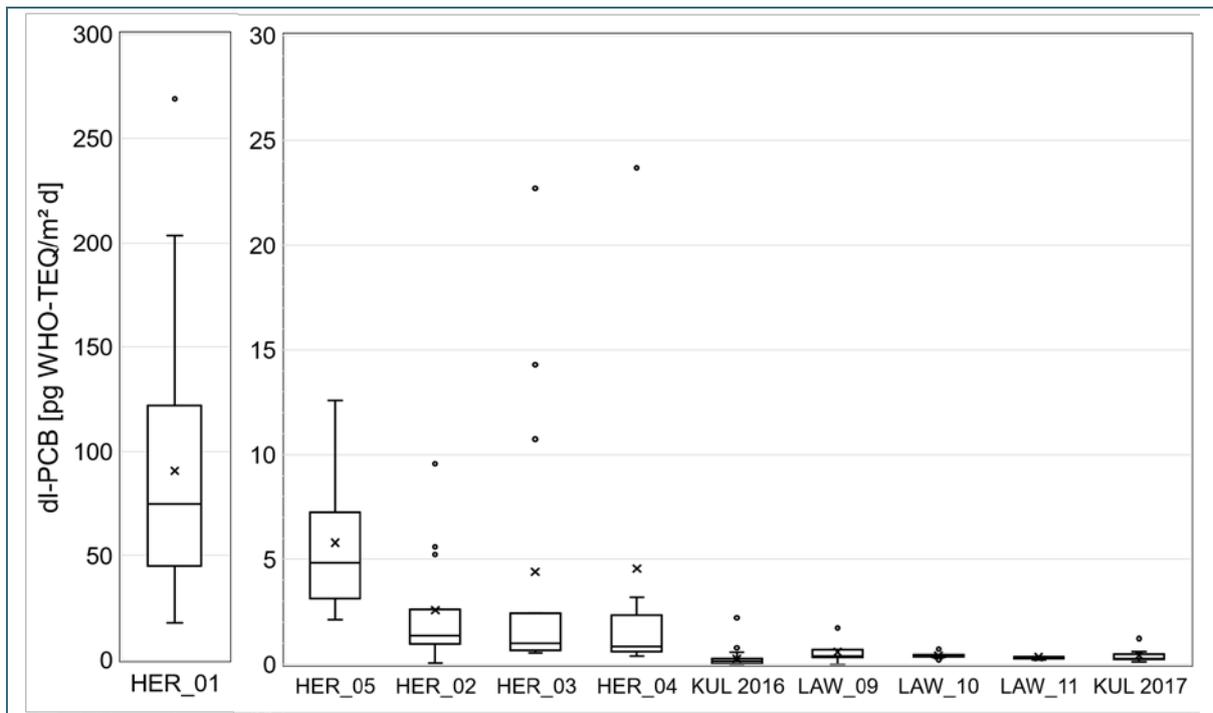


Abb. 56: Depositionsraten der dioxinähnlichen PCB, ausgedrückt als Toxizitätsäquivalente, an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.

Auffällig ist außerdem, dass der gegen die Hauptwindrichtung gelegene Messpunkt HER_05 deutlich höhere Depositionsraten zeigte als Messpunkt HER_02 (Abb. 55 und Abb. 56), welcher nur geringfügig weiter von der Quelle entfernt in Hauptwindrichtung lag. Dieses Phänomen konnte bereits bei den Graskulturen beobachtet werden, ist dort aber nicht so deutlich ausgeprägt.

Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die Deposition, noch stärker als die Graskulturen, durch partikelgebundene Einträge geprägt ist und die Ausbreitung von Partikeln wiederum weniger durch die vorherrschende Windrichtung beeinflusst wird als die Ausbreitung der Gasphase. Ein weiterer Grund der erhöhten PCB-Deposition an HER_05 könnte die nahe gelegene versiegelte Fläche des Schulhofes sein: Staub kann von versiegelten Flächen wesentlich leichter wieder in die Luft gelangen, als beispielsweise von einer Wiese (Umfeld von HER_02). Auf versiegelten Flächen wird generell eine höhere Staubdeposition gemessen.

Für die PCB-Depositionsmessungen von 2017 in Nürnberg Langwasser (LAW_09 bis LAW_11) und Kulmbach (KUL 2017) lagen bei Erstellung des vorliegenden Berichtes noch nicht alle Analysenergebnisse vor. In Tab. 18, Abb. 55 und Abb. 56 sind somit nur die PCB-Depositionen von Anfang Mai bis Mitte November 2017 für die genannten Messstellen dargestellt. Die PCB-Depositionen an allen drei Messpunkten in Langwasser sind relativ niedrig und weisen nur eine geringe Streuung auf. Die Nähe des Messpunktes LAW_10 zu einer potenziellen PCB-Quelle ist aus den Depositionsraten nicht ersichtlich.

In Kulmbach sind die Werte generell geringer als im Stadtgebiet Nürnberg, nur an LAW_11 war die Deposition der dl-PCB ähnlich niedrig (Tab. 18). In Kulmbach wurden die Depositionen von Januar 2016 bis Mai 2018 untersucht, es lagen bei Berichtserstellung jedoch nur Analyseergebnisse bis November 2017 vor. Die beiden in den Tabellen und Abbildungen dargestellten Depositionsraten für Kulmbach sind für 2016 Jahresmittelwerte (Januar 2016 bis Februar 2017) und für 2017 Mittelwerte von Mai bis November (Zeitraum der Exposition von Indikatorpflanzen und PUF-Passivsammlern). Beim Vergleich der beiden Messjahre in Kulmbach fällt auf, dass 2016 die Einträge der iPCB höher als 2017 waren und genau gegensätzlich dazu die dl-PCB Einträge in 2016 geringer als 2017 waren. Auch im ländlichen Hintergrund können die PCB-Depositionsraten deutliche Variationen aufweisen.

Im Zeitraum von Juni 2002 bis März 2003 wurden in Kulmbach bereits PCB- und PCDD/F-Depositionsmessungen mit derselben Messmethode durchgeführt (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2006). Die Depositionen der iPCB lagen damals bei rund 40 ng/m²d und damit mehr als eine Größenordnung über den iPCB-Depositionsraten aus 2016 und 2017 (0,8 bis 1,8 ng/m²d). Die Depositionsraten der dl-PCB befanden sich 2002/2003 bei rund 0,9 pg WHO-TEQ/m²d und damit circa 3- bis 4-fach über den Messungen im vorliegenden Projekt (0,17 bis 0,27 pg WHO-TEQ/m²d).

Die Abnahmen der iPCB- und dl-PCB-Depositionen über das letzte Jahrzehnt passen gut zu den Ergebnissen des langjährigen Biomonitorings im ländlichen Hintergrund (GONSER et al. 2017). Im Zeitraum von 2000 bis 2009 sind die iPCB in Graskulturen um beinahe eine Größenordnung zurückgegangen (4,04 auf 0,47 µg/kg TS), seit 2009 zeigte sich keine weitere Abnahme. Die dl-PCB hingegen nahmen in den Gräsern nicht signifikant ab, im Grünkohl gingen die Gehalte zwischen 2002 und 2015 immerhin um 60 % zurück (0,155 auf 0,062 ng WHO-TEQ/kg TS). Ein Rückgang von iPCB und dl-PCB über fast eineinhalb Jahrzehnte lässt sich also auch in den Indikatorpflanzen beobachten, bei den Depositionsraten scheint die Abnahme aber grundsätzlich stärker ausgeprägt.

Standort	iPCB [ng/(m ² d)]	dl-PCB [pg WHO-TEQ/m ² d]	PCDD/F [pg WHO-TEQ/m ² d]
HER_01	400,3	74,5	5,50
HER_05	18,8	4,83	1,38
HER_02	8,6	1,36	0,82
HER_03	4,6	1,01	0,98
HER_04	4,2	0,84	0,91
KUL 2016	1,8	0,17	0,32
LAW_09	2,0	0,54	0,39
LAW_10	1,8	0,40	0,31
LAW_11	1,9	0,33	0,54
KUL 2017	0,8	0,27	0,31

Tab. 18: Median der Depositionsraten an den untersuchten Messpunkten. HER_01 bis HER_05 und KUL 2016 sind Jahresmittelwerte für 2016; LAW_09 bis LAW_11 und KUL 2017 sind für die PCB Mittelwerte von Mai bis November 2017, für die PCDD/F Jahresmittelwerte für 2017.

Konzentrationsvergleiche PCDD/F

Die Depositionsraten der PCDD/F zeigten bei den Messungen im Umfeld des Schulkomplexes nur in unmittelbarer Nähe zum Gebäude (HER_01 und HER_05) erhöhte Werte (Abb. 57 und Tab. 18). Alle Messpunkte nördlich des Gebäudes hatten hingegen ähnliche, niedrige PCDD/F-Depositionsraten.

An den Messpunkten in Langwasser traten relativ geringere PCDD/F-Depositionen auf, sie waren auf ähnlichem Niveau wie in Kulmbach. Ein Vergleich der aktuellen Messwerte in Kulmbach mit vorhergehenden PCDD/F-Depositionsmessungen aus dem Jahr 2003 (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2006) zeigt eine Abnahme der Depositionsraten um eine Größenordnung: Der Jahresmedian 2003 lag bei 3,4 pg WHO-TEQ/m²d – 2016/2017 lag der Median nur noch bei 0,3 pg WHO-TEQ/m²d. Dieser Rückgang passt zur beobachteten Abnahme der PCDD/F-Gehalte in Bioindikatorpflanzen zwischen 1997 und 2015. In diesem Zeitraum gingen beispielsweise die PCDD/F-Gehalte in Graskulturen um beinahe eine Größenordnung, von 0,274 auf 0,035 ng WHO-TEQ/kg TS zurück (GONSER et al. 2017).

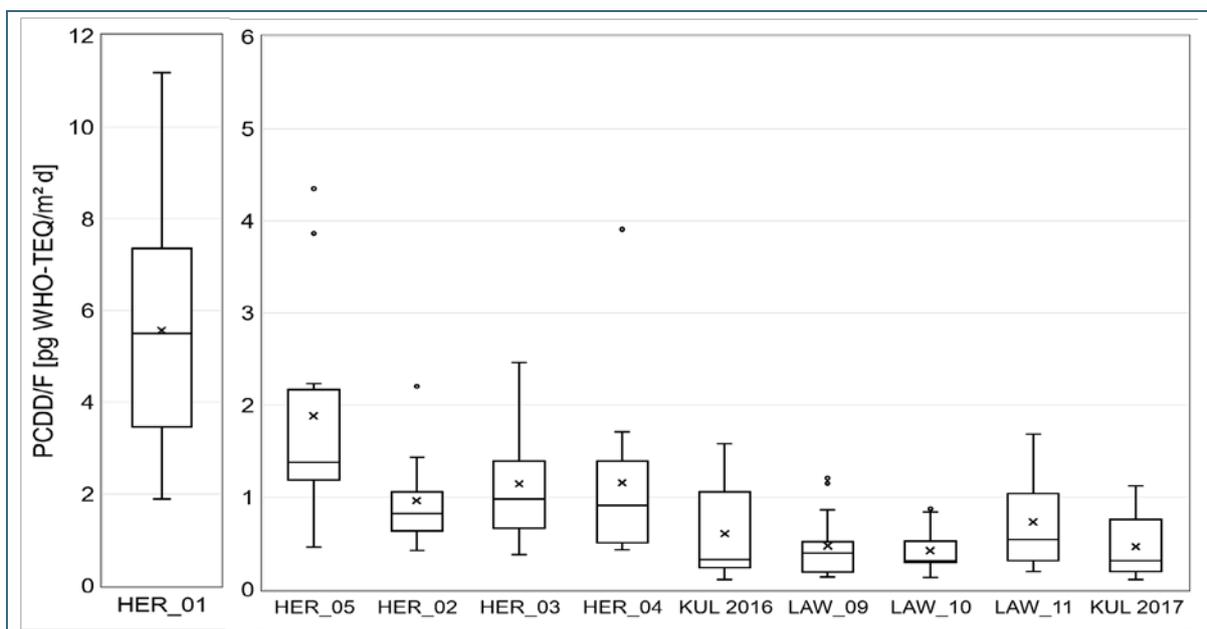


Abb. 57: Depositionsraten der Dioxine/Furane, ausgedrückt als Toxizitätsäquivalente, an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.

PCB-Kongenerprofile und Quellzuordnung

Wie bei den Graskulturen und PUF-Passivsammlern kann mit zunehmendem Abstand zum Gebäude sowohl eine Abnahme in den PCB-Depositionsraten als auch eine Verschiebung der mittleren PCB-Kongenerprofile in den Depositionsproben beobachtet werden (Abb. 55, Abb. 56 und Abb. 58). Je größer der Abstand zum Gebäude, desto höher wird der Anteil an drei-, vier- und fünffach chlorierten PCB-Kongeneren in den Proben, während der Anteil der höher chlorierten Kongenere abnimmt. Diese Verschiebung der Kongenerprofile sowie die Änderung der Menge der deponierten PCB weisen klar auf das Gebäude als dominierende PCB-Emissionsquelle hin.

Im Biplot der Hauptkomponentenanalyse (Abb. 59) ist die Verschiebung der Kongenerprofile ebenfalls sichtbar, die Messpunkte reihen sich entlang der ersten Hauptkomponente auf. Die erste Hauptkomponente wird besonders stark durch niederchlorierte PCB (Richtung links) sowie hochchlorierte PCB (Richtung rechts) charakterisiert.

Eine Differenzierung der einzelnen Messstellen anhand der Hauptkomponentenanalyse ist für die Depositionsmessungen weniger eindeutig als für die Gräser oder PUF-Passivsammler. Die verschiedenen Messstellen überlagern sich teilweise deutlich. Ein Beispiel hierfür sind die auffallenden Ausreißer in der oberen rechten Ecke des Biplots (rosa und gelbe Punkte), die auf das bereits erwähnte Depositionsereignis im März und April 2017 zurückzuführen sind. Während dieses Ereignisses war also nicht nur die PCB-Depositionsraten erhöht, auch die Kongenerverteilung unterschied sich klar von den übrigen Messungen. Anhand des Biplots lässt sich gut nachvollziehen, wenn Kongenerverteilungen zeitlich unterschiedlicher Messungen an ein und demselben Messpunkt erheblich voneinander abweichen (z. B. Streuung der gelben Punkte).

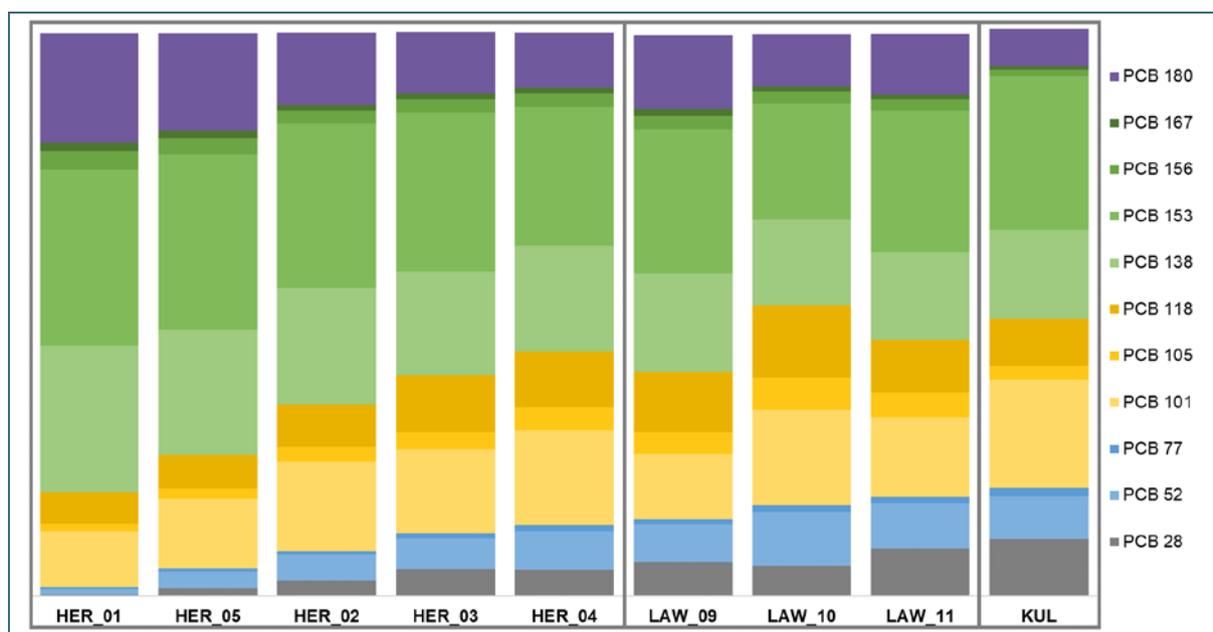


Abb. 58: Mittlere PCB-Kongenerverteilungen der Depositionen an den Messpunkten in Nürnberg und dem Referenzstandort Kulmbach. Die unterschiedlichen Farben zeigen die Anzahl der Chloratome in den einzelnen Kongeneren an: grau – drei; blau – vier; gelb – fünf; grün – sechs; lila – sieben.

Dagegen waren die PCB-Depositionsraten in Langwasser während unserer Untersuchungen eher einheitlich, was auch an ihren Kongenerprofile (Abb. 58) und der Hauptkomponentenanalyse zu erkennen ist. Im Biplot (Abb. 59) sammeln sich die Punkte der drei Messstellen (blau und lila) nahe beieinander, nur LAW_10 zeigte bei zwei Expositionen gewisse Abweichungen der Kongenerprofile. Anhand der Depositionsmessungen kann bei LAW_10 die Nähe einer PCB-Quelle, auch wegen der noch

nicht vollständig vorliegenden Analysenergebnisse, nicht eindeutig abgeleitet werden. In den Proben aus Kulmbach konnten die höchsten Anteile an niederchlorierten PCB festgestellt werden (Abb. 58 und Abb. 59), was Kulmbach als den quellfernten Standort der Untersuchungen charakterisiert. Trotz des Hintergrundcharakters von KUL liegen die Messungen im Biplot ziemlich verstreut (grüne Punkte). Auch im quellfernen Hintergrund lassen sich Einflüsse verschiedener Quellen und bestimmter Emissionsereignisse aufzeigen.

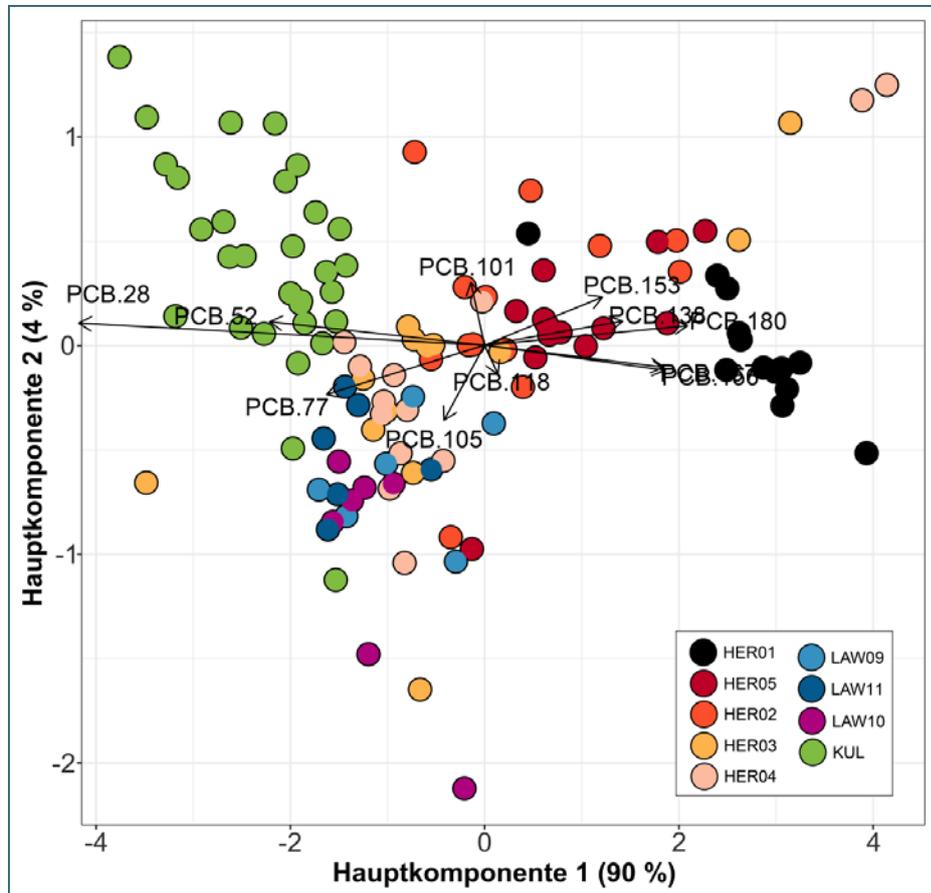


Abb. 59: Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse der PCB-Depositionen an den Messpunkten in Nürnberg und am Referenzstandort in Kulmbach. Die Punkte stellen Einzelmessungen dar. Die unterschiedliche Lage der Punkte zueinander weist auf die Unterschiede in den gemessenen Kongenerverteilungen hin. Die Richtungen und Längen der Pfeile zeigen den Einfluss einzelner Kongenere auf die Lage der Punkte.

Bewertung der Depositionsraten von PCB und PCDD/F

Die Beurteilung der Deposition von dl-PCB und PCDD/F über den Niederschlag kann anhand des LAI Zielwertes für die langfristige Luftreinhaltungsplanung von 4 pg WHO-TEQ/m²d (Summe aus den TEQ-Werten der dl-PCB und PCDD/F) als Jahresmittelwert vorgenommen werden (LÄNDERAUSSCHUSS FÜR IMMISSIONSSCHUTZ 2004). Aufgrund von Matrixproblemen bei der chemischen Analytik der PCDD/F konnten für diese Stoffgruppe in einzelnen Fällen im Umfeld der Gebäude keine Depositionswerte bestimmt werden. Die mittlere Gesamt-TEQ wird für die Messpunkte HER_01 bis HER_05 dennoch angegeben, da an den einzelnen Messpunkten mindestens neun von 13 Depositionsproben analysiert werden konnten (siehe Tab. 19).

Für die Messpunkte in Langwasser lagen bei Erstellung des Berichtes leider nicht alle Analysenergebnisse der dl-PCB vor. Die Gesamt-TEQ wurde daher aus fünf bis sieben Depositionsproben berechnet. Da an den Standorten in Langwasser die Gesamt-TEQ jedoch generell gering sind (Tab. 19), kann davon ausgegangen werden, dass hier im Normalfall keine Überschreitungen des Zielwertes auftreten. Diese Annahme ist jedoch nur unter der Voraussetzung gültig, dass kein Einzelereignis stattfindet welches besonders hohe Depositionsraten bewirkt (wie z. B. im Frühjahr 2017 an HER_03 und HER_04 beobachtet). In Abb. 60 sind die Gesamt-TEQ der Depositionsmessungen als Boxplots

dargestellt. Tab. 19 gibt die Jahresmittelwerte und Mediane für die einzelnen Standorte an. Bei den Jahresmittelwerten sind moderate Überschreitungen des LAI Zielwertes an den meisten Standorten im Bereich der Grundschule ersichtlich. Ausnahmen bilden die Standorte HER_02, wo der Zielwert unterschritten wird und HER_01, wo der Zielwert sehr stark überschritten wird. Der Vergleich der arithmetischen Jahresmittelwerte mit den deutlich niedrigeren Medianen weist auf die starke Streuung der Werte hin. Die hohen Einzelwerte an HER_03 und HER_04 sind auf ein zeitlich begrenztes Depositionsereignis von PCB-haltigen Stäuben im Frühjahr 2017 zurückzuführen, das möglicherweise durch Bauarbeiten an einem PCB-belasteten Gebäude in der Umgebung ausgelöst wurde. An HER_03 wurde außerdem im Juni 2016 eine erhöhte Deposition von dl-PCB festgestellt, deren Quelle unbekannt ist. Ohne diese Einzelereignisse wäre der Zielwert an HER_03 und HER_04 unterschritten worden. Aus den nur moderaten Überschreitungen nördlich des Gebäudes und deren Abhängigkeit von Einzelereignissen lässt sich schlussfolgern, dass die dl-PCB und PCDD/F Depositionen hier auf lange Sicht wahrscheinlich keine Gefährdung darstellen.

Im Innenhof des Gebäudes (HER_01) beträgt die mittlere jährliche Depositionsrate 97,6 µg WHO-TEQ/m²d und überschreitet den LAI Zielwert somit um das 24-Fache. Der Innenhof wurde von Lehrkräften und Schülern als Kräutergarten genutzt. Die ausschließliche Betrachtung der Deposition als Eintragspfad gibt aber noch keinen Hinweis auf mögliche gesundheitliche Risiken durch den Aufenthalt im Innenhof oder das Bearbeiten der Kräuterbeete. Die Untersuchung einer Mischprobe des Oberbodens der Beete (0-10 cm) vom Dezember 2016 ergab 40 µg iPCB/kg TM. Dieser Wert überschreitet weder den Vorsorgewert (50 µg iPCB/kg TM) noch den Prüfwert für Kinderspielflächen (400 µg iPCB/kg TM) nach der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV).

In der Vergangenheit konnte die Pflege des Kräutergartens also ohne gesundheitliche Risiken betrieben werden. Durch den andauernden ungewöhnlich hohen PCB-Eintrag ist aber mit einer zukünftigen Überschreitung der Bodengrenzwerte zu rechnen. Bei Einhaltung des Depositionszielwertes findet, laut LAI, auch über einen Eintragszeitraum von 200 Jahren keine Überschreitung des Prüfwertes für Kinderspielflächen nach BBodSchV statt. Da im Mittel im Innenhof das rund 25-Fache des Depositionszielwertes vorliegt, könnte mit einer Überschreitung des Maßnahmenwertes für Spielflächen in einem Zeitraum von etwa 8 Jahren gerechnet werden. Bei weiterer Nutzung des Kräutergartens wird empfohlen, regelmäßig den Oberboden hinsichtlich der genannten Grenzwerte untersuchen zu lassen.

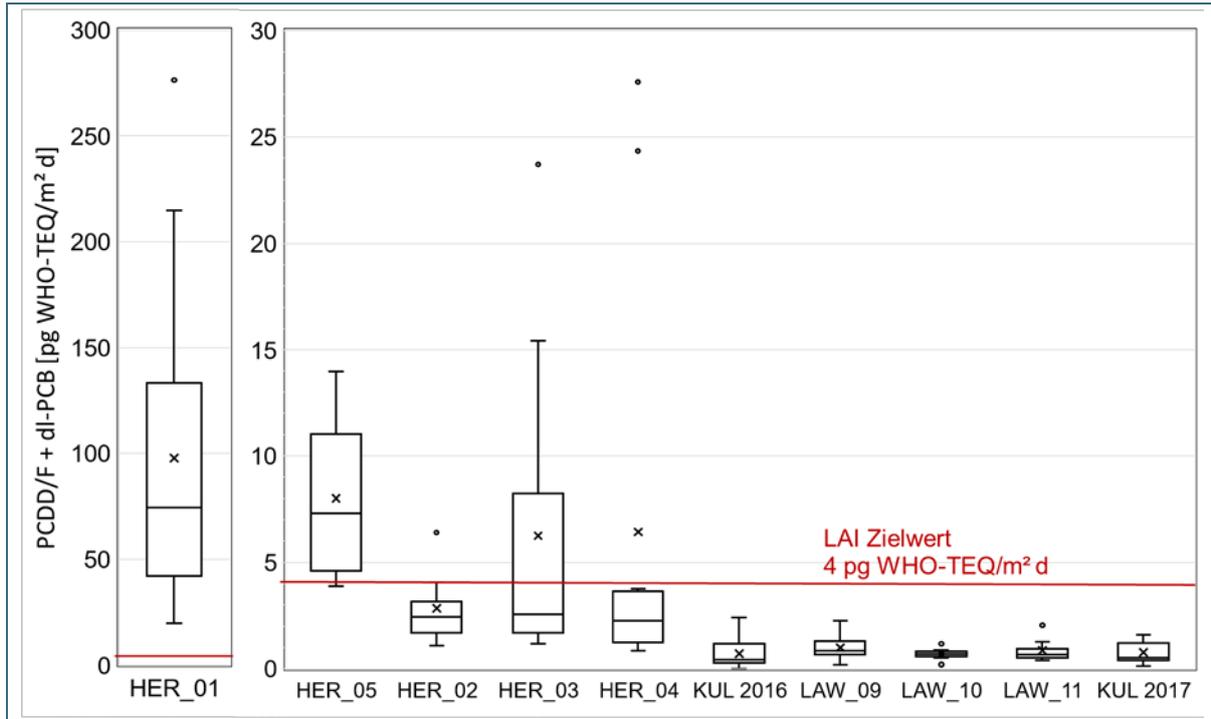


Abb. 60: Depositionsraten der Gesamt-Toxizitätsäquivalente, an den Messpunkten in Nürnberg und am Hintergrundstandort in Kulmbach.

Tab. 19: Jahresmittelwerte der Depositionsraten der gesamt-TEQ (dl-PCB und PCDD/F) an den Messpunkten im Umfeld der belasteten Gebäude.

Standort	Mittelwert [pg WHO-TEQ/m ² d]	Median [pg WHO-TEQ/m ² d]	Mittlerer Anteil PCB an WHO-TEQ [%]	Anzahl Proben
HER_01	97,6	74,4	92,3	12
HER_02	2,8	2,4	57,5	9
HER_03	6,2	2,6	62,7	11
HER_04	6,4	2,2	63,0	11
HER_05	8,0	7,3	73,1	11
LAW_09	1,1	0,8	61,2	6
LAW_10	0,8	0,7	60,8	5
LAW_11	0,8	0,7	44,9	6
KUL 2017	0,9	0,6	60,6	7
KUL 2016	0,8	0,6	31,4	21
Grenzwert	LAI Zielwert: 4	-		

3.6.5 Vergleich der Graskulturen mit Luftkonzentrationen und Depositionen

Die umfangreichen Untersuchungen unterschiedlicher Umweltmatrizes an den verschieden stark belasteten Messpunkten erlauben einen Vergleich der PCB- und PCDD/F-Gehalte der Graskulturen mit Luftkonzentration und Depositionsraten über einen weiten Konzentrationsbereich. Dafür wurden die Messpunkte KUL, HER_02 bis HER_05 sowie LAW_09 bis LAW_11 herangezogen. Der Messpunkt im Innenhof des belasteten Gebäudes (HER_01) wurde nicht betrachtet, da hier die Konzentrationen ein bis zwei Größenordnungen über den nächsthöchstbelasteten Messpunkten lagen und somit das Bestimmtheitsmaß der Korrelationsanalysen überdurchschnittlich von diesem Messpunkt beeinflusst wird.

Für die Summe der Indikator-PCB zeigt sich ein deutlicher linearer Zusammenhang zwischen Graskulturen und PUF-Passivsammlern (Abb. 61). Das lineare Modell nähert sehr gut die Korrelation zwi-

schen Gräsern und Luftgehalten an ($R^2 = 0,93$) und lässt darauf schließen, dass sich beide Methoden ohne großen Informationsverlust ineinander umrechnen lassen (Umrechnungsfaktor von Graskultur auf Luftkonzentration: $0,06 \text{ ng} \cdot \text{kg} / \mu\text{g} \cdot \text{m}^3$).

Der Zusammenhang zwischen iPCB-Gehalten in Graskulturen und Deposition ist deutlich schwächer ausgeprägt (Abb. 62), mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von $0,43$.

Die Korrelation der dioxinähnlichen PCB zwischen Graskulturen und Luftkonzentration verdeutlicht ebenfalls den linearen Zusammenhang (Abb. 63). Das Bestimmtheitsmaß von $0,85$ weist zwar auf gewisse Abweichungen zwischen den beiden Methoden hin. Für eine erste Annäherung der dl-PCB-Luftkonzentrationen aus den Graskulturgehalten kann dennoch der Umrechnungsfaktor von $8,73 \text{ fg} \cdot \text{kg} / \text{ng} \cdot \text{m}^3$ verwendet werden. Die Depositionsraten der dl-PCB zeigen nahezu keinen Zusammenhang mit deren Gehalten in den Graskulturen ($R^2 = 0,17$; Abb. 64).

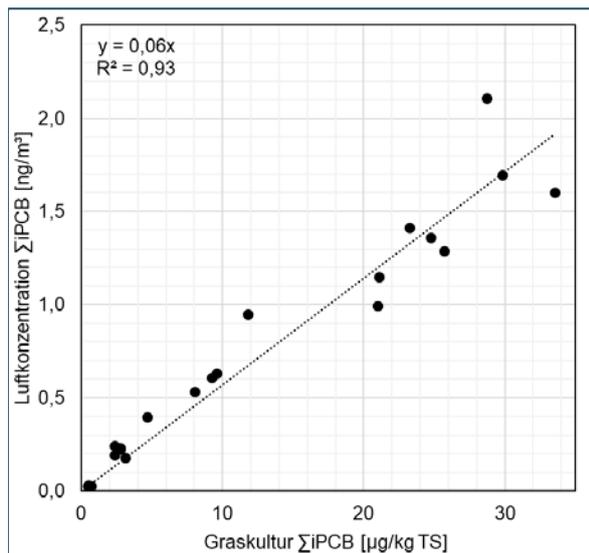


Abb. 61: Zusammenhang zwischen der Indikator-PCB Luftkonzentration und deren Gehalten in den Graskulturen.

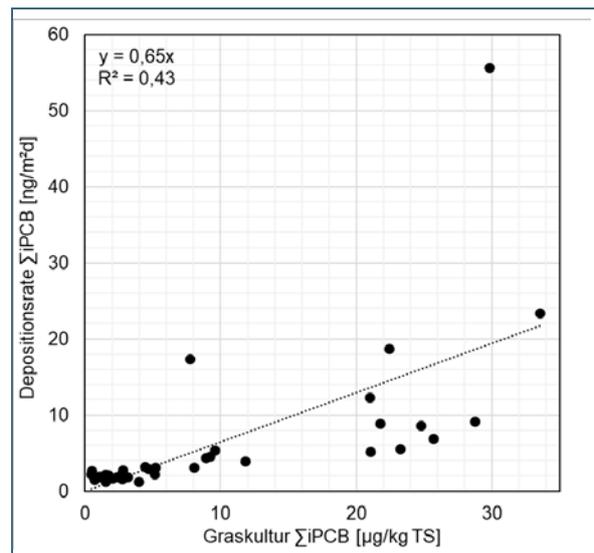


Abb. 62: Zusammenhang zwischen der Indikator-PCB Depositionsrates und deren Gehalten in den Graskulturen.

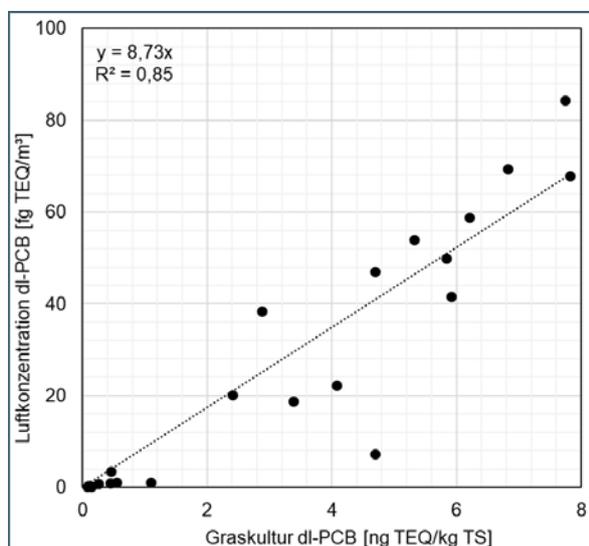


Abb. 63: Zusammenhang zwischen der dl-PCB Luftkonzentration und deren Gehalten in den Graskulturen.

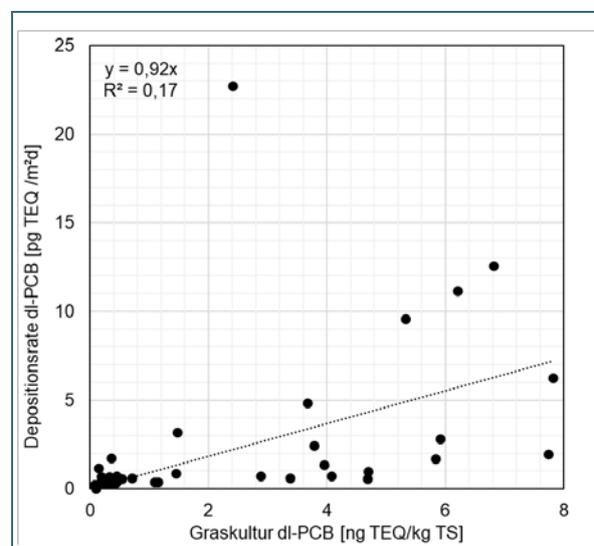


Abb. 64: Zusammenhang zwischen der dl-PCB Depositionsrates und deren Gehalten in den Graskulturen.

Die PCDD/F wurden im Rahmen des Projektes nur in Graskulturen und der Deposition ermittelt. Zwischen der Deposition und den Gehalten von PCDD/F in den Graskulturen besteht, auf Grundlage der verfügbaren Daten, keinerlei Zusammenhang (Abb. 65). Auf die Darstellung einer Regressionsgeraden in der Abbildung wurde deshalb verzichtet.

Aus dem Vergleich der unterschiedlichen Methoden lässt sich ableiten, dass zwischen Graskulturen und PUF-Passivsammlern für die Summenparameter der PCB (iPCB und dl-PCB) deutliche Zusammenhänge bestehen. Zwischen den Graskulturen und der Depositionsrate bestehen hingegen weniger deutliche Zusammenhänge. Graskulturen und PUF-Passivsammler verfügen anscheinend über ähnliche Sammelverhalten, die sich erheblich von den Depositionsmessungen unterscheiden.

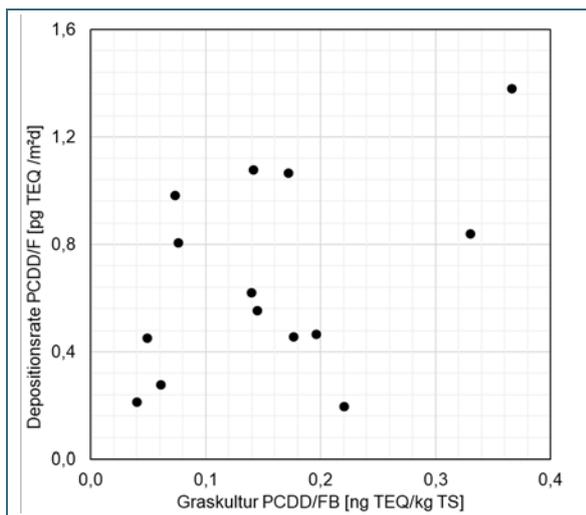


Abb. 65:
Zusammenhang zwischen der PCDD/F Depositionsrate und deren Gehalten in den Graskulturen.

Die Deposition ist besonders durch den Eintrag von groben Partikeln charakterisiert (aerodynamischer Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$), da diese größere Massen haben und schneller zu Boden sedimentieren als frei driftende kleine Partikel. Die Gasphase wird durch die Depositionssammler nur zu sehr geringen Anteilen erfasst. Anders verhalten sich die PUF-Passivsammler, die darauf ausgelegt sind, vor allem die Gasphase zu adsorbieren. Durch ihre Bauweise (Lufteinlass seitlich und rundum, durch Deckel von oben geschützt, siehe Abb. 30 auf Seite 65) dringen nur kleine Partikel bis zum PU-Schaum vor. Die Graskulturen sind durch ihr aufrechtes Wachstum direkt der Luftströmung ausgesetzt und „kämmen“ besonders die kleineren Partikel aus der Luft. Diese haften besser an den Pflanzenoberflächen als grobe Partikel (VISSER 1995). Außerdem adsorbieren auch PCB aus der Gasphase an den Pflanzen oder lösen sich in der Wachsschicht der Blätter. So ist die Größe der mit dem Luftstrom transportierten Partikel wohl der ausschlaggebende Unterschied zwischen den Ergebnissen aus Depositionsproben und Graskulturen beziehungsweise PUF-Passivsammlern.

3.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Aus der Anreicherung in Gras- und Grünkohlkulturen, den Depositionsraten und der Luftkonzentration wurde der quellspezifische Einfluss diffuser PCB- und PCDD/F-Emissionen untersucht. Dazu konnten regional intensive Messungen im Stadtgebiet Nürnberg durchgeführt werden. Der Fokus der Untersuchungen lag exemplarisch auf der Charakterisierung diffuser PCB-Emissionen aus einem 1969/70 errichteten Schulgebäude.

Im Stadtgebiet waren die Gehalte der PCB in allen betrachteten Umweltmedien im Vergleich zum ländlichen Hintergrund generell erhöht. Besonders in der unmittelbaren Umgebung des belasteten Gebäudes wurden teilweise ungewöhnlich hohe PCB-Gehalte nachgewiesen. Die PCDD/F zeigten in den Graskulturen nur geringfügig höhere Werte in der Stadt. Die Deposition war hingegen in der Stadt deutlich stärker mit PCDD/F belastet. Im Grünkohl wurden wider Erwarten im Hintergrund im Mittel sogar höhere PCDD/F-Belastungen gemessen.

Mit zunehmendem Abstand zum Gebäude gingen die PCB-Belastungen sukzessive zurück, um in rund 250 m Distanz den typischen städtischen Hintergrundwert zu erreichen. Parallel dazu wurde eine sukzessive Verschiebung der Kongeneranteile hin zu niedrigeren Chlorierungsgraden beobachtet, was auf den zunehmenden Abstand zur Emissionsquelle hinweist. Zudem konnten über die Kongenerverteilungen verschiedene Quelltypen identifiziert werden, dies wurde durch Berechnungen mit der Hauptkomponentenanalyse untermauert. Die PCB-Gehalte und Kongenerverteilungen in allen Umweltproben im Umkreis von mindestens 110 m belegen den beachtlichen Beitrag des Gebäudes zur PCB-Belastung der Umgebung. Daraus lässt sich ableiten, dass Gebäude mit PCB-haltigen Baumaterialien auch heute noch umweltrelevante PCB-Quellen darstellen.

Vor allem im Innenhof des Gebäudes waren erhöhte Einträge nachweisbar, die teilweise über den EU-Auslösewerten für Nahrungsmittel und über den LAI-Zielwerten lagen. Die Auslösewerte sind nicht toxikologisch abgeleitet. Diese Werte dienen vielmehr als Anregung zur Ursachenfindung von Quellen, die hier jedoch bekannt ist. Im weiteren städtischen Umfeld traten im Untersuchungszeitraum Einzeleignisse mit erhöhten PCB-Depositionsraten auf. Die Quelle dieser belasteten Stäube sind wahrscheinlich Bauarbeiten an Gebäuden. Es ist davon auszugehen, dass derzeit noch Gebäude mit unentdeckter PCB-Belastung existieren, bei deren Sanierung oder Abriss PCB-haltige Stäube frei werden können. Dementsprechend ist in Siedlungsgebieten mit Gebäudebestand aus den 1950er- bis 1970er-Jahren vor allem bei Bauarbeiten generell mit Einzelereignissen erhöhter PCB-Depositionen zu rechnen. Eine langfristige Überschreitung des LAI-Zielwertes für die Deposition von PCB und PCDD/F, des EU-Futtermittelhöchstgehaltes und des Nahrungsmittel-Auslösewertes ist hier aber nicht zu befürchten.

Die ermittelten PCB-Luftkonzentrationen im Nürnberger Stadtgebiet und im Umfeld der Schulgebäude stellen keine unmittelbare Gefahr für die menschliche Gesundheit und die Umwelt dar.

Die Ergebnisse aus dem vorliegenden Projekt erlauben den Vergleich der drei Methoden Bioindikation (Graskulturen), Passivsammler und Depositionsmessung. Die Gehalte der Indikator-PCB (iPCB) und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in den Graskulturen zeigen einen deutlichen linearen Zusammenhang mit denen der Luftkonzentrationen (Passivsammler). Es liegt also nahe, diese beiden Methoden anhand von Umrechnungsfaktoren mit relativ geringem Fehler ineinander zu überführen. Bei den Depositionsraten konnten hingegen für keine der betrachteten Stoffgruppen eindeutige lineare Zusammenhänge mit den Graskulturen festgestellt werden, da die Deposition maßgeblich über den partikelgebundenen Eintrag dominiert wird. Zur Beurteilung der PCB-Gehalte in der Luft ist die Eintragsform (partikelgebunden oder Gasphase) entscheidend. Die Graskulturen haben den Vorteil, zusätzlich Informationen über die PCB-Belastung der Vegetation zu geben.

4 Biomonitoring von Pflanzenschutzmitteln

4.1 Gegenstand und Ziele der Untersuchungen

Pflanzenschutzmittel (PSM) stehen häufig im Fokus öffentlicher Debatten. Ihre Wirkungen auf die menschliche Gesundheit und das Ökosystem werden immer wieder hinterfragt. Untersuchungen in unterschiedlichen Umweltmedien abseits der Anwendungsgebiete haben gezeigt, dass in Grund- und Oberflächengewässern (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2018c), in der Luft (UMWELTINSTITUT MÜNCHEN E.V. 2019) und in Pflanzen (MINISTERIUM FÜR LÄNDLICHE ENTWICKLUNG, UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT DES LANDES BRANDENBURG 2015) eine Vielzahl von PSM nachweisbar sind. Pflanzenschutzmittel können somit sowohl über das Wasser als auch über die Luft über weite Strecken verfrachtet werden.

Ausbreitung von PSM über die Luft

PSM können sich in der Gasphase, an Partikel gebunden oder in Wassertröpfchen in der Luft befinden. In die Luft gelangen die PSM dabei über drei maßgebliche Eintragspfade:

(1) Verfrachtung der Sprühtropfen mit dem Wind während der Anwendung; vor allem besonders kleine Tröpfchen ($< 30 \mu\text{m}$) können dabei relativ große Distanzen zurücklegen, bei Windgeschwindigkeiten von 5 m/s und einer Anwendungshöhe von 1 m beispielsweise mehrere 100 m. Einmal in die Luft gelangt, können diese Tröpfchen aber auch verdunsten, die PSM verdunsten dann entweder ebenfalls und liegen in der Gasphase vor, oder/und sie bleiben als kleine PSM-haltige Partikel zurück. Bei einer Partikelgröße von $1 \mu\text{m}$ kann dann beispielsweise eine Verfrachtung über viele km geschehen.

(2) Verdunstung der PSM von Boden- oder Pflanzenoberflächen nach deren Anwendung. In Abhängigkeit ihres Dampfdruckes befinden sich die PSM in der Atmosphäre dann entweder in der Gasphase oder heften sich an luftgetragene Partikel an. Durch diese sekundären Verdunstungsprozesse können ähnlich große Mengen PSM in die Atmosphäre gelangen wie bei der PSM-Anwendung selbst (ZIVAN et al. 2017). Untersuchungen zeigten, dass durch sekundäre Verdunstung zwischen 2,5 und 90 % der angewendeten PSM-Menge in die Atmosphäre entweichen (WOLTERS et al. 2003, CESSNA et al. 2005).

(3) Aufwirbelung von PSM-haltigen Stäuben von Ackerflächen; die kleinste Fraktion (Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$) dieser Staubpartikel kann über lange Zeiträume in der Luft verbleiben und somit weit verfrachtet werden. Dieser Eintragspfad spielt vor allem für sehr schwer flüchtige PSM wie z. B. Glyphosat eine Rolle (HOFMANN et al. 2019).

In unserer Untersuchung wird der luftgetragene Transport von PSM, anhand unterschiedlicher Verfrachtungsdistanzen, in zwei Kategorien eingeteilt: Abdrift und Ferntransport. Diese beiden Bezeichnungen werden im Zusammenhang mit Schadstoffverfrachtungen häufig angewendet, eine allgemeingültige Definition der Begriffe existiert aber nicht. Aus diesem Grund werden für die Interpretation der Daten im vorliegenden Bericht folgende Definitionen aufgestellt:

Die Abdrift führt üblicherweise zu relativ hohen Einträgen in der Umgebung der Anwendungsgebiete. Sie beinhaltet vor allem die direkte Verfrachtung von PSM während der Anwendung (vgl. oberer Abschnitt Eintragspfad (1)), Aufwirbelung von PSM-haltigen Stäuben (s. o. Eintragspfad (3)) sowie sekundäre Verdunstungsprozesse (s. o. Eintragspfad (2)) während einer Dauer von einigen Tagen bis wenige Wochen nach der PSM-Anwendung. Als Einflussbereich der Abdrift wird eine Entfernung $< 1 \text{ km}$ von den Anwendungsflächen definiert.

Die Bezeichnung Ferntransport wird im Folgenden für die luftgetragene PSM-Verfrachtung von $> 1 \text{ km}$ angewendet. Für den Ferntransport dürften vor allem sekundäre Verdunstungsprozesse (vgl. oberer Abschnitt Eintragspfad (2)) eine große Rolle spielen, jedoch auch die Verfrachtung von PSM-haltigen

Stäuben sowie Sprühtropfen bei entsprechenden Windverhältnissen. Die PSM-Einträge durch den Ferntransport sind meist gering und nehmen mit zunehmender Distanz zur Anwendungsfläche weiter ab. Die Umweltwirkungen solch geringer Belastungen sind bisher nicht bekannt.

Ob eine Substanz über weite Strecken über die Luft transportiert werden kann (Ferntransport), wird maßgeblich durch dessen Umweltstabilität bestimmt. Stoffe, die gegenüber UV-Strahlung und atmosphärischen Oxidationsprozessen sehr stabil sind, können prinzipiell besonders weit transportiert werden. Die Partikelphase spielt in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle: wenn PSM an Partikel gebunden sind, erhöht sich generell deren Umweltstabilität, was wiederum einen luftgetragenen Transport über besonders große Distanzen ermöglicht (SOCORRO et al. 2016).

Einige aktuell in der EU zugelassene PSM konnten in Feldstudien weit abseits der Anwendungsgebiete nachgewiesen werden, MAI (2012) hat beispielsweise u. a. geringe Mengen Pendimethalin und Terbuthylazin (jeweils circa 10 – 20 pg/m³) in der Luft über der zentralen Nordsee gemessen (rund 250 km Entfernung zum Festland). In weniger entlegenen Regionen sind wesentlich höhere Mengen PSM nachweisbar (CESSNA et al. 2005, DÉSSERT et al. 2018), beispielsweise wurden an einem landwirtschaftsfernen Standort in Brandenburg in der Luft mittlere Pendimethalin-Konzentrationen von 7,5 – 13 ng/m³ gemessen (Tab. 8 in MINISTERIUM FÜR LÄNDLICHE ENTWICKLUNG, UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT DES LANDES BRANDENBURG 2015). Da diese Luftkonzentrationen in einem Abstand von mehr als 1 km zu potenziellen PSM-Anwendungsgebieten gemessen wurden, ist diese PSM-Immission nicht über die Abdrift zu erklären. Luftkonzentrationen in Ackernähe waren in Brandenburg nochmals um rund das 10-Fache erhöht (Tab. 8 in MINISTERIUM FÜR LÄNDLICHE ENTWICKLUNG, UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT DES LANDES BRANDENBURG 2015).

Aus der Luft werden PSM über den Niederschlag wieder in die Umwelt eingetragen. Im Rahmen langjähriger Niederschlagsuntersuchungen des LfU (regelmäßige Beprobungen zwischen März und November) konnten im Regenwasser bayernweit in jeder Probe PSM nachgewiesen werden. Die PSM mit den häufigsten Nachweisen sind dabei Prosulfocarb und Terbuthylazin. Beide PSM haben mittlere Fundhäufigkeiten von über 70 % und mittlere Konzentrationen von 0,045 µg/l Terbuthylazin (Max: 0,8 µg/l) und 0,07 µg/l Prosulfocarb (Max: 3,0 µg/l). Auch an sehr entlegenen Standorten in Bayern wurden in allen Niederschlagsproben PSM nachgewiesen.

Umweltwirkungen von PSM

Erkenntnisse zur Umweltwirkung von PSM-Einträgen auf terrestrische Ökosysteme beschränken sich meist auf die unmittelbare Umgebung der Anwendungsflächen; der betrachtete Eintragspfad ist dabei die Abdrift – mit entsprechend hohen Einträgen. So wurde in verschiedenen Studien gezeigt, dass einerseits der Verzicht auf beziehungsweise die Minimierung von PSM zu Populationszunahmen von Insekten in Ackerrandstreifen führen kann (FRAMPTON & DORNE 2007) und andererseits, dass auch nicht-tödliche PSM-Dosierungen zahlreiche negative Effekte auf Honigbienen haben können (DESNEUX et al. 2007). Untersuchungen zu PSM-Wirkungen auf terrestrische Ökosysteme abseits des Einflussbereiches der Abdrift (Entfernung > 1 km zu Anwendungsgebieten), d. h. mit sehr geringen Immissionen, sind bisher nicht bekannt.

In Oberflächengewässer gelangen PSM über die Abschwemmung von behandelten Boden- und Pflanzenoberflächen sowie über die Luft (v. a. Abdrift). Zu den Umweltwirkungen von PSM auf aquatische Ökosysteme gibt es zahlreiche Studien. Ein großer Teil dieser Studien basiert auf Laboruntersuchungen mit dem Ziel, die Wirkung einzelner PSM auf bestimmte Zielorganismen (z. B. Daphnien) zu beschreiben. Zu diesem Zweck werden häufig verschieden hohe PSM-Konzentrationen dem Wasser zugesetzt und die Konzentration ermittelt, bei welcher beispielsweise 50 % der untersuchten Organismen sterben (letale Konzentration LC₅₀) oder bei der ein Effekt auf einen definierten biologischen Wirkmechanismus zu erkennen ist (Effekt Konzentration EC₅₀). Laboruntersuchungen mit PSM-

Konzentrationen von 1/10 der LC50 zeigten exemplarisch für das Insektizid Chlorpyrifos deutliche negative Effekte auf Zooplankton und Flohkrebse (VAN DEN BRINK et al. 1995). Die Ergebnisse solcher Labortests sind jedoch nur beschränkt auf die Umwelt übertragbar. Umfangreiche Felduntersuchungen haben gezeigt, dass auch in gering belasteten Fließgewässern (PSM-Konzentrationen zwischen 1/10.000 und 1/100 der EC₅₀ von *Daphnia magna*) die Artenvielfalt gegenüber unbelasteten Gewässern abnimmt (BEKETOV et al. 2013).

Innerhalb des landwirtschaftlichen Sektors birgt die luftgetragene Verfrachtung von PSM Konfliktpotential, denn ursprünglich unbehandelte Kulturen (z. B. aus ökologischer Landwirtschaft) können mit PSM verunreinigt werden (BIOLAND – BUNDESVERBAND 2019). Zwar müssen bestimmte Anwendungsbestimmungen und Abstandsregelungen eingehalten werden, in einzelnen Fällen kann jedoch sogar der Ferntransport zu Überschreitungen der Lebensmittelgrenzwerte bei pflanzlichen Anbauprodukten z. B. für Babynahrung führen (MINISTERIUM FÜR LÄNDLICHE ENTWICKLUNG, UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT DES LANDES BRANDENBURG 2015). Besonders prominent in diesem Zusammenhang sind vor allem die beiden PSM-Wirkstoffe Pendimethalin und Prosulfocarb, da sie bereits in relevanten Konzentrationen in unbehandelten Nahrungsmittelkulturen nachgewiesen wurden und sich nachweislich über große Distanzen ausbreiten können. Um dieser Problematik entgegenzuwirken, hat das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) 2016 neue Anwendungsbestimmungen für diese beiden PSM festgesetzt (BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT 2016).

Charakterisierung ausgewählter PSM

Die PSM-Wirkstoffe Pendimethalin, Prosulfocarb und Terbutylazin, sowie der relevante Metabolit (Abbauprodukt) Terbutylazin-desethyl standen im Fokus der hier dargestellten Untersuchungen. Im Folgenden werden die Stoffeigenschaften dieser drei Herbizide charakterisiert.

Pendimethalin wird vorwiegend im Herbst zur Bekämpfung von Gräsern und zweikeimblättrigen Unkräutern in Wintergerste, Winterweizen und Winterroggen in flüssiger Form ausgebracht. Pendimethalin ist als potenziell krebserregend, bioakkumulativ sowie als reproduktions- und entwicklungshemmend eingestuft (LEWIS et al. 2016). Der Dampfdruck beträgt 3,34 mPa bei 20° C, Pendimethalin wird somit als gering flüchtig eingestuft (LEWIS et al. 2016). Verglichen mit zahlreichen anderen PSM ist der Dampfdruck von Pendimethalin allerdings relativ hoch (z. B. Glyphosat: 0,0131 mPa bei 20° C), dies kann zu höherer Anreicherung des Wirkstoffs in der Atmosphäre führen. In der Luft liegt Pendimethalin maßgeblich in der Gasphase vor; im Mittel befinden sich nur rund 20 % des gesamten luftgetragenen Pendimethalin in der Partikelphase (MAI 2012).

Prosulfocarb wird beim Anbau von Kartoffeln, Zwiebeln und Wintergetreide zur Bekämpfung von Gräsern und zweikeimblättrigen Unkräutern in flüssiger Form eingesetzt. Der Anwendungszeitraum ist hauptsächlich im Frühjahr und Sommer (weniger häufig auch im Herbst). Daten zur Karzinogenität sind nicht verfügbar (LEWIS et al. 2016). Der Dampfdruck von Prosulfocarb beträgt 0,79 mPa bei 20° C (LEWIS et al. 2016), der Wirkstoff wird somit als gering flüchtig eingestuft. Daten zum Anteil der Partikel- oder Gasphasenverteilung in der Luft liegen uns nicht vor. Der relativ geringe Dampfdruck lässt jedoch vermuten, dass luftgetragenes Prosulfocarb zu höheren Anteilen als Pendimethalin in der Partikelphase vorliegt (> 20 % partikelgebunden).

Terbutylazin dient zur Bekämpfung von Schadhirsens, einjährigem Rispengras und zweikeimblättrigen Unkräutern in Maiskulturen und wird im Frühjahr in wässriger Lösung ausgebracht. Der Wirkstoff wird als sehr giftig für Wasserorganismen eingestuft. Der Dampfdruck von Terbutylazin beträgt 0,152 mPa (20° C) (LEWIS et al. 2016), der Wirkstoff wird somit ebenfalls als gering flüchtig eingestuft. In der Atmosphäre liegt Terbutylazin maßgeblich in der Partikelphase vor, durchschnittlich 70 % der Gesamtluftkonzentration waren bei 12° C an Partikel gebunden (MAI 2012).

Terbuthylazin-desethyl ist ein Metabolit von Terbuthylazin, weist ein Restwirkungspotenzial auf und wird deshalb als relevanter Metabolit eingestuft. Der Abbau von Terbuthylazin im Boden führt zur Bildung von maximal 25 % Terbuthylazin-desethyl, damit ist es der Hauptmetabolit von Terbuthylazin (LEWIS et al. 2016). Der Dampfdruck des Metaboliten beträgt 0,35 mPa (20° C) und ist somit gut doppelt so hoch wie beim eigentlichen Wirkstoff. Die ökotoxikologischen Wirkungen von Terbuthylazin-desethyl werden als moderat eingestuft (LEWIS et al. 2016).

Untersuchungsziele

Über die Umweltwirkung von PSM abseits der Anwendungsgebiete ist wenig bekannt. Aufgrund der aktuellen Vorfälle zu Grenzwertüberschreitungen, hinsichtlich PSM-Funden bei pflanzlichen Lebensmitteln aus ökologischem Anbau (Höchstgehalt 10 µg/kg je PSM-Wirkstoff in Säuglings- und Kleinkindernahrung: Diätverordnung vom 28. April 2005, mit Änderungen vom 5. Juli 2017), wurde die Wirkung des PSM-Eintrags auf die Umwelt eingehender untersucht. Dazu wurde in den Bioindikatoren Gras und Grünkohl vor allem nach Rückständen von Prosulfocarb und Pendimethalin gesucht.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte zum einen geklärt werden, inwiefern sich die unterschiedlichen Bioindikatorpflanzen für die Untersuchung des PSM-Eintrages eignen, zum anderen in welcher Größenordnung sich PSM in den Pflanzen, abhängig von ihrer Distanz zu den Anwendungsgebieten, anreichern. Zu diesem Zweck wurden Rückstellproben unterschiedlicher Standorte aus dem Immissionsökologischen Messnetz des LfU untersucht und zusätzlich Indikatorpflanzen am landwirtschaftsnahen Standort Eining exponiert. Ergänzend wurden Ergebnisse des langjährigen PSM-Monitoring in bayernweiten Regenwasserproben ausgewertet.

4.2 Methoden

4.2.1 Deposition: Niederschlagssammler

Das LfU führt seit 1987 (ehemals in der Landesanstalt für Wasserforschung) Untersuchungen des nassen Niederschlages auf PSM durch. Zwischen 2011 und 2017 wurden an sieben Messpunkten 118 PSM-Substanzen im Regenwasser analysiert. Seit 2018 wird an den gleichen Standorten ein verändertes PSM-Spektrum mit neuer Analysetechnik untersucht.

Für die Probensammlung werden elektrisch gekühlte Regensammler, die sowohl die nasse als auch die trockene Deposition sammeln, eingesetzt (Abb. 66). In den Regensammlern wird der über einen Zeitraum von vier Wochen gefallene Niederschlag in einer PE-Flasche bei 5° C gelagert. Die gefallene Regenmenge wird im 4-wöchigen Turnus über Wägung ermittelt. Für die PSM-Analytik wird den Sammlern von April bis November alle vier Wochen eine Mischprobe entnommen. Im LfU-internen Labor werden aus diesen Proben die PSM-Konzentrationen im Regenwasser bestimmt.

Die erhaltenen Daten zeigen, dass die PSM-Konzentrationen im Regenwasser unabhängig von den gefallenen Regenmengen sind (siehe Abb. 83 und Abb. 84 im Anhang). Daher erlaubt eine reine Betrachtung der PSM-Konzentrationen im Regenwasser noch keine Beurteilung der tatsächlichen PSM-Einträge in die Umwelt. Die Regenmengen sind somit bedeutsam für die Höhe der PSM-Einträge, denn je mehr Regen fällt, desto mehr PSM werden in die Umwelt eingetragen. Zur Beurteilung des tatsächlichen Eintrages der PSM wurden deshalb die im Labor ermittelten PSM-Konzentrationen mit den zugehörigen Niederschlagsmengen in Depositionsraten umgerechnet (Depositionsrate (ng/m²d) = Konzentration im Regen (ng/L) x tägliche Regenmenge (L/m²d)). Durch diesen Schritt erhält man regenmengenunabhängige PSM-Einträge pro Fläche und Zeit und kann diese mit anderen Messungen vergleichen.



Abb. 66:
Gekühlter Nieder-
schlagssammler mit
PE-Sammelflasche.

4.2.2 Bioindikatorpflanzen: Graskulturen und Grünkohl

Die Methoden des Biomonitorings dienen zur Beurteilung der Anreicherung und Wirkung von Schadstoffen in lebenden Organismen. In der vorliegenden Untersuchung wurden vorbereitete standardisierte Bioindikatorpflanzen (Graskulturen und Grünkohl) an ausgesuchten Standorten ausgebracht und für einen definierten Zeitraum exponiert. Das aktive Monitoring mit standardisierten Indikatorpflanzen bietet den Vorteil, dass atmosphärisch induzierte Schadstoffwirkungen und deren Akkumulation zwischen verschiedenen Standorten miteinander vergleichbar sind. Detailliertere Beschreibungen zur Methodik des Biomonitorings sind in Abschnitt 3.2.3 auf Seite 67 ff. dargestellt.

Graskulturen

Für die Beurteilung der Akkumulation von PSM in Pflanzen dienten Rückstellproben großer Graskulturen aus dem immissionsökologischen Dauerbeobachtungsmessnetz (Zeitraum 2011 bis 2016).

Als standardisierter aktiver pflanzlicher Bioindikator wurde das Welsche Weidelgras der Sorte Lema (*Lolium multiflorum* Lam. ssp. *italicum*) verwendet. Die Expositionszeit der Graskulturen betrug jeweils vier Wochen. Im Verlauf eines Untersuchungsjahres wurden 5 aufeinanderfolgende Expositionen zwischen Mai und September durchgeführt. Zur Beurteilung der Schadstoffbelastung der Gräser wurde ausschließlich der Zuwachs über die vierwöchige Expositionszeit beprobt.

Grünkohl

Zur Beurteilung der Akkumulation von PSM in Nahrungsmittelpflanzen wurde auf Rückstellproben von Grünkohl aus dem immissionsökologischen Dauerbeobachtungsmessnetz (Zeitraum 2011 bis 2016) zurückgegriffen. Die Exposition der standardisierten Grünkohlpflanzen wurde einmal jährlich über einen Zeitraum von 8 Wochen von Oktober bis November durchgeführt. Die Blätter des Grünkohls sind

stark gekräuselt und weisen eine große Oberfläche für die Anreicherungen von luftgetragenen Schadstoffen auf. Die starke Kräuselung begünstigt zudem die Ablagerung von Staub und damit von Schadstoffen, die partikelgebunden mit der Luft transportiert werden. Grünkohl ist relativ unempfindlich gegen Frost und wurde daher im Herbst eingesetzt. Bei der Probenahme wurden größtenteils Blätter ausgewählt, welche maßgeblich im Laufe der Expositionszeit ihr größtes Wachstum hatten.

4.2.3 Ermittelte PSM-Anwendungen in Eining

Zur Unterscheidung ob die PSM-Einträge am landwirtschaftsnahen Standort Eining aus dem Ferntransport oder der Abdrift stammen, wurden für die Jahre 2014 bis 2016 die tatsächlichen PSM-Anwendungen auf allen Flurstücken im Umkreis von 300 m um den Standort ermittelt. Die Wahl des Radius von 300 m basiert sowohl auf Überlegungen zur Verhältnismäßigkeit des Aufwandes der Ermittlungen als auch auf den Ergebnissen einer bundesweiten Studie zur direkten Abdrift während der PSM-Anwendung im Ackerbau (Tabellen 9 und 10 in BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT BERLIN-DAHLEM 1995). Aus der Extrapolation dieser Studienergebnisse (siehe Abb. 85 im Anhang) wurde gefolgert, dass ab einer Distanz von 300 m zum Anwendungsort weniger als 0,01 % der ursprünglichen Anwendungsmenge eingetragen werden.

Die Abfrage der tatsächlichen Anwendungen bei den bewirtschaftenden Landwirten erfolgte mit Unterstützung der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft. Das Ergebnis dieser Erhebung lieferte 12 umliegende Flurstücke, auf denen im Zeitraum 2014 bis 2016 tatsächlich PSM angewendet wurden, u. a. die Wirkstoffe Pendimethalin und Terbuthylazin. Prosulfocarb wurde nicht angewendet.

4.2.4 Analytik

Die Analytik der Regenwasserproben auf PSM wurde im Labor des LfU durchgeführt. Die Liste der analysierten Wirkstoffe wurde im Verlauf der Jahre immer wieder leicht abgeändert und durch weitere PSM ergänzt. Im Jahr 2011 wurde die PSM-Liste wesentlich erweitert und die analytischen Bestimmungsgrenzen einzelner PSM wurden gesenkt. Im Zeitraum 2011 bis 2017 wurde eine relativ konsistente Anzahl PSM (rund 120 Wirkstoffe und Metaboliten), bei gleichbleibender Analysenmethode, untersucht. Seit 2018 wird eine neue Analysenmethode verwendet, mit einem veränderten PSM-Untersuchungsspektrum und teilweise neuen Bestimmungsgrenzen. Auf Grund der konsistenten Analysen zwischen 2011 und 2017 werden im Folgenden die PSM im Regenwasser nur für diesen Zeitraum betrachtet.

Die Analytik der Regenwasserproben im Zeitraum 2011 bis 2017 wurde folgendermaßen durchgeführt: 50 ml der Regenwasserprobe wurde nach einer Festphasenextraktion mittels Flüssigchromatographie, gekoppelt an ein Tandem-Massenspektrometer (LC-MS), analysiert. Die Bestimmungsgrenze lag für die meisten Wirkstoffe bei 2 ng/l.

Die Analytik der Bioindikatorpflanzen wurde an unterschiedliche kommerzielle Labore vergeben. Die Labore wiesen alle eine Akkreditierung nach DIN EN ISO 17025 auf und führten die Analysen nach der Technischen Regel BVL L 00.00-115 durch: Multimethode zur Bestimmung von Pestizidrückständen in pflanzlichen Lebensmitteln mittels GC-MS und/oder LC-MS/MS nach Acetonitril-Extraktion/Verteilung und Reinigung mit dispersiver SPE (QuEChERS).

Die meisten Proben vom landwirtschaftsnahen Standort Eining wurden auf ein in der Lebensmittelanalytik übliches umfangreiches Wirkstoffspektrum untersucht (rund 500 PSM-Wirkstoffe und Metaboliten). Die Bestimmungsgrenze für dieses breite Stoffspektrum betrug, auf das Frischgewicht (FG) bezogen, 10 µg/kg. Für den landwirtschaftsfernen Standort Weibersbrunn wurde zu Gunsten einer verbesserten Bestimmungsgrenze (1 µg/kg FG) ein wesentlich geringeres Wirkstoffspektrum untersucht (Tab. 20). Die Wahl dieser Wirkstoffe wurde anhand der prominentesten PSM in den Niederschlags-

untersuchungen am Standort Weibersbrunn getroffen. Die PSM der verringerten Wirkstoffliste (Tab. 20) sind in der oben genannten umfangreichen Wirkstoffliste allesamt enthalten.

In Indikatorpflanzen untersuchte PSM	
Boscalid	Carbendazim
Chlortoluron	Chlorotoluron-desethyl
Difenoconazol	Dimethomorph
Dimethenamid	Epoxiconazol
Ethofumesat	Isoproturon
Metamitron	Metazachlor
Metolachlor	Pendimethalin
Propamocarb	Propiconazol
Prosulfocarb	Spiroxamin
Tebuconazol	Terbutylazin
Terbutylazin-desethyl	

Tab. 20:
In Indikatorpflanzen untersuchte PSM
am Standort Weibersbrunn. Bestim-
mungsgrenze 1 µg/kg.

4.3 Messstandorte

An fünf Standorten der in Bayern errichteten immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen werden, neben den Schadstoffeinträgen in Indikatorpflanzen, seit 2009 auch die Depositionen von PSM untersucht. Von diesen fünf Standorten wurden Rückstellproben der Indikatorpflanzen auf PSM untersucht. Vom landwirtschaftsnahen Standort Eining und vom landwirtschaftsfernen Standort Weibersbrunn wurde eine größere Anzahl an Rückstellproben aus unterschiedlichen Jahren untersucht, mit dem Ziel belastbare Ergebnisse zu den PSM-Anreicherungen in den Pflanzen zu erhalten. Abb. 67 zeigt die Lage der Standorte in Bayern.



Abb. 67: Lage der Standorte der PSM-Untersuchungen in Bioindikatorpflanzen und Niederschlag. Der Hauptfokus der Untersuchungen lag auf den beiden Standorten Eining und Weibersbrunn.

4.3.1 Landwirtschaftsfern: Weibersbrunn

Der Standort Weibersbrunn befindet sich im Spessart, Nord-Ost Bayern (Gauß-Krüger Koordinaten: R 3532270 H 5529817). Die Messstelle liegt im Weibersgrund, einem Tal innerhalb eines ausgedehnten Waldgebietes. Im Umkreis von 3 km um die Messstelle finden sich rund 95 % Waldflächen (siehe Abb. 68 und Abb. 69). Der Rest sind Forstwege und kleine Grünlandabschnitte. Erst ab einer Distanz von über 3 km schließen im Südosten eine Ortschaft und Ackerflächen an. Anwendungen der drei ausgewählten Herbizide sind in einem Umkreis von mindestens 3 km somit nicht zu erwarten. Im örtlich gesammelten Niederschlagswasser wurden in der Vergangenheit jedoch immer PSM nachgewiesen. Es wurden Maximalwerte von 126 ng/L Prosulfocarb, 100 ng/L Pendimethalin und 100 ng/L Terbutylazin gemessen.



Abb. 68: Luftbild des Messstandortes Weibersbrunn. Schwarze Kreise markieren jeweils die Umkreise von 1, 3 und 5 km. Blaue Flächen sind Wasserschutzgebiete.



Abb. 69: Anteile der tatsächlichen Landnutzungen in verschiedenen Umkreisen um den Standort Weibersbrunn.

4.3.2 Landwirtschaftsnah: Eining

Der Standort Eining befindet sich in einer intensiv genutzten Agrarlandschaft (Gauß-Krüger Koordinaten: R 4484073 H 5413424), mit vornehmlich Getreideanbau (Mais, Gerste & Weizen). Im Umkreis von mindestens 5 km dominieren Ackerflächen die Landnutzung (Abb. 70 und Abb. 71). Auch in unmittelbarer Umgebung des Messpunktes (Umkreis 300 m) befinden sich einige Ackerflächen. Die regelmäßige Anwendung von PSM, u. a. auch die Herbizide Pedimethalin und Terbuthylazin, wurde für den Standort dokumentiert (siehe Abschnitt 4.2.3). In örtlich gesammelten Regenwasserproben wurden in der Vergangenheit regelmäßig PSM nachgewiesen: es wurden Maximalwerte von 500 ng/L Prosulfocarb, 317 ng/L Pendimethalin und 827 ng/L Terbuthylazin gemessen.

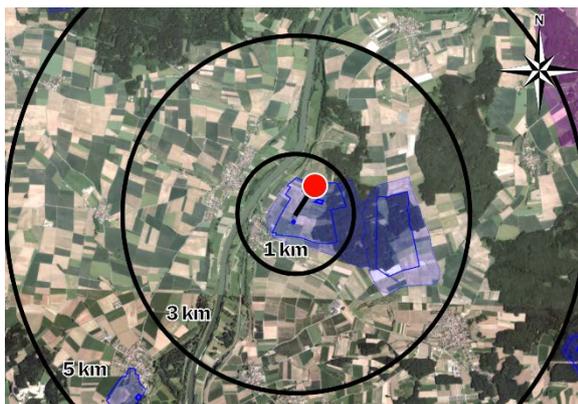


Abb. 70: Luftbild des Messstandortes Eining. Schwarze Kreise markieren jeweils die Umkreise von 1, 3 und 5 km. Blaue Flächen sind Wasserschutzgebiete.

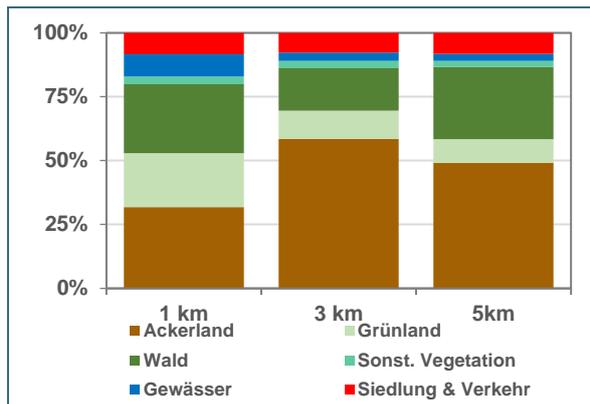


Abb. 71: Anteile der tatsächlichen Landnutzungen in verschiedenen Umkreisen um den Standort Eining.

4.4 Untersuchungsergebnisse

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse zur PSM-Deposition im Niederschlagswasser und zur PSM-Anreicherung in Indikatorpflanzen dargestellt. Herausgegriffen werden dabei der landwirtschaftsnaher Standort Eining und der landwirtschaftsferne Standort Weibersbrunn mit der Anwendung der drei Herbizide Pendimethalin, Prosulfocarb und Terbuthylazin, sowie dem Metaboliten Terbuthylazin-desethyl. Für die Bewertung der PSM-Depositionsraten (Depositionsrate = Stoffkonzentration x Regenmenge) werden Konzentrationen unter der analytischen Bestimmungsgrenze auf Null ge-

setzt, also kein Eintrag berechnet. Dies gründet auf der Annahme, dass außerhalb der Anwendungszeiten bestimmter PSM keine Emissionsquellen für diese vorhanden sind, im Niederschlag sollten die entsprechenden Wirkstoffe somit nicht mehr vorhanden sein.

4.4.1 Deposition von PSM

Die PSM-Depositionsraten sind an den beiden Standorten Eining und Weibersbrunn deutlich verschieden. Wie zu erwarten war, weist der landwirtschaftsnahe Standort wesentlich höhere Depositionsraten auf als der landwirtschaftsferne (siehe Abb. 72 bis Abb. 75).

Fundhäufigkeiten und Depositionsraten

Von den drei betrachteten Herbiziden zeigt Terbuthylazin beziehungsweise dessen Metabolit an beiden Standorten die höchsten Depositionsraten (langjähriges arithmetisches Mittel 2011 bis 2017, Abb. 72 x-Achse). Auffällig ist, dass am Standort Weibersbrunn der Metabolit generell etwas höhere Depositionsraten aufweist als der Wirkstoff Terbuthylazin selbst. In Eining dominiert Terbuthylazin hingegen deutlich den Eintrag, es zeigt im Mittel gut doppelt so hohe Depositionsraten wie sein Metabolit.

Der Abbau eines PSM-Wirkstoffes zu seinen Metaboliten nimmt Zeit in Anspruch. Je mehr Zeit der Transport eines Wirkstoffes von der Quellregion zum Depositionsort benötigt, desto höher sollte also der Anteil der Metaboliten in der Depositionsprobe sein. Durch den Vergleich des Verhältnisses von Terbuthylazin zu Terbuthylazin-desethyl an den beiden Standorten, lässt sich somit folgern, dass das Quellgebiet für Terbuthylazin in relativ großer Entfernung zum Standort Weibersbrunn liegen muss. Dieses Ergebnis passt gut zur abgeschiedenen Lage des Standorts: keine potenziellen Anwendungsflächen im Umkreis von 3 km (siehe Abschnitt 4.3.1). Entsprechend ist das Quellgebiet für Terbuthylazin in Eining offensichtlich relativ nahe an der Messstelle gelegen.

Prosulfocarb fällt an beiden Standorten durch ähnlich hohe Fundhäufigkeiten auf, so befand es sich im langjährigen Mittel in Eining in gut 86 % der Proben und in Weibersbrunn in gut 71 % der Proben (Abb. 72 y-Achse). Die mittleren Depositionsraten von Prosulfocarb sind in Eining jedoch gut dreifach höher als in Weibersbrunn (39 zu 131 ng/m²d).

Pendimethalin ist im Niederschlag wesentlich weniger auffällig als Prosulfocarb und Terbuthylazin. Es zeigt an beiden Standorten ähnlich moderate Fundhäufigkeiten (31 und 34 %), hat aber gut doppelt so hohe mittlere Depositionsraten in Eining (27 zu 12 ng/m²d; Abb. 72).

Die gemeinsame Betrachtung der Fundhäufigkeiten und der mittleren Depositionsraten der drei Herbizide zeigt deutlich ein Charakteristikum der beiden Standorte: die Fundhäufigkeiten einzelner PSM unterscheiden sich zwischen Weibersbrunn und Eining nicht so stark wie die Depositionsraten dieser PSM. Mit anderen Worten, es finden sich sowohl am landwirtschaftsfernen als auch am landwirtschaftsnahen Standort vergleichbar häufig PSM im Niederschlag, diese sind landwirtschaftsfern aber deutlich geringer konzentriert.

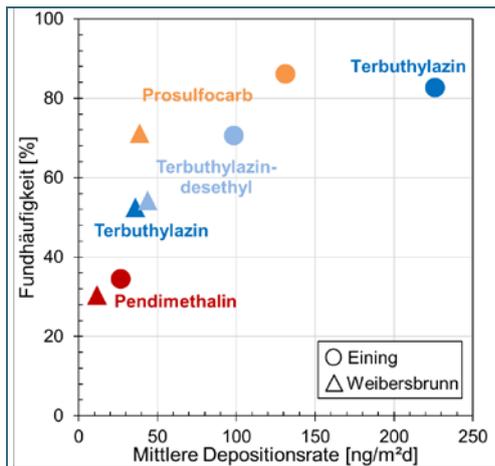


Abb. 72: Mittlere Fundhäufigkeiten und Depositionsraten dreier Herbizide und eines Metaboliten über den Zeitraum 2011 bis 2017 für die Standorte Eining und Weibersbrunn.

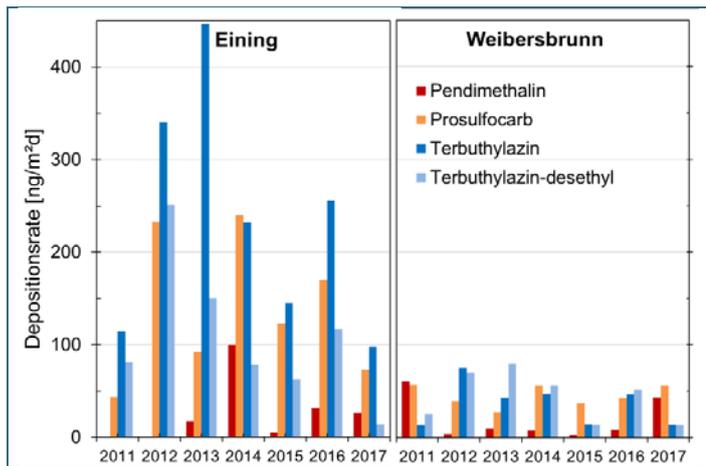


Abb. 73: Jahresmittelwerte der Depositionsraten dreier Herbizide und eines Metaboliten für die Jahre 2011 bis 2017 an den Standorten Eining und Weibersbrunn.

Zur Abschätzung der zeitlichen Entwicklungen der PSM-Depositionen von 2011 bis 2017, sind in Abb. 73 die Jahresmittelwerte der drei Herbizide und des Metaboliten für beide Standorte dargestellt. Bei Vergleich der Jahresmittelwerte einzelner PSM fallen an beiden Standorten teilweise große Unterschiede zwischen den Jahren auf (Abb. 73). Diese Unterschiede resultieren wahrscheinlich teilweise aus unterschiedlichen Witterungsbedingungen sowie variierenden PSM-Anwendungen zwischen den Jahren. Auf Grund dieser starken Schwankungen kann über den betrachteten Zeitraum keine belastbare Aussage zu Trends in den Zeitreihen gemacht werden. In den Zeitreihen sind weder deutliche Zu- noch Abnahmen der Depositionsraten seit 2011 ersichtlich.

Jahresgänge

Die PSM-Anwendungszeiten stimmen grundsätzlich mit den Jahresgängen der atmosphärischen PSM-Deposition überein (siehe Ergebnisse weiter unten und CESSNA et al. 2005), somit lässt sich aus den Jahresgängen der Depositionsraten auf die Anwendungszeiten schließen.

Zum Vergleich der Jahresgänge wurden die Mediane der monatlichen PSM-Depositionsraten von 2011 bis 2017 berechnet (Abb. 74 und Abb. 75). Als Mittelwert wurde der Median gewählt, da dieser unempfindlich gegenüber Ausreißern ist. Somit stellen diese mittleren Jahresgänge die typischen Verläufe der PSM-Einträge an den beiden Standorten dar. Die Jahresgänge von Pendimethalin und Terbuthylazin waren an beiden Standorten ähnlich. Terbuthylazin und sein Metabolit zeigten die größten Depositionsraten im Mai und im Juni. Terbuthylazin war in Eining im Mai rund 7-fach höher als in Weibersbrunn. Die mittlere Deposition von Terbuthylazin-desethyl war in Eining geringer als die des Wirkstoffes selbst, in Weibersbrunn dominierte hingegen der Metabolit. Pendimethalin wurde an beiden Standorten jeweils im Frühjahr und im Herbst eingetragen, mit dominierenden Einträgen im Herbst. Erstaunlich ist, dass die Pendimethalin-Depositionsraten im Frühjahr in Weibersbrunn, trotz der großen Entfernung zu Anwendungsflächen, etwas höher waren als in Eining (siehe Abb. 74 und Abb. 75: Mediane für März und April in Eining je 0,0 und 6,7 ng/m²d; Mediane für März und April in Weibersbrunn je 9,7 und 7,3 ng/m²d). Die Jahresgänge von Prosulfocarb zeigten hingegen sehr deutliche Unterschiede zwischen den beiden Standorten. In Eining wurde Prosulfocarb maßgeblich im Frühjahr eingetragen, mit nur sehr geringen Depositionen im Herbst. In Weibersbrunn fand der stärkste Eintrag hingegen im November statt, mit gut 6-fach höheren Einträgen als in Eining (190 zu 30 ng/m²d).

Die unterschiedlichen Jahresgänge der Pendimethalin- und Prosulfocarb-Depositionen zeigen, dass die PSM-Einträge an den beiden Standorten durch unterschiedliche Anwendungszeiten dieser beiden Wirkstoffe geprägt sind. Dies spricht dafür, dass beide Standorte durch unterschiedliche Anwendungsgebiete beeinflusst werden und sich gegenseitig höchstes in sehr geringem Maße beeinflussen. Den stärksten Einfluss auf die PSM-Depositionen eines Standortes hat somit wahrscheinlich das am nächsten gelegenen Anwendungsgebiet dieser PSM. Bei einer Distanz von rund 200 km Luftlinie zwischen den beiden Standorten, kann davon ausgegangen werden, dass sich die jeweils dominierenden Anwendungsgebiete maximal in eine Distanz von ebenfalls 200 km befinden.

Daraus kann abgeleitet werden, dass der sehr weitreichende Ferntransport, wie beispielsweise über der Nordsee dokumentiert (MAI 2012), nur einen sehr geringen Einfluss auf die PSM-Depositionsraten in besiedelten Regionen hat.

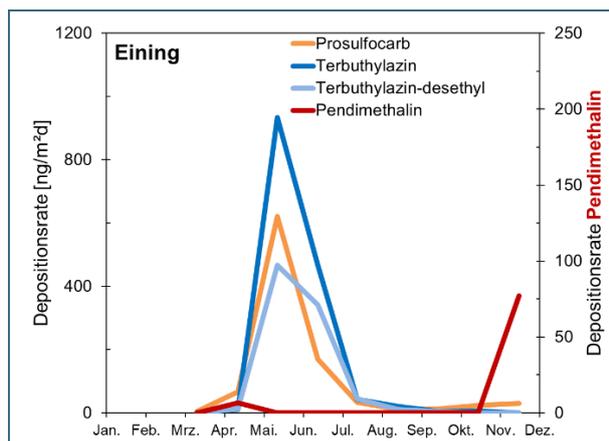


Abb. 74: Mittlere Jahresgänge der drei Herbizide und des Metaboliten am Standort Eining. Dargestellt sind die Mediane aus den Jahren 2011 bis 2017.

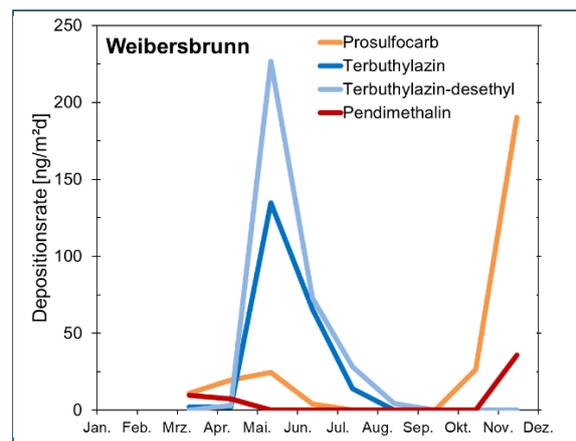


Abb. 75: Mittlere Jahresgänge der drei Herbizide und des Metaboliten am Standort Weibersbrunn. Dargestellt sind die Mediane aus den Jahren 2011 bis 2017.

4.4.2 Anreicherung von PSM in Bioindikatorpflanzen

Im Folgenden werden die Untersuchungen an Bioindikatorpflanzen in Eining (landwirtschaftsnah) und Weibersbrunn (landwirtschaftsfern) dargestellt und mit den Depositionsraten und, wo möglich, mit den tatsächlichen PSM-Anwendungen verglichen.

Eining

Es wurden acht Proben von Bioindikatorpflanzen (fünf Graskulturen und drei Grünkohlproben) aus den Jahren 2014 bis 2016 auf PSM untersucht (Tab. 21). Dabei wurde ein sehr breites Spektrum an PSM-Wirkstoffen (etwa 500 Wirkstoffe) mit einer Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg FG (Frischgewicht) analysiert. In fünf der acht Proben wurden PSM nachgewiesen: Pendimethalin in allen Pflanzen mit Expositionszeiten im Oktober und November und Terbutylazin in allen Pflanzen mit Expositionszeiten im Mai. Ins Auge fällt insbesondere der Pendimethalingehalt von 250 µg/kg FG im Grünkohl aus dem Jahr 2015. Dies entspricht 50 % des zulässigen EU-Höchstmengegehaltes (500 µg/kg FG) für Pendimethalin in oder auf Blattkohlen als Lebensmittel (Verordnung (EU) 2018/687 vom 4. Mai 2018 zur Änderung der Anhänge II und III der Verordnung (EG) Nr. 396/2005). Die Ursache für diesen hohen Pendimethalingehalt ist wahrscheinlich die Anwendung auf einem rund 35 m westlich gelegenen Acker während der Grünkohlexposition. Zwei Anwendungen von Pendimethalin im Oktober 2016 auf rund 150 und 250 m entfernten Ackerflächen führten zu Gehalten von 82 µg/kg FG in den Grünkohlproben.

Tab. 21: PSM-Analysenergebnisse der Bioindikatorpflanzen in Eining 2014 bis 2016.

Zeitraum	Bioindikator	Pendimethalin (µg/kg)	Terbuthylazin (µg/kg)	Prosulfocarb (µg/kg)
Mai 2014	Gras	-	< 10	-
Juli 2014	Gras	-	-	-
Okt. - Nov. 2015	Kohl	250	-	-
Mai 2016	Gras	-	12	-
September 2016	Kohl	-	-	-
September 2016	Gras	-	-	-
Oktober 2016	Gras	< 10	-	-
Okt. - Nov. 2016	Kohl	82	-	-

Eine Übersicht über die Anreicherungen von Pendimethalin und Terbuthylazin in den Indikatorpflanzen, die lokalen Depositionsraten mit dem Niederschlag und die Anwendungen der beiden PSM im Umkreis von 300 m um den Messstandort Eining sind in Abb. 76 dargestellt.

Beim Vergleich der PSM-Anwendungen (rote und blaue Pfeile im oberen Teil der Abbildung) mit den Depositionsraten (rote und blaue Säulen) wird eine gute Übereinstimmung deutlich. Die höchsten Depositionsraten wurden in den Zeiträumen mit lokaler Anwendung der PSM gemessen. Dies ist vor allem für Terbuthylazin in Abb. 76 sehr gut ersichtlich. Pendimethalin zeigt ebenso diesen Effekt, jedoch tritt dieser in der Abbildung teilweise etwas zeitlich versetzt auf. Der Grund hierfür liegt bei der unterschiedlichen Zuordnung der Depositionsproben und der PSM-Anwendungen auf der Zeitachse. Die Depositionsprobe „November 2016“ wurde beispielsweise vom 18. Oktober bis 15. November gesammelt, die beiden Anwendungen von Pendimethalin fanden am 20. Oktober statt und wurden noch dem Monat Oktober zugeordnet. Da nicht alle PSM-Anwendungen mit ihrem genauen Datum von den Landwirten dokumentiert wurden, ist für die Darstellung in der Abbildung generell darauf verzichtet worden, die Zeitpunkte exakt aufeinander abzustimmen.

Überraschend ist die geringe Pendimethalin-Depositionsrate von nur 10 ng/m²d im November 2015, obwohl in diesem Zeitraum vier Anwendungen dokumentiert wurden und der Grünkohl höhere Pendimethalingehalte aufwies. Die Kombination aus dem niedrigen Depositionswert und den hohen Gehalten im Grünkohl, ist wahrscheinlich auf den geringen Regen in diesem Zeitraum zurückzuführen, so fiel während der Sammelperiode nur rund 10 % der üblichen Regenmenge. Der Eintrag in den Grünkohl fand wahrscheinlich durch die horizontale Verfrachtung von Sprühtropfen oder Staubpartikel statt. Bei solch horizontalen Eintragspfaden zeigen Pflanzen eine wesentlich höhere Sammeleffizienz als Depositionssammler. Zudem wurde durch den fehlenden Regen das Pendimethalin nicht von den Blattoberflächen abgewaschen und verbleibt somit auf dem Grünkohl.

Die Anreicherung von Pendimethalin und Terbuthylazin in Graskulturen stimmt ebenfalls sehr gut mit den PSM-Anwendungen überein. So wurde in den beiden Graskulturen mit Expositionszeiten im Mai 2014 und Mai 2016 Terbuthylazin nachgewiesen, für das in diesen Zeiträumen mehrere Anwendungen im Umkreis von 300 m dokumentiert wurden. Neben den Mai-Gräsern wurde zusätzlich eine Graskultur von Juli 2014 analysiert, diese zeigte keine nachweisbaren PSM-Gehalte. Für diesen Zeitraum wurde auch keine Anwendung von PSM dokumentiert. Auf Grundlage dieser Ergebnisse lassen sich die PSM-Anreicherungen in den Indikatorpflanzen am Standort Eining auf die PSM-Abdrift aus einem Umkreis von 300 m zurückführen.

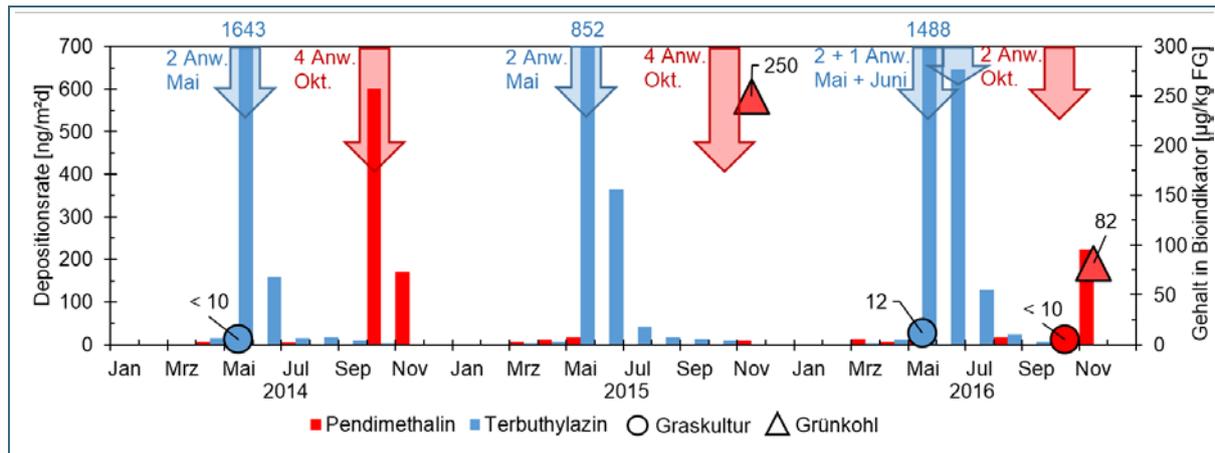


Abb. 76: Depositionsraten (Säulen), Gehalte in Bioindikatorpflanzen (Kreise und Dreiecke) und Anzahl der Anwendungen (Pfeile) von Pendimethalin und Terbutylazin am Standort Eining zwischen 2014 und 2016. Blaue Zahlen außerhalb der Abbildung geben die Maximalwerte der Depositionsraten für Terbutylazin an.

Zur Klärung ob die Anreicherung von PSM in Grünkohl und Graskulturen im gleichen Maße stattfindet, wurden im Jahr 2016 beide Pflanzenarten gleichzeitig nebeneinander exponiert, einmal vier Wochen im September und ein zweites Mal im Oktober, wobei der Grünkohl darüber hinaus auch noch im November exponiert blieb.

Im September 2016 konnten in beiden Bioindikatoren keine nachweisbaren PSM-Gehalte festgestellt werden (Tab. 21). Im Oktober 2016 zeigte die Graskultur eine Anreicherung von Pendimethalin in Spuren ($< 10 \mu\text{g/kg FG}$), während der Grünkohl wesentlich mehr Pendimethalin ($82 \mu\text{g/kg FG}$) enthielt. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die Anwendungszeitpunkte von Pendimethalin zurückzuführen, welche erst kurz nach der Ernte der Graskulturen stattfanden, der Grünkohl jedoch weitere vier Wochen exponiert wurde.

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass beide Bioindikatoren für die Untersuchung der Akkumulation von PSM tauglich sind. Es kann allerdings keine klare Aussage getroffen werden, ob sich eine der beiden Pflanzenarten besser für diese Art von Untersuchungen eignet. Es ist aber wahrscheinlich, dass Grünkohl, auf Grund seiner Blattform und der ausgeprägten Wachsschicht auf den Blattoberflächen ein höheres Potenzial zur Anreicherung von PSM hat, durch seine Wachstumsphase im Herbst jedoch auf diese Jahreszeit beschränkt ist.

Weibersbrunn

Aus den Untersuchungen am Standort Eining geht hervor, dass die Abdrift während der PSM-Anwendung als Quelle für deren Anreicherung in Pflanzen gesehen werden kann. Zur Klärung der Frage, ob eine Anreicherung von PSM in Pflanzen auch jenseits der Reichweite der Abdrift geschieht, wurden Rückstellproben von Graskulturen und Grünkohl (2011 bis 2016) vom Standort Weibersbrunn auf eine Auswahl von PSM beziehungsweise Metaboliten untersucht (Tab. 20). In Weibersbrunn befinden sich im Umkreis von 3 km keinerlei Ackerflächen (Abb. 69) und es wird davon ausgegangen, dass in diesem Gebiet keinerlei Anwendungen der betrachteten PSM stattfanden.

Tab. 22: PSM-Analysenergebnisse in Bioindikatorpflanzen in Weibersbrunn 2011 bis 2016.

Zeitraum	Bioindikator	Pendimethalin (µg/kg)	Terbuthylazin (µg/kg)	Terbuthylazin-desethyl (µg/kg)	Prosulfocarb (µg/kg)
Mai 2011	Gras	-	-	1,2	-
Juni 2011	Gras	-	-	-	-
Okt. - Nov. 2011	Kohl	5,7	-	-	-
Mai 2012	Gras	-	1,3	2,2	-
Juni 2012	Gras	-	-	< 1	-
Juni 2013	Gras	-	-	1,9	-
Okt. - Nov. 2013	Kohl	1,3	-	-	-
Juni 2014	Gras	-	-	< 1	-
Juni 2015	Gras	-	-	1,2	-
Mai 2016	Gras	-	-	< 1	-
Juni 2016	Gras	-	-	1,6	-
Okt. - Nov. 2016	Kohl	2,6	-	-	-

Von den zwölf untersuchten Rückstellproben wurden in elf Proben PSM beziehungsweise ein Metabolit nachgewiesen (Tab. 22). In den Graskulturen mit den Expositionszeiträumen Mai und Juni wurde in acht von neun Proben geringe Mengen des Metaboliten Terbuthylazin-desethyl nachgewiesen und in einer Probe auch der Wirkstoff Terbuthylazin selbst. In allen drei untersuchten Grünkohlproben wurden geringe Mengen Pendimethalin gefunden.

In Abb. 77 sind die nachgewiesenen Gehalte von Pendimethalin, Terbuthylazin und Terbuthylazin-desethyl in den Bioindikatorpflanzen sowie die Depositionsraten von Pendimethalin und Terbuthylazin-desethyl im Zeitraum von 2011 bis 2016 aufgetragen. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Nachweise von Terbuthylazin-desethyl in den Graskulturen von Mai und Juni mit dessen höchsten Depositionsraten einhergehen und, dass die Nachweise von Pendimethalin in den Grünkohlproben ebenfalls mit dessen höchsten Depositionsraten übereinstimmen. Die Untersuchungen in Weibersbrunn machen deutlich, dass auch an landwirtschaftsfernen Standorten PSM in Pflanzen angereichert werden, wenn auch in sehr geringen Mengen.

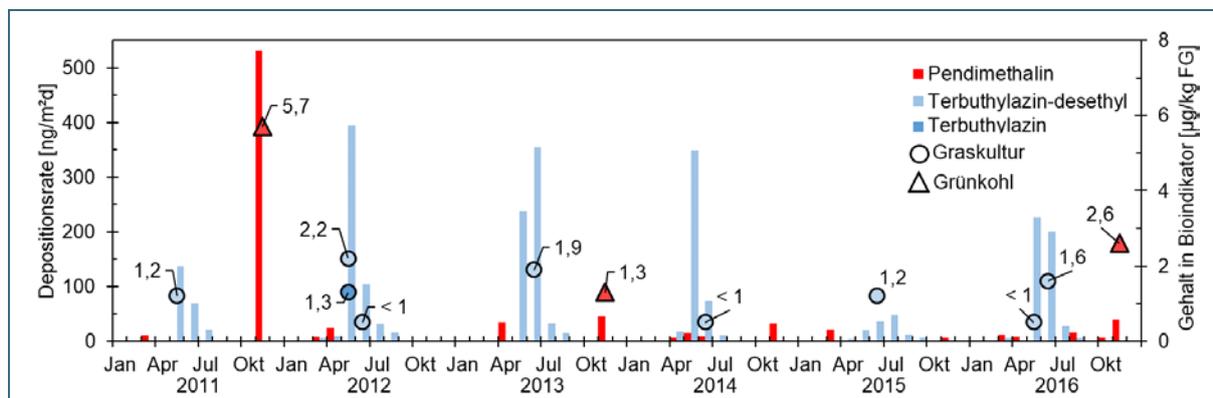


Abb. 77: Depositionsraten (Säulen) und Gehalte in Bioindikatorpflanzen (Kreise und Dreiecke) von Pendimethalin und Terbuthylazin-desethyl am Standort Weibersbrunn zwischen 2011 und 2016.

Weitere Standorte

Zur weiteren Überprüfung der Anreicherung von PSM in Pflanzen wurden auch von anderen DBS Rückstellproben aus dem Jahr 2016 analysiert (jeweils Graskulturen von Mai und Grünkohlproben von Oktober/November). Die zusätzlichen Standorte waren: Grassau (Umfeld: Grünland, Wald, Moor und wenig Ackerland), Bidingen (Umfeld: Grünland, Wald und wenig Ackerland) und Kulmbach (Umfeld: Ackerland, Grünland und Wald). Die Analysenergebnisse aller aus dem Jahr 2016 untersuchten Pro-

In den vier untersuchten Kohlproben (für Bidingen stand keine Grünkohl-Rückstellprobe zur Verfügung) wurde nur an zwei Standorten Pendimethalin nachgewiesen: in Eining und Weibersbrunn. Dieses Ergebnis ist vor allem für den Standort Kulmbach erstaunlich, da dort im November 2016 relativ hohe Pendimethalin-Depositionen gemessen wurden und eine Anreicherung im Kohl wahrscheinlich war. Für eine gesicherte Aussage zur Anreicherung von Pendimethalin an den drei Standorten Grasso, Bidingen und Kulmbach müssten zukünftig weitere Proben untersucht werden.

4.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Verschiedene Pflanzenschutzmittel (PSM) werden auch abseits ihrer Anwendungsflächen regelmäßig in der Deposition nachgewiesen. Ziel der hier dargestellten Untersuchungen war es zu prüfen, inwieweit die PSM-Anwendungen auch in Bioindikatoren nachzuweisen sind. Dabei lag der Fokus auf dem Vergleich von zwei Standorten mit verschiedenen Landnutzungstypen in ihrem Umfeld:

- (1) Eining (landwirtschaftsnah), in ackerbaulich intensiv genutzter Umgebung und
- (2) Weibersbrunn (landwirtschaftsfern), in einem großflächigen Forstgebiet gelegen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass einige PSM regelmäßig und flächendeckend über die Luft in die Umwelt eingetragen werden und sich auch in Pflanzen anreichern. Finden sich im Niederschlag eine Vielzahl verschiedener PSM-Wirkstoffe, so konnten in den Bioindikatorpflanzen hingegen nur Pendimethalin, Terbutylazin und dessen Metabolit Terbutylazin-desethyl nachgewiesen werden. Dabei werden aber nicht überall vergleichbare Mengen eingetragen, in landwirtschaftsnahen Gebieten ist die Belastung erwartungsgemäß wesentlich höher als in landwirtschaftsfernen Gebieten. Hauptquelle für diese ubiquitären PSM-Einträge sind die am nächsten gelegenen Anwendungsgebiete. Der besonders weitreichende Ferntransport (> 100 km) spielt für die mengenmäßig in Bayern eingetragenen PSM eher eine untergeordnete Rolle. Zeitliche Trends in den Depositionsraten der Herbizide Pendimethalin, Prosulfocarb und Terbutylazin zwischen 2011 und 2017 waren im Rahmen dieses Projekts nicht zu erkennen.

Die Anwendungen von PSM auf nahe gelegenen Ackerflächen am landwirtschaftsnahen Standort Eining spiegeln sich zeitlich unmittelbar in den Depositionsraten. Die langjährigen Mittel der Depositionsraten von Prosulfocarb und Terbutylazin von mehr als 100 beziehungsweise 200 ng/m²d am Standort Eining führten dort regelmäßig zu Konzentrationen von mehreren hundert ng/L pro Einzelsubstanz im Regenwasser. Am landwirtschaftsfernen Standort Weibersbrunn lagen die Depositionsraten für Terbutylazin und Prosulfocarb im langjährigen Mittel deutlich unter 50 ng/m²d. Die Fundhäufigkeit der PSM im Niederschlag war landwirtschaftsnah und landwirtschaftsfern jedoch vergleichbar. In Eining konnte Prosulfocarb in 86 % und in Weibersbrunn in gut 71 % aller Depositionsproben nachgewiesen werden.

Auch in Pflanzen abseits der Anwendungsflächen können also die Anwendungen von PSM nachgewiesen werden. Mit 250 µg/kg FG Pendimethalin in standardisierten Grünkohlpflanzen wurden 50 % des zulässigen EU-Höchstgehalts für Blattkohle als pflanzliches Nahrungsmittel erreicht. Das PSM wurde in diesem Fall etwa 35 m entfernt ausgebracht. Auch bei größeren Distanzen (150 beziehungsweise 250 m) wurde Pendimethalin im Grünkohl gefunden (82 µg/kg FG). In Graskulturen im Mai konnte Terbutylazin mit bis zu 12 µg/kg FG nachgewiesen werden. Auch für diese Anreicherungen wurden die lokalen Anwendungen von Terbutylazin als Ursache identifiziert. Besonders häufig wurde Terbutylazin-desethyl in Graskulturen vom Mai und Juni nachgewiesen. An anderen Standorten bestätigte sich das Bild welches bereits in Eining und Weibersbrunn beobachtet wurde: Terbutylazin und sein Metabolit fanden sich im Frühjahr in den Pflanzen und Pendimethalin reichte sich im Oktober/November an.

Landwirtschaftsfern waren die untersuchten PSM-Gehalte in den Pflanzen 10- bis 100-fach niedriger als am landwirtschaftsnahen Standort.

Sowohl Grünkohl als auch Graskulturen sind als Bioindikatoren für die Untersuchung der PSM-Anreicherung in Pflanzen tauglich. Welche der beiden Pflanzenarten sich besser eignet, hängt von der Expositionszeit ab: Graskulturen von Mai bis September und Grünkohl von September bis November. Zum Nachweis von PSM-Anwendungen im zeitigen Frühjahr (März und April) wird momentan getestet, ob Mangold als Bioindikator geeignet ist.

5 Literatur

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2006): Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. – Augsburg

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2015): Untersuchung der räumlichen Verteilung der NO_x-Belastung im Umfeld von vorhandenen, hochbelasteten Luftmessstationen. – Augsburg

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2016): 35 Jahre Moosmonitoring von Metallen in Bayern – Zeitliche und räumliche Analysen. – Augsburg.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2017): Zeitreihen charakteristischer Elemente aus dem Bremsabrieb von Kraftfahrzeugen. –

https://www.lfu.bayern.de/luft/schadstoffe_luft/schwermetalle/ergebnisse/doc/bremsabrieb_kfz.pdf

(Abruf am 05. Februar 2019).

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2018a): Langzeitverläufe der Schadstoffbelastung an den bayerischen LÜB-Messstationen - Stickstoffdioxid (NO₂). – Augsburg.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2018b): UmweltWissen – Schadstoffe: Ammoniak und Ammonium. – Augsburg.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2018c): Entwicklung der PSM-Belastung in bayerischen Gewässern – Bilanz nach 30 Jahren PSM-Monitoring. – Augsburg.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2018d): Dioxine, Furane und PCB: Dauerhaft stabil - nicht immer von Vorteil - 20 Jahre Biomonitoring in Bayern. – Augsburg.

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT [Hrsg.] (2019): Ammoniak-Immissionsmessungen. –

https://www.lfu.bayern.de/luft/schadstoffe_luft/eutrophierung_versauerung/ergebnisse/index.htm (Abruf am 17. April 2019).

BEKETOV, M. A., KEFFORD, B. J., SCHÄFER, R. B., & LIESS, M. (2013): Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. – Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(27), 11039-11043.

BIOLAND – BUNDESVERBAND [Hrsg.] (2019): Pestizide: Vom Winde verweht, Bioland fordert Schutz der Bauern und Bürger vor Abdrift. – <https://www.bioland.de/presse/presse-detail/article/pestizide-vom-winde-verweht.html> (Abruf am 10.05.2019).

BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT BERLIN-DAHLEM [Hrsg.] (1995): Untersuchungen zur Abdrift von Pflanzenschutzmitteln – Ergebnisse eines bundesweiten Versuchsprogramms. – Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem; H. 304.

BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT [Hrsg.] (2016): Neue Anwendungsbestimmungen für Pflanzenschutzmittel mit den Wirkstoffen Pendimethalin und Prosulfocarb. - https://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/06_Fachmeldungen/2016/2016_03_10_Anwendungsbestimmungen_Pendimethalin_Prosulfocarb.html (Abruf am 08. Mai 2019).

CESSNA, A. J., WOLF, T. M., STEPHENSON, G. R., BROWN, R. B. (2005): Pesticide movement to field margins: Routes, impacts and mitigation. S. 69-112 in A. G. Thomas, ed. Field Boundary Habitats: Implications for Weed, Insect and Disease Management. Topics in Canadian Weed Science, Volume 1.

Sainte-Anne-de Bellevue, Québec: Canadian Weed Science Society – Société canadienne de malherbologie.

CONVENTION ON LONG-RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION [Hrsg.] (2017): Mapping Critical Levels G. R. for Vegetation, Chapter III of Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends.

COUNCELL, T. B., DUCKENFIELD, K. U., LANDA, E. R., & CALLENDER, E. (2004): Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. – *Environmental science & technology*, 38(15), 4206-4214.

DÉSERT, M., RAVIER, S., GILLE, G., QUINAPALLO, A., ARMENGAUD, A., POCHE, G., ... & QUIVET, E. (2018): Spatial and temporal distribution of current-use pesticides in ambient air of Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region and Corsica, France. – *Atmospheric environment*, 192, 241-256.

DESNEUX, N., DECOURTYE, A., & DELPUECH, J.-M. (2007): The Sublethal Effects of Pesticides on Beneficial Arthropods. *Annu. Rev. Entomol.* 2007. 52:81–106.

DEUTSCHER WETTERDIENST [Hrsg.] (2015): Charakteristische Jahrgänge von Luftschadstoffen. - <https://www.dwd.de/DE/leistungen/gutachtenluftqualitaet/jahresgang.html> (Abruf am 16. April 2019).

DETZEL, A., PATYK, A., FEHRENBACH, H., FRANKE, B., GIEGRICH, J., LELL, M., & VOGT, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. – FuE-Vorhaben 360 12 008, im Auftrag des Umweltbundesamtes. UBA-Texte 74/98. Berlin.

DIEFENBACHER, P. S., GERECKE, A. C., BOGDAL, C., & HUNGERBÜHLER, K. (2015): Spatial Distribution of Atmospheric PCBs in Zurich, Switzerland: Do Joint Sealants Still Matter? – *Environmental science & technology*, 50(1), 232-239.

DIN EN 15841(2010): Luftbeschaffenheit – Messverfahren zur Bestimmung von Arsen, Cadmium, Blei und Nickel in atmosphärischer Deposition. – Beuth-Verlag.

DIN EN 16339 (2013): Außenluft - Bestimmung der Konzentration von Stickstoffdioxid mittels Passivsammler. – Beuth-Verlag.

DUFFUS, J. H. (2002): Heavy metals—a meaningless term. – *Pure Appl. Chem*, 74(5), 793-807.

FRAMPTON, G. K., & DORNE, J. L. C. M. (2007): The effects on terrestrial invertebrates of reducing pesticide inputs in arable crop edges: a meta-analysis. – *Journal of Applied Ecology* (2007) 44, 362-373.

GONSER, S., KÖHLER, J., WEBER, R., HEROLD, C., HAAG, R., KÖRNER, W. & PEICHL, L. (2017): Biomonitoring von PCB und PCDD/F in Bayern: Ergebnisse aus 18 Jahren Dauerbeobachtung. – *Mitt. Umweltchem. Ökotox. der GDCh*. 23. Jahrg. 2017/Nr2.

GRIGORATOS, T., & MARTINI, G. (2015): Brake wear particle emissions: a review. – *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 2491-2504.

HOFMANN, F., SCHLECHTRIEMEN, U., KRUSE-PLAß, M., WOSNIOK, W. (2019): Biomonitoring der Pestizid-Belastung der Luft mittels Luftgüte-Rindenmonitoring und Multi-Analytik auf >500 Wirkstoffe inklusive Glyphosat 2014-2018. – TIEM Integrierte Umweltüberwachung GbR. <http://enkeltauglich.bio/wp-content/uploads/2019/02/Bericht-H18-Rinde-20190210-1518-1.pdf>

HOMBRECHER, K., KOSTKA-RICK, R., KRAPP, M.; ÖHLINGER, R. (2018): Metallgehalte in Graskulturen in verschiedenen Regionen Deutschlands und Österreichs – Ermittlung von robusten Hintergrundwerten als Beurteilungsgrundlage (Teil 1: Methodik). – Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft - Ausgabe 4/2018.

HOMBRECHER, K., KOSTKA-RICK, R., KRAPP, M.; ÖHLINGER, R. (2019): Metallgehalte in Graskulturen in verschiedenen Regionen Deutschlands und Österreichs – Ermittlung von robusten Hintergrundwerten als Beurteilungsgrundlage (Teil 2: Ergebnisse). – Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft - Ausgabe 4/2019.

KREDEL, P. (2011): Herstellung und Verwendung von PCB in der chemischen Industrie. – Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 71(1), 7.

LÄNDERAUSSCHUSSES FÜR IMMISSIONSSCHUTZ (2004): Bewertung von Schadstoffen, für die keine Immissionswerte festgelegt sind - Orientierungswerte für die Sonderfallprüfung und für die Anlagenüberwachung sowie Zielwerte für die langfristige Luftreinhalteplanung unter besonderer Berücksichtigung der Beurteilung krebserzeugender Luftschadstoffe. – Bericht der 108. Sitzung vom 21. bis 22. September 2004 in Leipzig.

LEWIS, K.A., TZILIVAKIS, J., WARNER, D. AND GREEN, A. (2016): An international database for pesticide risk assessments and management. – Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 22(4), 1050-1064.

LIM, M. C., AYOKO, G. A., MORAWSKA, L., RISTOVSKI, Z. D., JAYARATNE, E. R., & KOKOT, S. (2006): A comparative study of the elemental composition of the exhaust emissions of cars powered by liquefied petroleum gas and unleaded petrol. – Atmospheric Environment, 40(17), 3111-3122.

MAI, C. (2012): Atmospheric deposition of organic contaminants into the North Sea and the western Baltic Sea. – Ph.D. Thesis, University of Hamburg.

MINISTERIUM FÜR LÄNDLICHE ENTWICKLUNG, UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT DES LANDES BRANDENBURG [Hrsg.] (2015): Durchführung einer Bioindikation auf Pflanzenschutzmittelrückstände mittels Luftgüte-Rindenmonitoring, Passivsammlern und Vegetationsproben. – Potsdam.

MOLDOVAN, M., GOMEZ, M. M., & PALACIOS, M. A. (1999): Determination of platinum, rhodium and palladium in exhaust fumes. – Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14(8), 1163-1169.

NOWAK, D. J., CRANE, D. E., & STEVENS, J. C. (2006): Air pollution removal by urban trees and shrubs in the United States. Urban forestry & urban greening, 4(3-4), 115-123.

PALACIOS, M. A., GOMEZ, M. M., MOLDOVAN, M., MORRISON, G., RAUCH, S., MCLEOD, C., ... & ALIMONTI, A. (2000): Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. – Science of the Total Environment, 257(1), 1-15.

SOCORRO, J., DURAND, A., TEMIME-ROUSSEL, B., GLIGOROVSKI, S., WORTHAM, H., & QUIVET, E. (2016): The persistence of pesticides in atmospheric particulate phase: An emerging air quality issue. – Scientific reports, 6, 33456.

TAKASUGA, T., SENTHILKUMAR, K., MATSUMURA, T., SHIOZAKI, K., & SAKAI, S. I. (2006): Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography–high resolution mass spectrometry. – Chemosphere, 62(3), 469-484.

- TEMPL, M., HRON, K., & FILZMOSE, P. (2011): robCompositions: an R-package for robust statistical analysis of compositional data. – Compositional Data Analysis: Theory and Applications.
- THORPE, A., & HARRISON, R. M. (2008): Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. – Science of the total environment, 400(1-3), 270-282.
- ULRICH, A., WICHSER, A., HESS, A., HEEB, N., EMMENEGGER, L., CZERWINSKI, J., ... & MAYER, A. (2012): Particle and metal emissions of diesel and gasoline engines are particle filters appropriate measures. – In Proceedings of the 16th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles.
- UMWELTBUNDESAMT [Hrsg.] (2018 a): Schwermetall-Emissionen. – <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/schwermetall-emissionen> (Abruf am 1. Februar 2019).
- UMWELTBUNDESAMT [Hrsg.] (2018 b): Stickstoffoxid-Emissionen. – <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/stickstoffoxid-emissionen> (Abruf am 5. Februar 2019).
- UMWELTBUNDESAMT [Hrsg.] (2018 c): Dioxine und Polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt. – <https://www.umweltbundesamt.de/daten/chemikalien/dioxine-polychlorierte-biphenyle-pcb-in-der-umwelt> (Abruf am 12. Juni 2019).
- U.S. EPA. [Hrsg.] (1998): Method 7473 (SW-846): Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. – Revision 0. – Washington, DC.
- UMWELTINSTITUT MÜNCHEN E.V. [Hrsg.] (2019): Vom Winde verweht, Messung von Pestiziden in der Luft im Vinschgau 2018. – München.
- VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L. S., DENISON, M., DE VITO, M., FARLAND, W., FEELEY, M., ... & ROSE, M. (2006): The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. – Toxicological sciences, 93(2), 223-241.
- VAN DEN BRINK, P. J., VAN DONK, E., GYLSTRA, R., CRUM, S. J., & BROCK, T. C. (1995): Effects of chronic low concentrations of the pesticides chlorpyrifos and atrazine in indoor freshwater microcosms. – Chemosphere, 31(5), 3181-3200.
- VDI 3786 Blatt 2 (2000): Umweltmeteorologie - Meteorologische Messungen für Fragen der Luftreinhaltung - Wind. – Beuth-Verlag.
- VDI 3869 Blatt 4 (2012): Messen von Ammoniak in der Außenluft - Probenahme mit Passivsammlern - Fotometrische oder ionenchromatografische Analyse. – Beuth-Verlag.
- VDI 3957 BLATT 2 (2016): Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Biomonitoring) – Verfahren der standardisierten Graskultur. – Beuth-Verlag
- VDI 3957 Blatt 3 (2008): Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) – Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl. – Beuth-Verlag.
- VDI 4320 Blatt 2 (2012): Messungen atmosphärischer Depositionen-Bestimmung des Staubbiederschlags nach der Bergerhoff-Methode. – Beuth-Verlag.

VISSER, J. (1995): Particle adhesion and removal: a review. – *Particulate Science and Technology*, 13:3-4, 169-196.

WEBER, R. & HEROLD, C. (2015): Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung; Anhang 1: PCB im Bausektor und daraus freigesetzte Emissionen - eine Bestandsaufnahme und Neubewertung. UFOPLAN 371265407/01. Im Auftrag des Umweltbundesamtes. Berlin.

WEDEPOHL, K. H. (1995): The composition of the continental crust. – *Geochimica et cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232.

WOLTERS, A., LINNEMANN, V., HERBST, M., KLEIN, M., SCHÄFFER, A., & VEREECKEN, H. (2003): Pesticide Volatilization from Soil. – *Journal of environmental quality*, 32(4), 1183-1193.

ZIVAN, O., BOHBOT-RAVIV, Y., & DUBOWSKI, Y. (2017): Primary and secondary pesticide drift profiles from a peach orchard. – *Chemosphere*, 177, 303-310.

Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes

GONSER, S. (2016): Biomonitoring von Dioxinen/Furanen und PCB: Ergebnisse aus 20 Jahren Dauerbeobachtung. – Vortrag bei POP-Workshop des Umweltbundesamtes.

GONSER, S. & KÖHLER, J. (2017): 20 Jahre Biomonitoring von langlebigen organischen Schadstoffen. Erschienen in Berichte und Ereignisse 2015/2016 - Wasser, Boden, Luft, Natur. Bayerisches Landesamt für Umwelt. – Augsburg.

GONSER, S., KÖHLER, J., WEBER, R., HEROLD, C., HAAG, R., KÖRNER, W. & PEICHL, L. (2017): Biomonitoring von PCB und PCDD/F in Bayern: Ergebnisse aus 18 Jahren Dauerbeobachtung. – Mitt. Umweltchem. Ökotox. der GDCH. 23. Jahrg. 2017/Nr2.

HANGEN, E., GONSER, S., & KÖHLER, J. (2018): Signatures of chlorinated dioxins and furans along the exposure path—The relation between vegetation and soil. *Science of the Total Environment*, 631, 822-828.

WEBER, R., GONSER, S., KÖHLER, J., KÖRNER, W., HEROLD, C., HAAG, R., KRAPP, M. & PEICHL, L. (2018): Biomonitoring of polychlorinated biphenyls in Bavaria/Germany—long-term observations and standardization. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17), 16344-16354.

GONSER, S. (2018): Immissionen von PCB im ländlichen Hintergrund und bei quellenspezifischer Belastung. – Vortrag bei Tagung: Umwelt 2018.

GONSER, S. & KÖHLER, J. (2019): So weit Metalle fliegen. Erschienen in Berichte und Ereignisse 2017/2018 - Wasser, Boden, Luft, Natur. Bayerisches Landesamt für Umwelt. – Augsburg.

6 Anhang



Abb. 79: Witterung für Ansbach 2016 und 2017 (Messstandort der LfL in Triesdorf)



Abb. 80: Witterung für Memmelsdorf 2016 und 2017 (Messstandort der LfL in Wiesengeich)

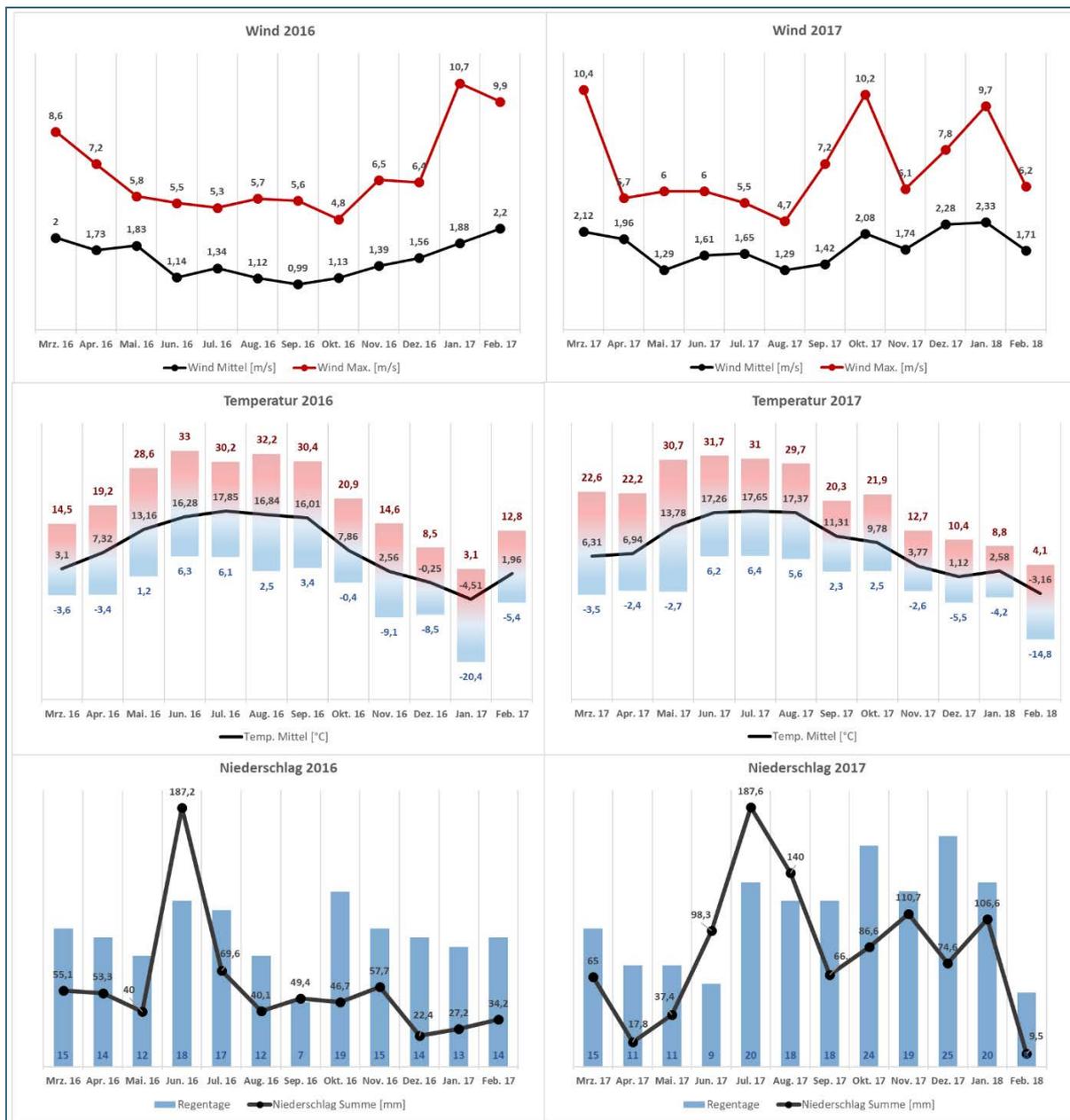


Abb. 81: Witterung für Kulmbach 2016 und 2017 (Messstandort der LfL in Poppenholz)

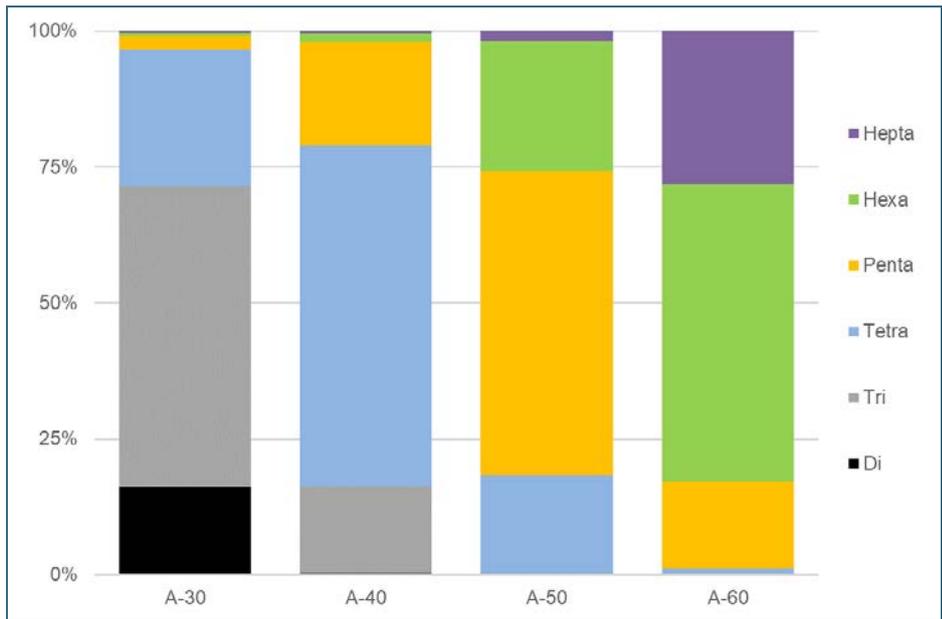


Abb. 82: Anteil der PCB-Chlorierungsgrade der in Deutschland produzierten technischen PCB-Gemische Clophen A-30 bis Clophen A-60. Aus TAKASUGA et al. 2006.

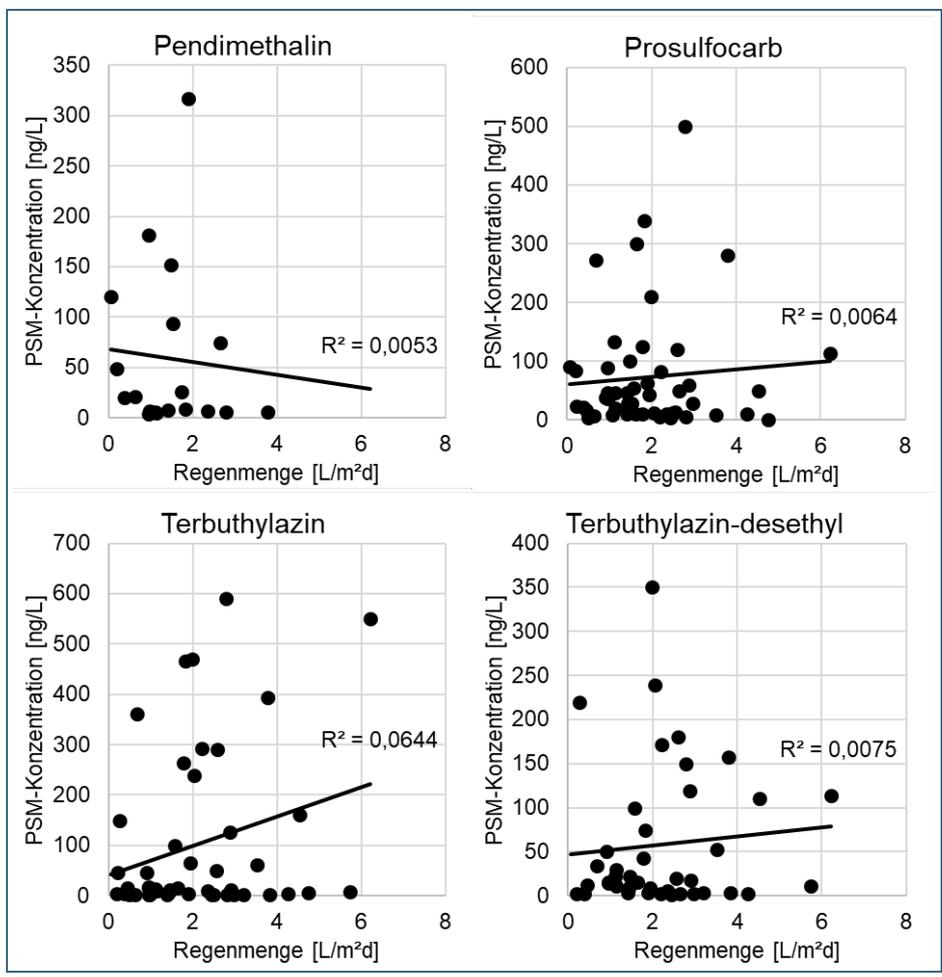


Abb. 83: Korrelationen zwischen PSM-Konzentrationen im Regenwasser und Regenmengen am Standort Eining. Zeitraum 2011 bis 2017.

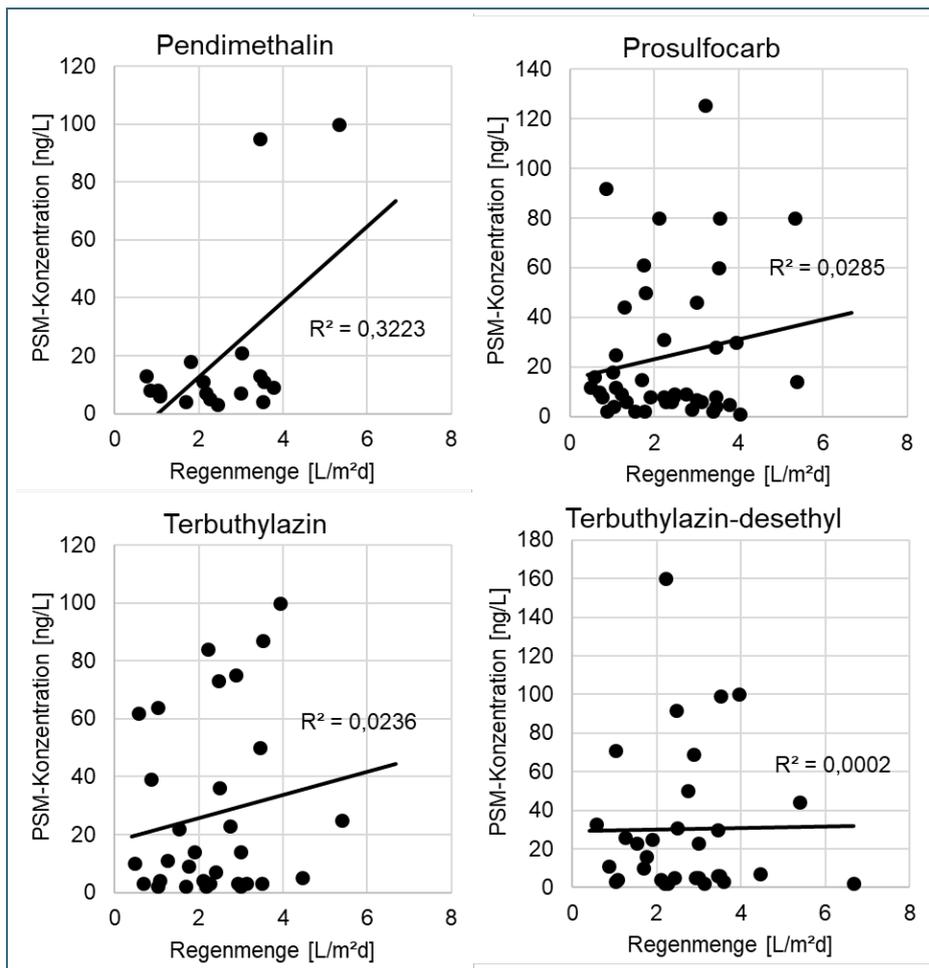


Abb. 84: Korrelationen zwischen PSM-Konzentrationen im Regenwasser und Regenmengen am Standort Weibersbrunn. Zeitraum 2011 bis 2017.

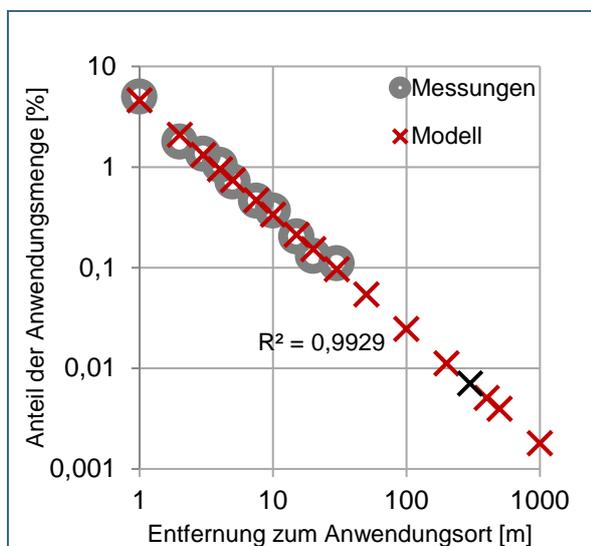


Abb. 85: Ergebnisse und Extrapolation der Abdriftmessungen der BIOLOGISCHEN BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT BERLIN-DAHLEM (1995). Ab einer Entfernung von 300 m (schwarzes Kreuz) zum Anwendungsort wird < 0,01 % der PSM-Anwendungsmenge eingetragen. Zu beachten sind die logarithmisch skalierten Achsen.

